

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РЕЗИНЕ

Соколовский А. А., Ухова Е. М.

Исследования влияния напряжений на протекание физических и химических (связанных с термоокислительной деструкцией) релаксационных процессов в резинах широко освещены в работах [1–3]. При этом, по представлениям Тобольского, скорость обмена связей не зависит от деформации, а результаты ряда других работ [2, 4–7] свидетельствуют об активирующем влиянии статических деформаций на релаксационные процессы в наполненных резинах и на кинетику термоокислительных процессов; на кинетику распада химических связей и разрушение резин активирующее влияние оказывает растяжение резин с постоянной скоростью.

Цель настоящей работы — исследование влияния статических деформаций на кинетические параметры термораспада различных типов химических связей в резине.

В качестве объекта исследования взята модельная резина — термовулканизат наполненного 20 вес. ч. аэросила А-300 каучука СКМС-10, свойства которой приведены в работе [6].

Образцы резины в виде полосок толщиной 0,5, шириной 2 и длиной рабочего участка 10 мм помещали в рабочий объем установки масс-спектрометрического термодеформационного анализа и термовакуумировали их, как в работе [6]. Затем образцы охлаждали и растягивали при комнатной температуре со скоростью 10%/мин до задаваемой степени деформации $\epsilon = 0, 60, 100, 140, 180, 220$ и 260%. При перечисленных деформациях проводили масс-спектрометрический термический анализ в температурном диапазоне 20–300° по методике, изложенной в работах [8, 9], при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Термохимические процессы в недеформированной резине включают четыре последовательно протекающие реакции разрушения окисленных «слабых» связей в температурной области до 300° и две более высокотемпературные реакции, связанные с распадом основных С—С-связей в каучуке СКМС-10 (таблица). Каждый процесс отличается индивидуальным набором и соотношением скоростей выделяющихся продуктов, которые определяются типом деструктирующих связей, а также кинетическими константами — энергиями активации E_a предэкспоненциальными множителями A в уравнении Аррениуса и температурами максимальной скорости процессов T_{\max} .

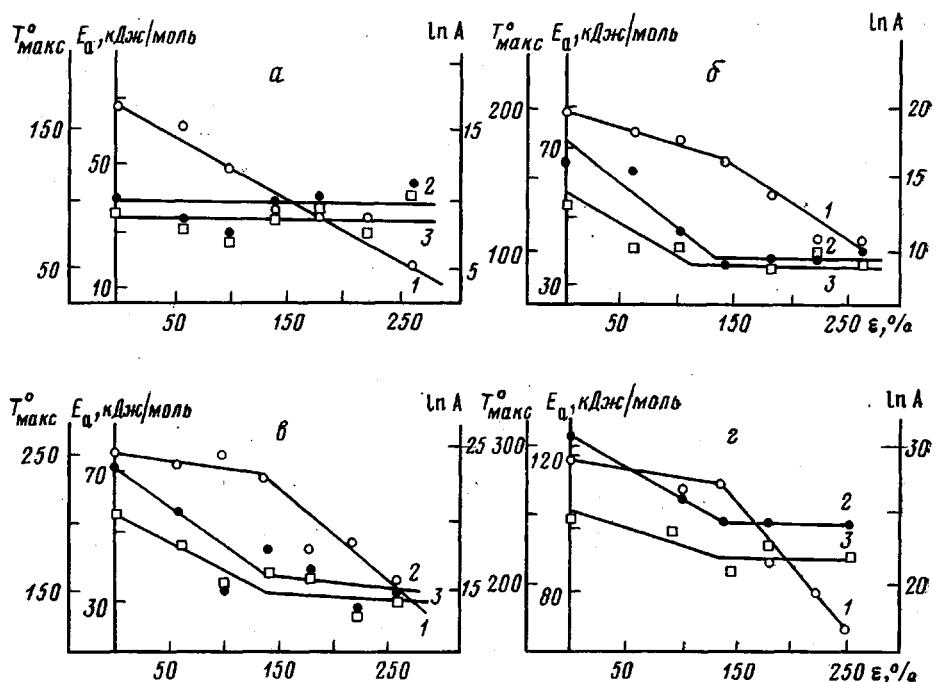
Выделение продуктов распада окисленных «слабых» связей не сопровождается существенным разрушением основной цепи каучука, так как при этом не происходит значительного увеличения интенсивности выделения таких продуктов, как C_4 (m/e 54), C_6 (m/e 78–80) и более тяжелых,

**Кинетические константы термораспада резины СКМС-10
(термовулканизат)**

T_{\max}°	E_a , кДж/моль	A , мин^{-1}
170 *	33,5–46	$2 \cdot 10^3$
190 *	62–71	$5 \cdot 10^6$
230–250 *	87,5–105	$8 \cdot 10^8$
290 *	121–130	$5 \cdot 10^{10}$
350 **	138–146	$3 \cdot 10^{11}$
410 **	188–230	$10^{12}–10^{14}$

* Максимальные температуры термораспада окисленных «слабых» связей.

