

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ, М. Г. МАЙЗЕЛЬС и Н. Н. ЛЕЖНЕВ

**О МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КАУЧУКОВ
(ОКИСЛЕНИЕ В ПОЛЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ)**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 I 1950)

В практике применения каучуков и резин хорошо известно явление их „утомления“, т. е. ускоренного старения под влиянием многократных механических деформаций.

Работами советских и иностранных авторов (1-3) установлено, что процесс утомления значительно усиливается под влиянием кислорода. Работоспособность резин в атмосфере кислорода во много раз ниже, чем в инертной среде.

Установлено также (4), что в процессе утомления, как и при термическом окислении резин, расходуется введенный ингибитор.

Причина ускоренного старения каучуков и резин при утомлении является предметом дискуссии. До настоящего времени совершенно не было известно влияние механических напряжений, возникающих в резинах при деформациях, на развитие окислительных процессов.

Мы исследовали влияние многократных деформаций на скорость окисления вулканизатов стирол-бутадиенового каучука в различных кинетических зонах этой реакции (индукционный период, автокатализ)*. В данной работе особое внимание уделено микрокинетики (кинетики ингибированного окисления) посредством разработанного нами ингибиционного метода (5).

Сущность последнего заключается в исследовании кинетики расхода ингибитора (фенил-β-нафтиламин) при окислении каучука. Так как при термическом окислении этот процесс следует линейному закону, то наклон кинетической прямой к оси времени дает скорость реакции. Последняя близка к скорости первичного акта присоединения кислорода к каучуку, т. е. к скорости инициирования окислительных процессов w_i , если все начальные активные центры уничтожаются ингибитором**.

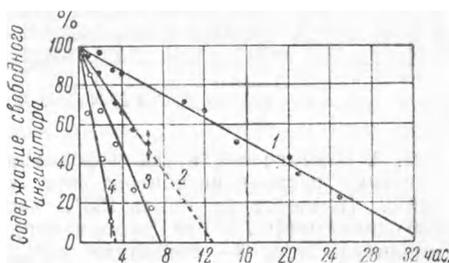


Рис. 1. Кинетика расхода ингибитора в отсутствие деформации и при утомлении (амплитуда 50%, частота 250 цикл/мин): 1 — без деформации (123°); 2 — при утомлении (123°); 3 — без деформации (143°); 4 — при утомлении (143°)

* Использовались вулканизаты следующего состава: каучук 96,6%, тетраметилтиурамдисульфид 3%, окись цинка 1%, фенил-β-нафтиламин 0,4%. Образцы подвергались многократному растяжению в специальном приборе, сконструированном нами.

** Это заключение правильно для идеального ингибитора, при котором все начальные активные центры инактивируются последним. В реальных случаях некоторая доля начальных активных центров успевает распасться, причем происходит обрыв молекулярной цепи. Вероятность подобных случаев обычно очень мала и они не имеют значения для исследования кинетики окисления. Однако для оценки эффективности различных ингибиторов указанным явлением пренебрегать нельзя, так как оно оказывает влияние на механические свойства резин.

Нами показано (рис. 1), что при утомлении вулканизатов при разных температурах расход ингибитора следует также линейному закону.

Из рис. 1 видно, что скорость расхода ингибитора (мы пользовались фенол- β -нафтиламиноном) при утомлении w_M больше, чем скорость при термическом процессе w_1 .

Поскольку эти величины соответствуют скоростям присоединения кислорода к каучуку, разность $\Delta w = w_M - w_1$ представляет собой дополнительную скорость, обусловленную приложением поля механических напряжений. Это исключительно важное явление наблюдается при различных температурах и при различных режимах деформаций. На рис. 2 и 3 представлено влияние различных амплитуд и частот деформаций на скорость расхода ингибитора. Очевидно, что чем жестче условия (т. е. чем больше амплитуды и частоты деформации), тем скорее происходит расход ингибитора, т. е. скорее совершается реакция присоединения кислорода по месту двойных связей каучука. Скорость эта линейно зависит от амплитуд и от частот деформаций (рис. 4).

