

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СПИВАНИЯ НА КИНЕТИКУ  
ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ  
ПЕРОКСИДНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ СКИ-3**

Пантелеева И. Л., Ильина Е. А., Кавун С. М.

Ранее было установлено [1], что влияние углеродного наполнителя на скорость деструкции  $w_d$  при инициированном дикумилпероксидом (ДКП) термоокислении пероксидных вулканизатов СКИ-3 зависит от способа введения инициатора: если инициатор введен набуханием из раствора в толуоле,  $w_d$ , измеряемая по данным химической релаксации напряжений, резко снижается и практически не зависит от концентрации ДКП; если инициатор введен путем диффузии, то  $w_d$  снижается в меньшей степени и линейно возрастает с увеличением концентрации ДКП. Скорость окисления  $W_{O_2}$  в присутствии углеродного наполнителя в обоих случаях снижалась не более чем на 20–30%.

Предполагали, что при набухании инициатор распределялся неравномерно, концентрируясь за счет адсорбционного взаимодействия у поверхности частиц наполнителя. Однако каталитическое разложение образующихся в этих зонах полимерных гидропероксидов без деструкции макромолекул мало вероятно из-за их ограниченной подвижности (полужесткий каучук [2]) и экранирования активных центров наполнителя адсорбированным каучуком. Учитывая, что, согласно работе [3], у поверхности частиц углеродного наполнителя густота сетки выше, чем в матрице, можно полагать, что причиной наблюдавшихся в работе [1] различий является неадекватное отражение деструкции в кинетике химической

**Структурные параметры сеток и изменение содержания золь-фракции  
при термоокислении вулканизатов за 40 мин**

| $1/M_C \cdot 10^{2*}$ ,<br>моль/л | $V_a^{**}$ | $s_0$ , % | $s_3$ , % |
|-----------------------------------|------------|-----------|-----------|
| 10,0                              | 0,81       | 2,00      | 13,25     |
| 12,0                              | 0,86       | 1,10      | 7,34      |
| 14,0                              | 0,90       | 0,63      | 3,65      |
| 16,1                              | 0,94       | 0,30      | 2,78      |
| 18,0                              | 0,30       | 0,21      | 1,53      |
| 20,2                              | 0,21       | 0,19      | 1,43      |
| 25,6                              | 0,19       | 0,16      | 0,45      |

\* Общее число цепей сетки.

\*\* Доля эластически активных цепей.

релаксации плотно спищих сеток. В связи с этим для выяснения специфики деструктивных процессов при старении технических резин с углеродным наполнителем представлялось необходимым исследовать влияние густоты пространственной сетки на скорость окислительной деструкции макромолекул.

Изучали кинетику инициированного ДКП термоокисления и деструкции (воздух, 393 К) ненаполненных пероксидных вулканизатов СКИ-3 с различной густотой сетки, оцениваемой методом золь-гель-анализа по величине  $M_c^{-1}$  [4]. Образцы толщиной 400–500 мкм получали вулканизацией СКИ-3 в присутствии различных количеств ДКП (технический продукт,  $T_{пл}=311$  К) при 423 К. Структурные характеристики исследуемых резин приведены в таблице. ДКП, используемый в качестве инициатора окисления, вводили в предварительно очищенные экстракцией толуолом образцы путем диффузии из раствора в ацетоне. В этих условиях концентрация введенного ДКП (~0,08 моль/л) не зависит от плотности спишивок. Расход инициатора

в окисляемых образцах определяли спектрофотометрически на приборе СФ-16 в этанольных экстрактах вулканизатов. Кинетику поглощения кислорода изучали на волюметрической установке с поглощением летучих продуктов [1]. Значения  $w_d$  оценивали независимыми методами — по данным золь-гель-анализа и методом химической релаксации напряжений.

Согласно данным, приведенным на рис. 1, скорость инициированного окисления и деструкции вулканизатов нелинейно снижается с ростом густоты пространственной сетки, причем эти зависимости коррелируют с изменением константы скорости расхода ДКП  $k_0$ .

