

УДК 541.64:539.3

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ  
МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ, ПРИВЕДЕНОЙ К МОЩНОСТИ  
ПОДВОДИМОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**

Соловьев М. Е., Басаев А. Р., Королев Г. В.

Исследована скорость механодеструкции раствора *цис*-полибутадиена при высокоскоростной обработке в роторном вискозиметре типа «цилиндр в цилиндре». Скорость деструкции контролировали по расходу стабильного иминооксильного радикала. Показано наличие высокой корреляции между скоростью механодеструкции и мощностью, затрачиваемой на обработку раствора. Температурный коэффициент приведенной скорости механодеструкции отрицателен, что связывается с соответствующей зависимостью накопленной упругой деформации полимера в растворе.

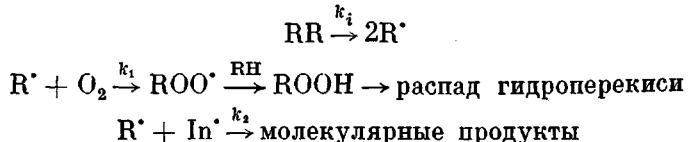
Скорость механодеструкции высокомолекулярных соединений при нестационарном нагружении обычно имеет отрицательный температурный коэффициент [1], хотя в постоянном механическом поле с повышением температуры константа скорости разрыва цепей увеличивается [2]. Обычно это явление связывают с тем, что при нестационарном нагружении повышение температуры приводит к размягчению полимера и к снижению напряжения и скорости подвода энергии при данной скорости сдвига [3].

Представляло интерес оценить влияние температуры на приведенную скорость механохимического процесса, т. е. относенную к единице скорости подвода механической энергии.

Объектом исследования служил раствор высокомолекулярного *цис*-полибутадиена в толуоле концентрации 5,4 г/л. Полимер имел следующие характеристики: вязкость по Муни 30–31,5, содержание звеньев 1,4-*цис* 93%,  $M_w = 389 \cdot 10^3$ ,  $M_n = 137 \cdot 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2,8$ , содержание низкомолекулярных фракций (<5000) 0,9%.

Исследования проводили на установке, представляющей собой аналог ротационного вискозиметра типа «цилиндр – цилиндр». Изменение интенсивности подвода механической энергии осуществляли сменой частоты вращения ротора в пределах 5000–12 000 об/мин. При этом регистрировали мощность, потребляемую на обработку. Скорость механодеструкции контролировали по скорости расходования стабильного радикала 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксида, предварительно введенного в раствор в количестве  $10^{-1}$  моль/л каучука. Концентрацию стабильного радикала в растворе определяли по интенсивности сигнала ЭПР.

Схема реакций, протекающих при механической обработке полимера в присутствии кислорода воздуха и ингибитора может быть упрощенно представлена следующим образом:



Из условия квазистационарности концентрации радикалов каучука получим

$$\frac{d[In^\bullet]}{dt} = -\frac{w_t}{1 + (k_1[O_2]/k_2[In^\bullet])}$$

Учитывая, что значение констант  $k_1$  и  $k_2$  близки, а растворимость кислорода составляет  $10^{-3}$  моль/л, при начальной концентрации стабильного радикала  $10^{-1}$  моль/л скорость его расходования с точностью до нескольких процентов будет совпадать со скоростью инициирования, т. е. скоростью механодеструкции.

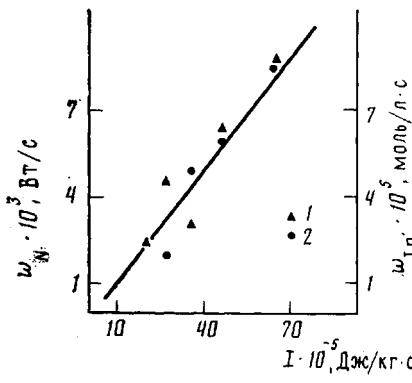


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости расходования стабильного радикала (1) и скорости снижения мощности, потребляемой на обработку раствора (2), от интенсивности подводимой механической энергии  $I$  при 293 К

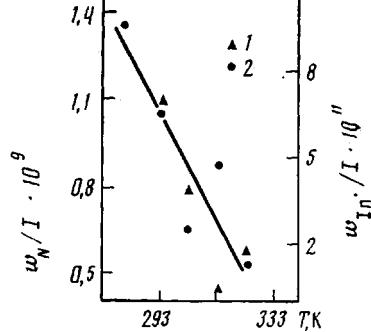


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость приведенных скоростей расходования стабильного радикала (1) и снижения мощности, потребляемой на обработку раствора (2)

В процессе механохимической обработки раствора наблюдается снижение мощности, потребляемой на обработку, вследствие изменения молекулярной массы и вязкости полимера. В связи с этим контролировали также скорость снижения мощности

$$w_N = \Delta N / \Delta t$$

с тем, чтобы оценить корреляцию данной величины со скоростью механодеструкции.

Как видно из рис. 1, с увеличением интенсивности подвода механической энергии  $I$  скорость расхода стабильного радикала и скорость снижения мощности деформации в процессе обработки возрастают. При этом между  $w_{In}$  и  $w_N$  наблюдается хорошая корреляция. Поскольку в исследованном интервале зависимости близки к линейным, можно вычислить соответствующие величины, приведенные к единице интенсивности подвода механической энергии.

На рис. 2 представлены зависимости приведенной скорости расхода стабильного радикала и скорости снижения мощности деформации от температуры. Как видно, зависимости имеют отрицательный наклон.

В работах Виноградова и Малкина [4] показано, что имеет место хорошая корреляция между высокоэластической составляющей деформации полимера и накопленной в потоке упругой энергией, с одной стороны, и ньютоновским течением, с другой. Поскольку при низких скоростях, когда доля высокоэластической составляющей мала (ニュ顿овское течение), механодеструкции не наблюдается, следует предположить, что наличие механодеструкции связано с возникновением высокоэластической составляющей деформации полимера в растворе. С увеличением интенсивности подвода механической энергии доля накопленной упругой составляющей в общей работе деформации возрастает [1]. При этом, как было показано выше, увеличивается и скорость механодеструкции.

С повышением температуры вследствие роста скорости протекания релаксационных процессов величина накопленной упругой энергии будет уменьшаться, что и приводит к снижению скорости механодеструкции. Отрицательное значение температурного коэффициента приведенной скорости механодеструкции свидетельствует о том, что с повышением температуры изменяется к.п.д. процесса, т. е. изменяется не только абсолютное значение накопленной упругой энергии, но и относительная доля в общей работе деформации раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. М., 1978. 384 с.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981. 440 с.
3. Казале А., Портег Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л., 1983. 440 с.
4. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Междунар. конф. по каучуку и резине: Препринт С16. М., 1984.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
17.III.1987

Институт химической физики  
АН СССР

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE MECHANICAL DEGRADATION RATE REDUCED TO THE POWER OF SUPPLIED MECHANICAL ENERGY

Solov'ev M. Ye., Basaev A. R., Korolev G. V.

### Summary

The rate of mechanical degradation of *cis*-polybutadiene solution in the course of high-speed treatment in the rotor viscosimeter of the «cylinder in cylinder» type has been studied. The degradation rate has been controlled from the consumption of the stable iminoxyl radical. The high correlation between the rate of mechanical degradation and the power expended on solution treatment is observed. The temperature coefficient of the reduced rate of mechanical degradation is negative because of the correspondent dependence of accumulated elastic strain of a polymer in solution.