

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*С. Н. Каримов, Б. Н. Нарзуллаев, Г. М. Бартенев,
Д. Сайдов, А. Султанов*

Ранее [1, 2] методами ИК-спектроскопии в волокнообразующих полимерах (лавсан, капрон, ПВС и т. д.) было обнаружено, что под действием напряжения наблюдается смещение частот в максимуме полосы поглощения, связанное со скелетным колебанием молекулярной цепочки. Кроме смещения в максимуме наблюдалась деформация контура полосы поглощения в области низких частот.

При сопоставлении колебательных спектров нагруженных и ненагруженных полимеров было обнаружено наличие механически перенапряженных связей, нагрузка на которых намного превышает среднее значение напряжения. Поскольку распределение нагрузки по цепям неоднозначно, то можно построить функцию распределения напряжения по химическим связям. При анализе функции распределения было показано [3], что перегруженные связи составляют относительно небольшую долю (10—15%). Однако, несмотря на то, что количество перегруженных связей мало, они играют существенную роль в разрушении полимеров.

Определение напряжения на перегруженных связях при механизме разрушения полимеров представляет определенный интерес [4].

В данной работе изучены молекулярные процессы, протекающие в механически нагруженных эластомерах и на их основе определены величины локальных напряжений на разрываемых связях. Опыты проводили на СКН-26, содержащем 5% метакриловой кислоты (МАК), и СКН-40 в стеклообразном состоянии (-130°).

Выбор такой температуры был связан с особенностями свойства бутадиен-нитрильных сополимеров. Известно [5], что во всех каучукоподобных полимерах, в том числе и бутадиен-нитрильных сополимерах, в области температуры выше температуры стеклования T_c слабо проявляются межмолекулярные взаимодействия, а следовательно, и молекулярные цепи очень гибкие. Именно для того, чтобы устранить побочные явления в механически нагруженных эластомерах, которые осложняют процесс разрушения в области $T > T_c$, мы выбрали столь низкую область температур.

Опыты показали, что величина смещения частот полос поглощения, связанная со скелетным колебанием молекулярной цепочки, пропорциональна механической нагрузке. Чтобы расширить диапазон напряжений, эластомеры предварительно упрочняли путем ориентационной вытяжки.

При ориентации СКН-26—5% и СКН-40 существенное изменение в ИК-спектрах эластомеров было обнаружено в области $1200-1300 \text{ см}^{-1}$. В неориентированных эластомерах в этой области имеется несимметричная по строению сложная полоса поглощения, в которой отчетливый максимум наблюдается вблизи 1250 см^{-1} и маленький выступ $\sim 1240 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). При семикратном растяжении эластомеров наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1250 см^{-1} и симметричное возрастание полосы 1240 см^{-1} . Этот эффект обратим, и при снятии деформации положение полос восстанавливается.

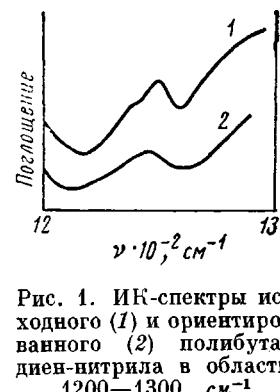


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и ориентированного (2) полибутидан-нитрила в области $1200-1300 \text{ см}^{-1}$

Перераспределение интенсивности полос 1250 и 1240 см^{-1} при ориентации эластомеров характерно для полос, соответствующих различным изомерам. Основываясь на поворотно-изомерном механизме гибкости макромолекул [6], было предположено [7], что полоса 1240 см^{-1} связана с вытянутой конформацией, содержащей *транс*-изомер, а полоса 1250 см^{-1} характеризует свернутую конформацию, содержащую гош-изомер. Следовательно, под действием растягивающего усилия наблюдается переход от свернутой конформации к более вытянутой.