Значения  $k_0$  в образцах с редкой сеткой ( $M_c^{-1} < 0,1$  моль/л) оказались в 2 раза более высокими, чем в жидкой фазе [5]. Подобный результат

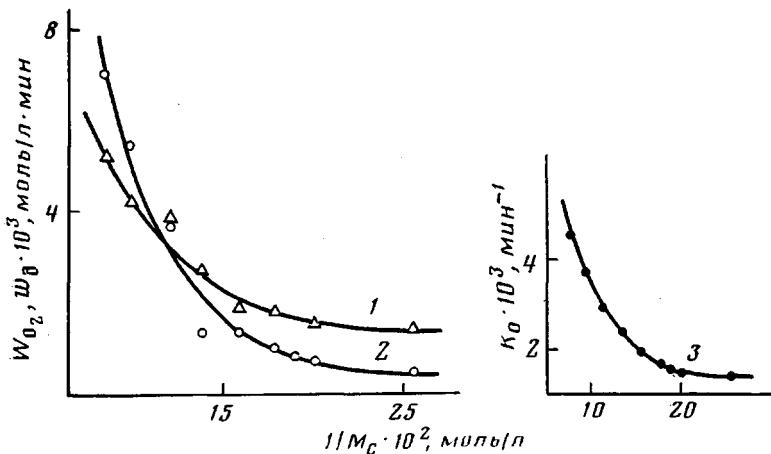


Рис. 1. Зависимости  $W_{O_2}$  (1),  $w_d$  пероксидных вулканизатов СКИ-3 (393 К, воздух) (2) и  $k_0$  (3) от  $M_c^{-1}$

был отмечен ранее в работе [6] при сравнении  $k_0$  для распада дилаурилперекиси в декане и в матрице ПП.

Можно полагать, что причиной зависимости  $k_0$  от  $M_c^{-1}$  является уменьшение молекулярной подвижности матрицы, приводящее к изменению вероятности диффузионного разделения первичной радикальной пары ( $rO^\cdot + O^\cdot r$ ). Однако, как было установлено, густота сетки практически не оказывает влияния ни на время корреляции стабильного радикала, оцениваемое по форме их спектра ЭПР [7], ни на коэффициент диффузии, рассчитанный из данных по кинетике перераспределения ДКП между образцами вулканизата. Таким образом, причины изменения скорости распада ДКП с густотой сетки остаются неясными, и их выяснение требует специального исследования. Учитывая, что эффективность инициирующего действия ДКП в СКИ (по данным о сшивании [5]) близка к единице и используя полученные значения  $k_0$ , можно рассчитать скорости инициирования  $w_i$  окисления вулканизатов с различной густотой сетки. На рис. 2 представлены зависимости  $W_{O_2}$  от  $w_i$  изменяющейся как за счет [ДКП] при  $M_c^{-1} = \text{const}$ , так и за счет  $M_c^{-1}$  при [ДКП] = const. Видно, что эти зависимости практически совпадают. Следовательно, влияние густоты сетки на  $W_{O_2}$  (рис. 1) обусловлено лишь изменением  $k_0$  и, очевидно, не связано с изменением других кинетических параметров термоокисления.

Однако значения  $w_d$ , рассчитанные по релаксации напряжений, оказались зависящими от способа изменения  $w_i$  (рис. 2). При этом параметр  $\omega = w_d/w_i$ , т. е. количество актов деструкции, приходящихся на один акт инициирования, остается постоянным только при изменении  $w_i$  за счет

варьирования концентрации ДКП. При увеличении  $M_c^{-1}$   $\omega$  снижается (рис. 3). Этот результат подтверждает предположение о том, что кинетика релаксации напряжений не отражает кинетику деструкции молекулярных цепей в области редких и плотно сплитых сеток. Как видно из рис. 2, совпадение значений  $w_d$  при различных способах изменения  $w_i$