** Максимальные температуры термораспада цепей.



Зависимости констант термораспада окисленных «слабых» связей в модельной резине на основе СКМС-10 от величины статической деформации: а – первый, б – второй, в – третий, г – четвертый процесс; 1 – T_{\max} , 2 – E_a , 3 – A

характерных для разрушения полибутадиена продуктов, а также молекулярных и осколочных ионов с m/e 115, 100 и 75, присутствующих в продуктах деструкции метилстирола.

В свободном и деформированных образцах модельной резины количество реакций термораспада и состав продуктов каждого процесса, определенный масс-спектрометрически, не изменяется, что свидетельствует об их идентичности.

Результаты расчетов (рисунок) показывают, что статические деформации существенно влияют на кинетические константы термораспада окисленных «слабых» связей.

На основании результатов работ [6, 8] можно полагать, что первый процесс характеризует термораспад гидроперекисных групп в резине. Эти группы, являясь боковыми по отношению к цепи каучука, очевидно, не должны испытывать при деформировании вулканизата прямого воздействия напряжений. Поэтому значения E_a и A в случае их термораспада в пределах условий эксперимента мало зависят от величины деформации. Значения T_{\max} для этой реакции линейно уменьшаются с ростом деформации.

Для остальных процессов, описывающих термораспад перекисных, простых и сложноэфирных, а также кетонных связей в цепях каучука, характерно значительное снижение E_a и A и постоянство величины T_{\max} при статических деформациях до 150 %. При увеличении статических деформаций наблюдается уменьшение T_{\max} , а значения E_a и A остаются постоянными.

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют об активирующем влиянии статических деформаций на кинетику термораспада окисленных «слабых» связей в резине. Как и в случае растяжения резины с постоянной скоростью, коэффициенты перенапряжений на отдельных типах связей нелинейно зависят от величины статических деформаций.

Снижение T_{max} можно предположительно объяснить изменением конформационной подвижности окисленных структур в данной модельной резине при степенях деформации $>150\%$ при одновременном уменьшении роста перенапряжений в них.

Основаниями для такого предположения послужили: 1) представление о взаимосвязи окисленных структур и гетерогенных морфологических образований в резинах [10]; 2) экспериментальные результаты о концентрации перенапряжений в гетерообразованиях при деформировании полимеров [11] и о разрушении микроблоков в аморфных каучуках только при деформациях $>100\%$ [10]; 3) результаты работы [12], показывающие, что изменение конформационной подвижности в аморфных каучуках приводит к изменению энтропии и внутренней энергии системы.

Подтверждение справедливости высказанного предположения требует проведения специальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
2. Баргенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
3. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957.
4. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 145.
5. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 104.
6. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурин В. А., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 143.
7. Хотимский М. Н., Соколовский А. А. Механика резины, конструирование и испытание.—Киев, 1978. (Препринт/Ин-т механики АН УССР).
8. Соколовский А. А., Борисова Н. Н., Ангерт Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1107.
9. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурин В. А., Киршенштейн Н. И. Каучук и резина, 1976, № 6, с. 36.
10. Огрель А. М., Кирюхин Н. К., Каблов В. Ф. В кн.: Тез. докл. на научн.-техн. Всес. конф. по методам расчета изделий из высокоэластичных материалов. Рига: Рижский политехн. ин-т, 1980, с. 70.
11. Пахомов Г. М., Шерматов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 132.
12. Годовский Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2359.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
14.VII.1982

УДК 541.64:547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА ЛАБИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКИСНЫХ ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ *бис - (ЭТИЛБЕНЗОЛ)МОЛИБДЕНА*

Александров Ю. А., Фомин В. М., Бордзиловский В. Я.

Ранее было показано [1], что в отсутствие кислорода *бис*-(арен)мolibден катализирует полимеризацию стирола в массе при температурах выше 90°. Полимерный продукт, полученный в этих условиях, имеет $M \sim (2,5 - 3,0) \cdot 10^5$ и может содержать до 3 вес. % молибдена.

В данной работе исследовалось влияние молекулярного кислорода на полимеризацию стирола в присутствии другого молибденорганического соединения (МОС) — *бис*-(этилбензол)молибдена.

В системе *бис*-(этилбензол)молибден — стирол в присутствии молекулярного кислорода полимеризация мономера легко протекает уже при комнатной температуре (рис. 1, кривая 2). При исходной концентрации $\text{MOS} \geq 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л процесс завершается за несколько минут с практически 100%-ной конверсией мономера и сопровождается саморазогреванием реакционной смеси. Образующийся полимер представляет собой