Опыты показали, что под действием механического поля кроме конформационных переходов, связанных с перераспределением интенсивностей полос 1250 и 1240 см^{-1} , еще наблюдается смещение частот в максимуме полосы 1240 см^{-1} (рис. 2).

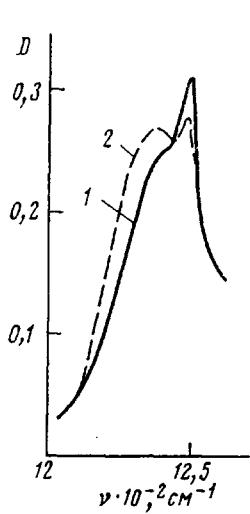


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D от частоты: 1 — исходный; 2 — нагруженный образец; $\sigma = 25 \text{ кг/мм}^2$

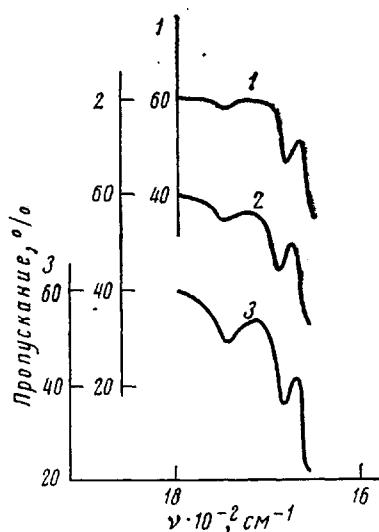


Рис. 3. ИК-спектры полибутадиен-нитрила в области 1700 см^{-1} : 1 — исходный образец; 2 — образец после нагружения; 3 — образец после разрыва

Под действием механической нагрузки наблюдается смещение частот в максимуме полосы 1240 см^{-1} в область низких значений. Явление смещения частоты скелетных колебаний под действием растягивающего усилия было объяснено деформацией углов и химических связей, включенных в полимерную цепочку.

Деформация валентных углов и связей под нагрузкой, в свою очередь, должна приводить к изменению силовых постоянных и, следовательно, к смещению собственных частот колебаний атомов, входящих в макромолекулу.

Таким образом, подавляющее большинство химических связей под действием механических сил нагружается равномерно и соответственно одинаково деформируются валентные связи. Поэтому полосы поглощения в целом сдвигаются в сторону низких частот.

Величина смещения, как показали опыты, растет с увеличением механической нагрузки и между ними имеется линейная зависимость: $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_\sigma = \alpha\sigma$. Здесь ν_σ и ν_0 — частота для нагруженного и свободного полимеров соответственно, α — постоянный коэффициент, численно равный $0,13 \text{ см}^{-1} \cdot \text{мм}^2/\text{кг}$. Кроме того, вместе со сдвигом частот в максимуме наблюдается деформация контура в низкочастотной области.

Величина деформации контура, как показали опыты, главным образом зависит от структуры исследуемого образца. В ориентированных поли-

мерах величина деформации контура меньше, чем в неориентированных, вид спектра в этом случае более симметричный, и наоборот, по мере возрастания неоднородности структуры растет его интенсивность. Таким образом, экспериментально было установлено, что деформация контура обусловлена неравномерностью распределения напряжения по цепям полимеров из-за неоднородности их структуры.

По величине смещения частот в максимуме и деформации контура полосы поглощения можно определить величину локальных напряжений в нагруженных полимерах. Эмпирическим путем для ряда полимеров было установлено, что локальная нагрузка, действующая на разрываемых связях, определяется уравнением

$$\sigma_{\text{лок}} = \Delta v_{\text{макс}} / \alpha,$$

где $\Delta v_{\text{макс}}$ — максимальное смещение частот в области длинноволнового края, метод определения которого подробно описан в [8, 9].

Для исследуемых эластомеров $\sigma_{\text{лок}} = 300 \text{ кГ/мм}^2$. Следовательно, локальное напряжение почти в 10 раз превышает среднюю приложенную нагрузку. Поэтому в нагруженных образцах следует ожидать, что в местах концентрации напряжения происходит распад химических связей и тем самым создаются очаги разрушения в сплошности материала.