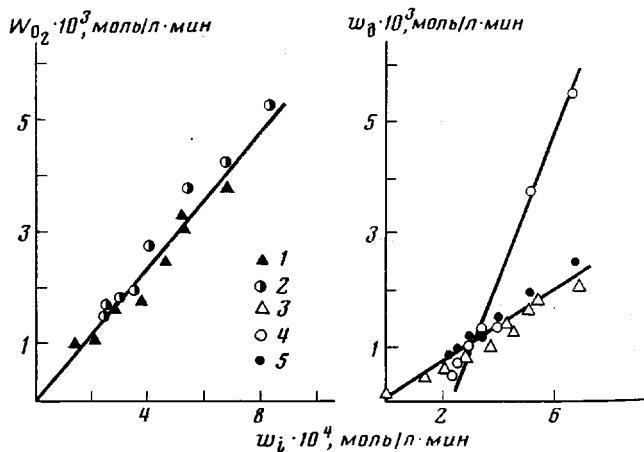


Рис. 2. Зависимости  $W_{O_2}$  (383 К, воздух) и  $w_d$  от  $w_i$ , изменяемой за счет увеличения концентрации инициатора ДКП ( $M_c^{-1}=\text{const}$ ) (1, 3) и за счет изменения густоты вулканизационной сетки  $M_c^{-1}$  ([ДКП]=const) (2, 4); 5 —  $w_d$  рассчитывали по приращению золь-фракции (уравнение (1))

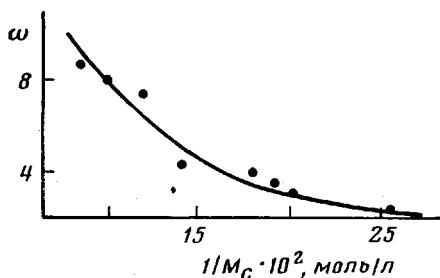


Рис. 3. Зависимость эффективности деструкции  $\omega = w_d/w_i$  пероксидных вулканизаторов СКИ-3 при инициированном термоокислении (393 К, воздух) от густоты сетки

наблюдается лишь в области средних густот сетки ( $\sim 0,15$  моль/л), близких к густоте сеток резин, используемых в технике.

Ранее для вулканизаторов с  $M_c^{-1} \approx 0,15$  моль/л было показано, что  $w_d$  может быть оценена также и методом золь-гель-анализа [1]. Согласно работе [1], количество разрывов цепей сетки  $q_\tau$  в единице объема вулканизата составит

$$q_\tau = M_{c0}^{-1} \frac{2s_0 + \sqrt{2s_0 + s_0} - \sqrt{s_0}}{1 - (2s_0 + s_0 + \sqrt{2s_0 + s_0})}, \quad (1)$$

где  $M_{c0}$  — среднечисленная исходная ММ межузловых цепей;  $s_0$  — исходное содержание золь-фракции в вулканизате;  $s_0$  — экспериментально определяемое приращение золь-фракции за время окисления  $\tau$ ; при этом  $w_d = q_\tau/\tau$ , поскольку  $q_\tau$  линейно возрастает со временем.

Зависимость рассчитанной таким образом  $w_d$  (рис. 2) от  $w_i$ , изменяющейся за счет  $M_c^{-1}$  при  $[\text{ДКП}]=\text{const}$ , хорошо совпадает с зависимостью, для которой  $w_i$  варьировали за счет концентрации ДКП при  $M_c^{-1}=\text{const}$ . Такой результат согласуется с выводом о независимости кинетических параметров реакций термоокисления (за исключением реакции иниции-

рования) от густоты сетки. Вместе с тем полученные в работе данные свидетельствуют о том, что основными причинами кажущегося торможения деструкции в наполненных вулканизатах СКИ-3 при термоокислении являются снижение константы скорости инициирования и замедление релаксации напряжений при увеличении густоты вулканизационной сетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кавун С. М., Пантелейева Н. Л., Ильина Е. А. В кн.: Междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984.
2. Kaufman S., Slichter W. P., Davis D. D. J. Polymer Sci. A, 1971, v. 9, p. 829.
3. Kraus Дж. В кн.: Усиление эластомеров/Под ред. Крауса Дж. М.: Химия, 1968, с. 136.
4. Анфимова Э. А., Шуманов Л. А., Лыкин А. С. Каучук и резина, 1978, № 8, с. 15.
5. Van der Hoff B. M. E. Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 1963, v. 2, № 4, p. 273.
6. Грива А. П., Денисова Е. Т. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 3, с. 577.
7. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 349 с.

Научно-исследовательский  
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию  
5.VIII.1985