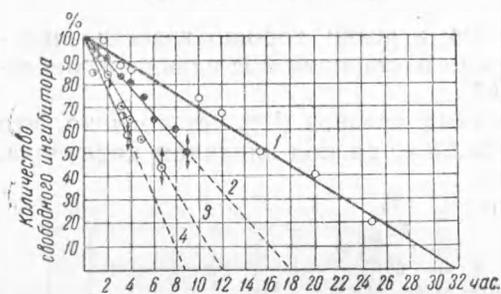


Рис. 2. Влияние амплитуды деформации на кинетику расхода ингибитора при утомлении (температура опыта 123° , частота 250 цикл/мин): 1 — без деформации; 2 — амплитуда 25%; 3 — амплитуда 50%; 4 — амплитуда 75%.

Можно считать доказанным, что наложение механических напряжений на вулканизат вызывает активацию реакции окисления и что увеличение напряжений повышает активационный эффект.

Возможность установленной нами механической активации каучуков (и вулканизатов) заложена в самой их природе. Вследствие значительной длины молекул и наличия большого набора времен релаксации на отдельные молекулы или их участки накладываются высокие напряжения. При этом весь набор времен релаксации не успевает реализоваться, если напряжения имеют переменные значения. Этот эффект особенно значителен, когда численное значение напряжений в каждом цикле проходит через нуль.

Механическое напряжение, наложенное на молекулярные цепи, направлено против валентных сил и в некоторых участках может ослабить химическую связь настолько, что превышает активационный барьер реакции (например, окисления). Возможны и механические разрывы молекул. Однако в связи с тем, что энергия активации окисления ниже энергии диссоциации углеводорода, каждая рвущаяся молекула проходит стадию активации.

В условиях многократной деформации вулканизата, согласно статистическому распределению, доля активных молекул больше доли механически рвущихся, причем характер распределения энергии зависит от режима деформаций. Нами показано, что наиболее реакционноспособными участками в молекулах различных каучуков являются места двойных связей в главной цепи. Механические напряжения передаются в основном также главным цепям. Поэтому эффект активации сказывается в первую очередь на скорости присоединения кислорода по месту этих двойных связей.

Действительно, вычислив w_1 и соответствующие константы скорости k_1 для термического окисления при разных температурах, находим

значение энергии активации термического процесса E_T , равное 21 ккал/моль*. Соответствующий расчет для процесса, активированного многократными деформациями (амплитуда 50%, частота 250 цикл/мин), дает для энергии активации E_M значение 18,1 ккал/моль. Разность $E_M - E_T$, равная в этом случае 3 ккал/моль, есть выигрыш за счет превращения механической энергии в химическую**.

Расчет можно выполнить иначе, вычислив предварительно значения скоростей, возникающих исключительно за счет механической активации Δw . Энергия активации этого процесса в условиях, принятых для предыдущего расчета, равна 16 ккал/моль.

На первый взгляд, можно было бы допустить, что основной причиной механической активации являются механические разрывы молекул. Не говоря уже о том, что эта точка зрения не согласуется с статистическими представлениями, ей противоречит полученное выше значение энергетического барьера механической активации. Действительно, если бы механическая активация вызывалась механическими разрывами, первым следствием разрывов было бы возникновение обрывков цепи — радикалов. Последние реагировали бы с кислородом, причем активационный барьер подобной реакции был бы равен 5—8 ккал/моль, чего на опыте не наблюдается.

В полном соответствии с изложенным, разрыв молекулярных цепей в отсутствие кислорода значительно затруднен и работоспособность вулканизата сильно возрастает (табл. 1).

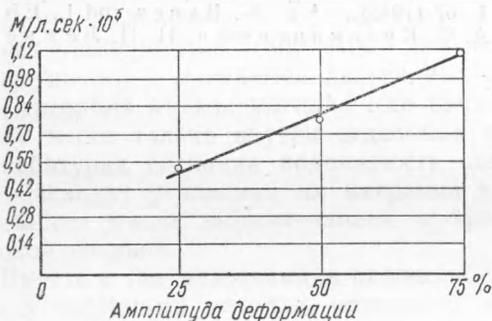


Рис. 4. Влияние амплитуды деформации на скорость инициирования окисления в процессе утомления (температура опытов 123°, частота 250 цикл/мин)

кой активации окисления каучуков имеет весьма общее значение. Механическая активация вызывает снижение работоспособности вулканизатов и имеет также место в ряде процессов резинового производства (пластикация, вулканизация).