С точки зрения кинетической теории этим явлениям придается первостепенное значение, так как они определяют механические свойства полимеров в напряженном состоянии.

Было обнаружено, что интенсивность деформированной части контура со временем наблюдения уменьшается, что объясняется постепенным распадом перегруженных химических связей под действием растягивающих усилий. В результате распада образуются радикалы; эти активные центры долго не сохраняются, и, вступая в последующие реакции, образуют химически стабильные группы. В пользу данного предположения свидетельствует возрастание концентрации C=O-групп в механически нагруженных эластомерах. Как видно из рис. 3, в механически нагруженных сополимерах интенсивность полосы 1730 см^{-1} намного больше, чем интенсивность исходных образцов. Известно [10], что в данной области лежит колебание C=O-групп. Появление C=O-групп в исходных сополимерах является результатом частичного старения их в процессе технологических переработок.

Повторная запись спектров поглощения была произведена после разрыва образцов в области 1730 см^{-1} . Как видно из рис. 3, интенсивность данной полосы в разорванных образцах значительно больше, чем в нагруженных. Возрастание интенсивности полосы в нагруженном состоянии является следствием разрушения макромолекулы полибутадиен-нитрильных сополимеров.

Таким образом, механически инициированный активный центр, который возникает в результате распада перегруженных связей, вызывает последующие реакции с образованием химически стабильных групп.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
5 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, К. С. Кащинцева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967.
2. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1967.
3. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
4. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Е. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
5. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, «Химия», 1964.

6. М. В. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 26, 1072, 1952.
 7. Д. Сайдов, С. Н. Каримов, А. Султанов, Сб. Прочность и разрушение твердых тел, Душанбе, 1975.
 8. В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Проблемы прочности, 1971, № 2, 51.
 9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
 10. В. И. Веттегренъ. Диссертация, 1970.
-

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ВНУТРИМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

C. В. Козлов

Статическая гибкость макромолекулы определяется множеством ее конформационных состояний и связана с такой характеристикой, как среднеквадратичное расстояние между концами цепи. Динамическая гибкость отражает скорость конформационных изменений и может быть охарактеризована частотой внутримолекулярных столкновений концевых групп линейной макромолекулы [1]. Поскольку конформационные изменения вызываются броуновским движением, вопрос о столкновениях является предельным случаем задачи о диффузионно-контролируемой внутримолекулярной реакции. В настоящей работе проведен расчет константы скорости такой реакции.

Для упрощения задачи и без потери общности поместим одну концевую группу в начало координат. Тогда в стационарном случае константа скорости мономолекулярной реакции [2]

$$v = 4\pi r^2 D \left(\nabla c + \frac{1}{kT} c \nabla U \right) = K c_{r_0}, \quad (1)$$

где c — концентрация одной из групп на расстоянии r от другой, D — коэффициент взаимной диффузии одной группы относительно другой, U — свободная энергия растяжения макромолекулы, k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, K — истинная константа скорости соответствующей бимолекулярной реакции, r_0 — сумма радиусов концевых групп.

Уравнение (1) свидетельствует о том, что для стационарного процесса диффузионный поток одной концевой группы к другой является результатом химической реакции между этими группами. Величина U связана с растяжением макромолекулы и влияет на диффузионный поток.

Интегрирование уравнения (1) приводит к следующему выражению для мономолекулярной константы скорости:

$$v = K c_R \frac{\exp(U_R/kT)}{\exp(U_{r_0}/kT) + \frac{K}{4\pi D} \int_{r_0}^R \frac{\exp(U/kT)}{r^2} dr}, \quad (2)$$

где среднеквадратичное расстояние между концевыми группами $R = (\bar{h}^2)^{1/2}$.

Для сравнения с соответствующей бимолекулярной реакцией полезно ввести эффективную константу скорости K' внутримолекулярной диффу-