

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Карлин, В. Д. Лобков, Л. А. Митрофанов, Изв. АН ЛатвССР, 1968, № 1, 125.
2. Л. А. Митрофанов, А. В. Карлин, К. Д. Суглобова, Л. Я. Руженцева, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 42, 1175, 1969.
3. А. В. Карлин, Л. А. Митрофанов, Сб. Химия и практическое применение кремниоганических соединений, «Химия», 1968, стр. 146.
4. M. Wick, Kunststoffe, 50, 433, 1960.
5. Л. А. Митрофанов, Е. А. Сидорович, А. В. Карлин, А. И. Марей, Высокомолек. соед., A11, 782, 1969.
6. Н. К. Баранов, Механохимия полимеров, «Химия», 1971.
7. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., B9, 103, 1967.
8. В. А. Мальчевский, В. А. Закревский, Химия и химич. технол., 15, 276, 1972.
9. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
10. В. А. Закревский. Диссертация, 1969.
11. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805, 1959.
12. А. С. Кузьминский, Т. С. Федосеева, Я. С. Лебедев, А. Л. Бучаченко, Е. В. Журавская, Высокомолек. соед., 6, 1308, 1964.
13. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физика твердого тела, 9, 1434, 1967.
14. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Сб. Механоэмиссия и механохимия твердых тел, «Илим», Фрунзе, 1974, стр. 211.
15. J. Krogh-Moe, Acta Chem. Scand., 17, 843, 1963.
16. М. Г. Воронков, Гетеролитические реакции расщепления силоксановой связи, Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1961.
17. К. А. Ахмед-заде, В. В. Баптизманский, В. А. Закревский, С. Мисров, Э. Е. Томашевский, Высокомолек. соед. A14, 1360, 1972.
18. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Ж. структ. химии, 5, 482, 1964.
19. О. П. Чаркин, Г. В. Бобыкина, М. Е. Дяткина, Сб. Строение молекул и квантовая химия, «Наукова думка», 1970, стр. 155.

УДК 541.64:539(199+3)

РАЗРЫВЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Веттергрен, И. И. Новак, А. Чжель

Изучение атомного механизма разрушения твердых тел методами ЭПР [1], ИК-спектроскопии [2] и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей [3] позволило установить, что в основе механизма разрушения лежат элементарные акты распада химических связей под действием теплового движения в поле механических сил. Растигивающая нагрузка снижает энергетический барьер разрыва межатомных связей, т. е. активирует процесс разрушения [4]. Исследование накопления разорванных связей, определенных по числу свободных радикалов, показало, что разрывы коррелируют с числом образующихся концевых групп, а последние, в свою очередь, определяют концентрацию генерирующих под нагрузкой субмикротрещин [5]. Кинетика накопления разрывов в полимерных пленках подробно изучена авторами [6]. Во всех упомянутых работах предполагалось, что процесс разрушения идет гомогенно по объему, т. е. считалось, что образование радикалов, концевых групп и субмикротрещин происходит равномерно по всей толще образца. Однако можно ожидать, что поверхность полимера, как физическая граница твердого тела, может оказывать существенное влияние на микромеханику разрушения. Поэтому необходимо выяснить, следует ли относить известные ныне закономерности механодеструкции полимерных цепей к объему полимера или же нужно учитывать особую роль поверхности.

В настоящей работе предпринята попытка раздельного изучения механодеструкции полимерных макромолекул, находящихся на поверхности и во внутренних областях образцов. С этой целью методами ИК-спектроскопии, пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) измеряли продукты деструкции полимерных цепей, образующихся под

нагрузкой в объеме и на поверхности ориентированных пленок полиэтилена низкого давления (ПЭНД), среднего давления (ПЭСД) и изотактического полипропилена (ИПП).

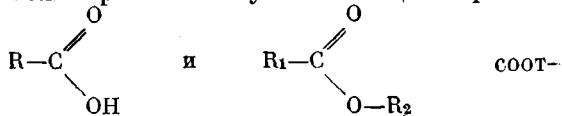
Образцы от 15 до 180 мин. выдерживали под растягивающей нагрузкой в атмосферных условиях и в вакууме 10^{-6} тор. ИК-спектры полимеров записывали на решеточном спектрофотометре DS-403 в поляризованном свете. По интенсивности полос, соответствующих колебаниям химических групп, расположенных на концах полимерных молекул, находили их концентрацию до и после нагружения. Разность давала количество образовавшихся разрывов связей. Из спектров пропускания рассчитывали концентрацию разрывов в объеме, а из спектров НПВО — на поверхности образцов. Спектры нарушенного отражения получены с помощью приставки НПВО-1; оптические постоянные из них найдены методом Крамерса — Кронига [7]; вычисления проведены на ЭВМ.

