

Совместное решение уравнений (IX) – (XI) дает

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(1+C_{21}) \{(r_1S+1)[S+r_2+C_{21}S-\alpha(C_{22}+C_{23}S_1)]+r_1S(C_{22}+C_{23}S_1)\}}{(S+r_2)[S+r_2+C_{21}S-\alpha(C_{22}+C_{23}S_1)]+(C_{22}+C_{23}S_1)[(C_{22}+C_{23}S_1)\alpha-r_2]}$$

Из уравнений (XIII) и (XIV) следует, что если $S \rightarrow 0$, то $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 0$,

т. е. наличие реакции замещения не может уменьшить предельное содержание мономера M_2 в сополимере. Из данных рис. 2 следует, что при протекании реакции замещения сильно уменьшается количество мономера M_2 в сополимере, а его максимальное содержание остается прежним. В исследуемом интервале составов исходных смесей ($0,1 < [M_2] < 0,9$) это влияние очень сильно и аналогично влиянию обратимости реакции роста цепи данного мономера, поэтому может быть причиной практического неприсоединения к собственному иону. Для доказательства того, что неприсоединение мономера M_2 к своему активному центру обусловлено реакцией замещения, необходимо исследовать составы исходных смесей с очень большим содержанием M_2 ($[M_2] \geq 0,9$ мол. доли).

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
10 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, Высокомолек. соед., A13, 1755, 1971.
2. А. А. Дургарян, Арм. химич. ж., 23, 490, 1970.
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. химич. ж., 31, 381, 1978.

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ГЕКСЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Сейдов Н. М., Алигулиев Р. М., Гусейнов Ф. О.,
Ибрагимов Х. Д., Ованесова Г. С., Талыбова Т. Н.

Ранее было показано [1–4], что введение в состав этилен-пропиленового каучука небольшого количества α -олефина (бутен-1, гексен-1) приводит к ускорению процесса вулканизации и улучшению его физико-механических свойств. Указанный факт, в основном, связан с изменением микроструктуры макропропиленов, в результате чего облегчается отрыв подвижного атома водорода, участвующего в реакции вулканизации [4–6].

Для выяснения причины быстрой вулканизуемости этилен-пропилен-гексеновых сополимеров (СЭПГ) исследована кинетика вулканизации эластомеров методом ДТА.

Исследования образцов резиновых смесей СЭПГ методом ДТА проводили на дериватографе «МОМ-ОД-102». Навеска испытуемых образцов составляла 100 мг, чувствительность термогравиметрической шкалы (ТГ) равнялась 100, чувствительность гальванометров ДТА и ТГА – 1/10 и 1/15 соответственно.

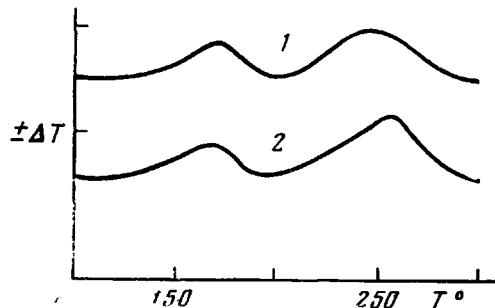
Резиновые смеси готовили по общепринятой рецептуре для этилен-пропиленового каучука [7]. Методика получения СЭПГ описана в работе [3]. Скорость подъема температуры 5 град/мин.

Этилен-пропиленовый и этилен-пропилен-гексеновый сополимеры с мольным соотношением мономерных звеньев 52 : 48 : 0 и 50 : 45,3 : 4,7 соответственно полно-

стью растворимы в *n*-гептане (100%), имеют вязкость по Муни 70 и температуру стеклования -61 и -73° .

Процесс спшивания СЭПГ и СКЭП методом ДТА изучен в присутствии перекиси дикумила (ПК), а также при сочетании ее с серой, окисью цинка, сажей и антиоксидантом НГ-2246.

Как видно из рисунка, на кривой ДТА СЭПГ имеются два экзотермических пика. Первый проявляется в области 170° и ему соответствует $0,5\%$ -ное увеличение веса на кривой ТГА. Значение температурного гра-



Кривые ДТА систем каучук+ПК+серап+
+ZnO+сажа: 1 – СЭПГ, 2 – СКЭП

дienta, соответствующее данному экзотермическому эффекту и подсчитанное по методике работы [8], равнялось $T_a = 3,3^\circ$. Наличие этого эффекта обусловлено образованием перекисных соединений. При нагревании в атмосфере N_2 на кривой ДТА этот эффект отсутствует.