Поскольку механическая активация вызывается ослаблением химической связи между атомами в главной цепи молекулы каучука, следует признать, что она облегчает протекание ряда реакций взаимодействия каучуков с химическими агентами. Так например, несомненно механически активирован процесс, ведущий к озонному растрескиванию напряженных резин. Эффект усиливается наложением переменного поля напряжений.

* За 1 моль стирол-бутадиенового каучука принят молекулярный вес структурной единицы, содержащей одну двойную связь, причем стирольная часть в расчет не принималась и считалась балластом. Концентрации вычислялись в М/л каучука, скорости — в М/л.сек.

** Работа производилась с тонкими пленками и нагревание их практически было исключено.

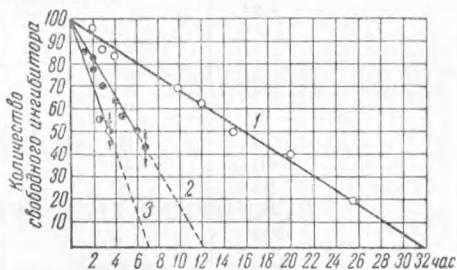


Рис. 3. Влияние частоты деформации на кинетику расхода ингибиторов при утомлении (температура опыта 123°, амплитуда 50%): 1 — без деформации; 2 — частота 250 цикл/мин; 3 — частота 500 цикл/мин

вым следствием разрывов было бы возникновение обрывков цепи — радикалов. Последние реагировали бы с кислородом, причем активационный барьер подобной реакции был бы равен 5—8 ккал/моль, чего на опыте не наблюдается.

В полном соответствии с изложенным, разрыв молекулярных цепей в отсутствие кислорода значительно затруднен и работоспособность вулканизата сильно возрастает (табл. 1).

Обнаруженный и исследованный нами факт механической активации окисления каучуков имеет весьма общее значение.

Механическая активация вызывает снижение работоспособности вулканизатов и имеет также место в ряде процессов резинового производства (пластикация, вулканизация).

Поскольку механическая активация вызывается ослаблением химической связи между атомами в главной цепи молекулы каучука, следует признать, что она облегчает протекание ряда реакций взаимодействия каучуков с химическими агентами. Так например, несомненно механически активирован процесс, ведущий к озонному растрескиванию напряженных резин. Эффект усиливается наложением переменного поля напряжений.

* За 1 моль стирол-бутадиенового каучука принят молекулярный вес структурной единицы, содержащей одну двойную связь, причем стирольная часть в расчет не принималась и считалась балластом. Концентрации вычислялись в М/л каучука, скорости — в М/л.сек.

** Работа производилась с тонкими пленками и нагревание их практически было исключено.

Таблица 1

Работоспособность вулканизатов
дивинилстирольного каучука в кис-
лороде и азоте (частота 250 цикл/мин,
амплитуда 50%)

Т-ра в °С	Число тысяч циклов до разрушения		Относит. уве- личение рабо- тоспособности n_0/n_a
	в кислороде n_a	в азоте n_0	
20	90	180	2
40	45	190	4
60	20	200	10
80	7	195	28
100	2	210	105

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Министерства химической промышленности СССР

Поступило
29 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Кошелев и Л. С. Ясенкова, Тр. Моск. ин-та тонк. хим. технол., в. 1 (1948). ² A. Neal and W. Northem, Ind. Eng. Chem., 23, 1443 (1931). ³ H. Winn and I. R. Shelton, *ibid.*, 1, 67 (1945). ⁴ F. W. Baner and L. Eby, *ibid.*, Ap. Ed., No. 9, 18, 535 (1946). ⁵ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ДАН, 69, № 4 (1949).