В методе НПВО свет, падающий на образец, экспоненциально затухает по мере удаления от поверхности. Эффективная глубина проникновения d_{eff} , на которой интенсивность света уменьшается в e раз, в наших опытах составляла 1,5–2,5 мкм. Поскольку спектр пропускания дает величину среднеобъемной концентрации, в которую вносят вклад и поверхностные слои, толщину пленок d выбирали такой, чтобы этим вкладом можно было пренебречь, т. е. $d_{\text{eff}} \ll d$. Конкретно, брали образцы, имеющие толщину 40–100 мкм.

На рисунке приведен дифференциальный спектр коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ для поверхности и объема пленки ИПП, выдержанной под растягивающей

нагрузкой 50 кГ/мм² в течение 1 часа. Величина $\Delta\alpha$ равна разности коэффициентов поглощения образца до и после нагружения и характеризует приращение концентрации поглощающих групп: $\Delta\alpha = \Delta\alpha/k_0$, где k_0 — мольный коэффициент погашения.

На приведенном дифференциальном спектре видно появление максимумов на частотах 1710 и 1744 см⁻¹. Согласно [8], они отвечают колебаниям атомов в кислородсодержащих группировках на концах полимерных молекул и имеющих строение

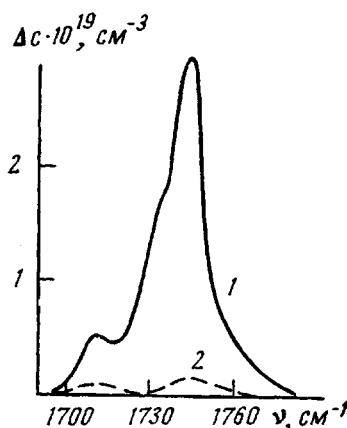


ветственно. Образование таких группировок в нашем случае обязано разрыву макромолекул под механическим напряжением [2, 9]. Сравнение величин приращений коэффициента поглощения в поверхностном слое и в объеме показывает, что приращение на поверхности приблизительно

но на порядок больше, чем во внутренних областях образца.

Подобное явление было обнаружено и на образцах ПЭНД и ПЭСД. Экспериментальные данные о концентрации вновь образовавшихся под действием нагрузки концевых группировок на поверхности и в объеме приведены в таблице. Видно, что во всех случаях на поверхности образуется, по крайней мере, на порядок больше разрывов, чем в объеме.

Поскольку опыты проводили в атмосферных условиях, возник вопрос, не вызван ли наблюдаемый эффект окислительным действием кислорода атмосферы. Для проверки проведены контрольные опыты, в которых определяли количество концевых группировок, образующихся под напряжением в образцах ПЭНД в условиях высокого вакуума (10^{-6} тор). Как видно из таблицы, вновь было зарегистрировано увеличение химических группировок, содержащих связи C=C, причем, как и на воздухе, прирост величины концентрации на поверхности оказался на порядок больше, чем в объ-



Дифференциальный спектр коэффициента поглощения ИПП в области 1650–1800 см⁻¹ из данных НПВО (1) и пропускания (2)

но на порядок больше, чем во внутренних областях образца.

Подобное явление было обнаружено и на образцах ПЭНД и ПЭСД.

Экспериментальные данные о концентрации вновь образовавшихся под действием нагрузки концевых группировок на поверхности и в объеме приведены в таблице. Видно, что во всех случаях на поверхности образуется, по крайней мере, на порядок больше разрывов, чем в объеме.

Поскольку опыты проводили в атмосферных условиях, возник вопрос, не вызван ли наблюдаемый эффект окислительным действием кислорода атмосферы. Для проверки проведены контрольные опыты, в которых определяли количество концевых группировок, образующихся под напряжением в образцах ПЭНД в условиях высокого вакуума (10^{-6} тор). Как видно из таблицы, вновь было зарегистрировано увеличение химических группировок, содержащих связи C=C, причем, как и на воздухе, прирост величины концентрации на поверхности оказался на порядок больше, чем в объ-

еме. Следует отметить, что при испытаниях в вакууме приращения концевых группировок, содержащих кислород, не было обнаружено ни в объеме, ни на поверхности. Следовательно, кислород воздуха нельзя считать ответственным за преимущественное образование продуктов разрушения межатомных связей на поверхности полимера. Явление, по нашему мнению, имеет более глубокие причины.