Таблица 1
Сравнительная оценка вулканизации СКЭП и СЭПГ методом ДТА

Состав вулканизуемой смеси	Время, мин		Температурный интервал вулканизации, $^\circ$ С	$\Delta T^*_{\text{в}}$, $^\circ$ С	$\Delta T_{\text{в}}/\tau^{**}$ град/мин
	до начала вулканизации	вулканизации в печи дериваторграфа			
СЭПГ + ПК	36	9	42	4,08	0,45
СЭПГ + ПК + сера	37	7	36	3,84	0,54
СЭПГ + ПК + ZnO	40	9	40	2,75	0,30
СЭПГ + ПК + ZnO + сера	38	6	35	2,16	0,36
СЭПГ + ПК + сера + сажа + + ZnO	41	9	40	1,72	0,19
СЭПГ + ПК + сера + сажа + + ZnO + антиоксидант	53	3	20	1,80	0,60
СКЭП + ПК	42	11	56	1,60	0,14
СКЭП + ПК + сера	47	8	39	0,92	0,115
СКЭП + ПК + сера + ZnO	39	13	60	1,95	0,15
СКЭП + ПК + сера + сажа + + ZnO	42	11	60	2,64	0,24

* $\Delta T_{\text{в}}$ – значение температурного градиента экзотермического эффекта, соответствующего процессу вулканизации, $^\circ$ С.

** $\Delta T_{\text{в}}/\tau$ – приведенная скорость вулканизации.

Второй экзотермический эффект относится к процессу спшивания, который проявляется только при наличии вулканизующего агента. Как видно из табл. 1, максимальную интенсивность температурного градиента имеет смесь СЭПГ+ПК+серы.

Введение в смесь СЭПГ и ПК серы сокращает время вулканизации и увеличивает скорость вулканизации $\Delta T_{\text{в}}/\tau$, что обусловлено повышением стабильности перекисных радикалов и сводит к минимуму побочные реакции. Это утверждение хорошо согласуется с лит. данными [9]. Однако $\Delta T_{\text{в}}/\tau$ понижается при добавлении в смесь ZnO и сажи, что можно объяснить стабилизирующим воздействием их на процесс вулканизации [10].

Представляют интерес данные, полученные в присутствии антиоксиданта в резиновой смеси СЭПГ. Антиоксидант увеличивает индукционный период, т. е. смещает начало процесса вулканизации. Однако при этом приведенная скорость вулканизации достигает максимальной величины и составляет 0,6 град/мин. Из табл. 2 также видно, что в случае

Таблица 2
Константы скорости вулканизации СКЭП и СЭПГ
(Сополимер + ПК + сера + сажа + ZnO)

Сополимер	T°	$k, \text{с}^{-1}$	Сополимер	T°	$k, \text{с}^{-1}$
СЭПГ	210	1,94	СКЭП	218	0,85
	223	3,77		228	2,65
	239	15,70		244	5,42
	244	41,66		252	32,42

использования СКЭП процесс вулканизации начинается позже по сравнению с СЭПГ и имеет относительно низкую скорость вулканизации.

Для определения кинетических параметров вулканизации СЭПГ и СКЭП методом ДТА применены методики Киззингера [11], Борхарда и Даниэльса [12].

Таблица 3
Физико-механические показатели вулканизаторов на основе этилен – α -олефиновых сополимеров

Мольное соотношение в сополимере звеньев этилена, пропилена и гексана-1	Время вулканизации, мин	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Удлинение, %		Модуль при 300-%ном удлинении, кГ/см ²	Эластичность по отскоку, %
			относительное	остаточное		
50 : 45,3 : 4,7	3	256	460	8	106	57
	5	254	500	8	117	56
	10	212	350	4	165	54
	60	120	250	4	—	50
52,5 : 40,1 : 7,4	3	237	460	8	102	52
	5	232	465	8	123	52
	10	218	360	2	137	56
	60	100	280	2	—	52
54,6 : 36,9 : 9,1	3	218	575	12	75	52
	5	212	535	8	87	52
	10	208	440	4	100	48
	60	110	320	2	145	46
52 : 48 : 0	5	111	820	92	34	50
	30	181	530	12	84	48
	45	216	480	12	108	50
	60	236	380	4	120	52

Кинетические параметры рассчитывали из кривых ДТА, представленных на рисунке.