Нами были выполнены измерения распределения напряжений по химическим связям при помощи ИК-спектроскопии. Предварительные резуль-

**Увеличение концентрации концевых групп на поверхности и в объеме
нагруженных пленок полиэтилена и полипропилена**

Полимер	Условия нагружения			Химическая группа	Частота полосы, с^{-1}	Принисяние полосы	$\text{с} \cdot 10^{20}, \text{см}^{-3}$		Способ
	нагрузка, $\text{kг}/\text{м}^2$	время, мин.	примечание				поверхность	объем	
ИПП	50	60	В атмосфере	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1710	[8]	0,3	0,01	—
	50	60	»	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1-\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{R}_2 \end{array}$	1744	[8]	0,9	0,05	18
ПЭСД	50	15	»	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1735	[8, 11]	1,7	0,03	57
	45	30	»	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1735	[8, 11]	3,7	0,10	37
ПЭНД	45	30	»	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{R}_2 > \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	890	[11]	0,3	0,01	30
	45	30	»	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{HC}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{R}-\text{HC}=\text{CH}_2 \end{array}$	910	[11]	1,4	0,04	35
	20	180	В вакууме	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{R}_2 > \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	910	[11]	2,2	0,10	22
»	20	180	»	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{R}_2 > \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	890	[11]	0,35	0,01	35

таты показали, что в поверхностном слое толщиной в 1 $\mu\text{м}$ имеется повышенная концентрация межатомных связей, величина напряжения на которых близка к их теоретической прочности. Такие связи под действием термических флуктуаций распадаются в первую очередь. Поэтому причину обнаруженной повышенной концентрации разрывов, по нашему мнению, следует искать в крайней неравномерности распределения напряжений по химическим связям в поверхностных слоях.

Авторы глубоко благодарны С. Н. Журкову за внимание к работе и детальное обсуждение полученных результатов.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
26 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. N. Zhurkov, E. E. Tomashevsky, Conf. Physical Basis of Yield and Fracture, Oxford, 1966, p. 200.
2. С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Докл. АН СССР, 159, 303, 1964.
3. С. Н. Журков, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 11, 296, 1969.
4. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.

5. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 13, 1680, 1972.
 6. S. N. Zhurkov, V. E. Korsukov, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 385, 1974.
 7. A. E. Tshmel, V. I. Vettegren, Spectrochim. acta, A29, 1681, 1973.
 8. А. Л. Гольденберг, Л. И. Тарутина, Г. П. Фрадкина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 118.
 9. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегрен, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.
 10. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
 11. F. M. Rugg, T. T. Smith, R. C. Bacon, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.

УДК 541(64+127):547.315.2

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ЦЕНТРОВ РОСТА И КОНСТАНТЫ
СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА
НА КАТАЛИЗАТОРЕ, ПОЛУЧЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
*бис- π -АЛЛИЛНИКЕЛЯ С СИЛИКАГЕЛЕМ***

**Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Ю. П. Грабовский,
Г. Д. Букатов, Н. Б. Чумяевский**

При взаимодействии $Ni(\pi-C_3H_5)_2$ с поверхностными гидроксильными группами силикагеля происходит образование поверхностных π -аллильных комплексов никеля [1], которые вызывают 1,4-чис-полимеризацию бутадиена [2]. Для понимания механизма действия этих катализаторов существенно знать число центров роста и их реакционную способность. В данной работе приводятся результаты определения этих величин при полимеризации бутадиена на катализаторе $Ni(\pi-C_3H_5)_2 + SiO_2$, полученные методом радиоактивных ингибиторов.

Катализатор готовили по методике, описанной в работе [2]. Концентрация никеля на носителе составляла 0,5–0,65 вес.%. Подготовку реагентов для полимеризации (бензол, бутадиен) проводили по методикам, описанным в работе [3]. Ранее нами было установлено [4], что скорость полимеризации бутадиена на исследуемом катализаторе постоянна во времени и пропорциональна концентрации катализатора и мономера. В данной работе полимеризацию проводили в ампулах при перемешивании. Катализатор после полимеризации отделяли фильтрованием. Подготовка радиоактивных препаратов, методика обрыва полимеризации, измерение радиоактивности пленки полимера, а также расчет концентрации центров роста и константы скорости роста были аналогичны описанным в работе [5].

Для определения числа центров роста при катализитической полимеризации олефинов и диенов методом радиоактивных ингибиторов использовали спирты, ^{14}CO , $^{14}CO_2$ [5–9]. Нами было проверено ингибирующее действие ряда соединений (табл. 1). Фосфин, метанол и окись углерода оказались наиболее эффективными ингибиторами при полимеризации бутадиена на данном катализаторе. Результаты определения радиоактивности полимера при использовании меченого метанола и ^{14}CO приведены в табл. 2. Радиоактивный полимер получали введением метанола, меченного ^{14}C в алкосильной группе, и ^{14}CO . Тритий OH-группы при введении CH_3OT не попадает в полимер. Взаимодействие спирта с активными центрами протекает не обычным путем. Тем не менее этот результат аналогичен, описанному ранее при полимеризации бутадиена под влиянием комплексных катализаторов на основе соединений кобальта [8].

В том случае, если полимеризация сначала прекращалась введением фосфина, то последующее введение ^{14}CO и $^{14}CH_3OH$ не приводило к образованию радиоактивного полимера. Этот результат служит подтверждением того, что радиоактивность в полимере появляется при взаимодействии растущих полимерных молекул с ингибиторами, а не связана с какими-либо побочными взаимодействиями ингибиторов с неактивным полимером.