По методу Киззингера был рассчитан порядок реакции вулканизации, который в начальной стадии процесса равняется единице. Поскольку вулканизация подчиняется закономерностям реакции первого порядка, то для оценки кинетических параметров может быть использован метод Борхарда и Даниэльса [12]. По этому методу константа скорости реакции вулканизации может быть вычислена на основании следующего уравнения:

$$k = \frac{H}{A - a},$$

где H – высота кривой ДТА при температуре измерения, A – площадь под кривой ДТА для данной реакции, a – площадь под кривой ДТА до температуры T .

Расчетные данные приведены в табл. 2.

Исходя из данных табл. 2 была определена энергия активации процесса спшивания в аррениусовых координатах, которая составляла для СКЭП — 46,3 ккал/моль, а для СЭПГ — 36,8 ккал/моль.

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что при вулканизации СЭПГ скорость образования поперечных связей между макромолекулами более высокая по сравнению со СКЭП; это сказывается на физико-механических показателях вулканизаторов (табл. 3). Однако по данным работы [13] они успешно могут быть применены также для изотермической вулканизации эластомеров. Таким образом, проведенное исследование показало возможность успешного применения метода ДТА к исследованию реакции вулканизации этилен — α -олефиновых эластомеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
20 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сеидов, А. И. Абасов, Ф. О. Гусейнов, М. Д. Гавян, З. К. Азизов, В. А. Оганян, Авт. свид. 521287, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 26.
2. Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, Х. Д. Ибрагимов, А. И. Абасов, З. Я. Гасымова, Комплексные металлоорганические и окисные катализаторы полимеризации олефинов, сб. VI, Черноголовка, ОИХФ АН ССР, 1977, стр. 78.
3. Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, Х. Д. Ибрагимов, А. И. Абасов, М. А. Эфендиев, Высокомолек. соед., А19, 1523, 1977.
4. Ф. О. Гусейнов, Кандидатская диссертация, ИНХП АН АзербССР, 1976.
5. Н. М. Сеидов, А. И. Абасов, Ф. О. Гусейнов, М. Я. Агакишиева, В. М. Аскеров, Высокомолек. соед., Б16, 616, 1974.
6. Н. М. Сеидов, Ф. О. Гусейнов, А. И. Абасов, Х. Д. Ибрагимов, В. М. Аскеров, Высокомолек. соед., А17, 2076, 1975.
7. Вулканизация эластомеров, под ред. Глен Аллигера, «Химия», 1967.
8. Д. Г. Кнопре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
9. Wei Reter, J. Polymer Technol., 1962, N 135, 133.
10. З. Н. Тарасова, А. А. Донцов, В. А. Шершнев, И. Д. Ходжаева, Каучук и резина, 1977, № 6, 18.
11. H. E. Kissinger, Analyt. Chem., 28, 1702, 1957.
12. H. J. Borchard, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 79, 41, 1957.
13. R. Bruce Prime, Polymer Engng Sci., 13, 366, 1973.

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЗМ ПРЕКРАЩЕНИЯ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОДНООСНОВЫТАНУТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Герасимов В. И., Занегин В. Д., Иванов М. В.,
Смирнов В. Д.*

Хорошо известно, что при одноосной вытяжке и при более сложных условиях нагружения, при которых реализуется пластическая деформация полимеров, на определенных стадиях происходит ее прекращение и изменение формы образцов прекращается (далее возможно только разрушение). Обычно это наступает при довольно больших значениях деформаций, например в случае одноосной вытяжки — после формирования шейки, когда макромолекулы оказываются достаточно хорошо сориентированными вдоль направления действия силы. На деформационной кривой таким значениям растяжений соответствует некоторый рост напряжений, свидетельствующий об «ориентационном упрочнении» материала [1–6].

Предельная вытяжка зависит как от условий деформирования, так и от природы самих полимеров и может меняться в широких пределах (от сотен до тысяч процентов). В предельно вытянутых образцах, а следовательно, и максимально упрочненных, наблюдается увеличение диспер-