

**ПОВЕДЕНИЕ СПИН-МЕЧЕНОГО ПОЛИМЕРА И СТАБИЛЬНОГО
ИМИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
МАТРИЦЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ
И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ**

Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С.

В работе [1] при изучении сополимеризации стирола с метилметакрилатом при высоких давлениях в сочетании с деформациями сдвига (ВД+ДС) на основании анализа состава образующихся продуктов было высказано предположение о перемешивании низкомолекулярных веществ на уровне, близком к молекулярному. В работе [2] было показано, что воздействие ВД+ДС может приводить к изменениям конформации макромолекул в полимере. При изучении поведения смесей полиэтилена и полиэтилена, дейтерированного в условиях ВД+ДС, было обнаружено перемешивание полимеров на сегментальном уровне, что также свидетельствует о сильном влиянии ВД+ДС на конформацию макромолекул [3].

В данной работе предпринято изучение поведения при ВД+ДС спин-меченых макромолекул, введенных в низкомолекулярную кристаллическую матрицу, а также изучалось перемешивание в этих условиях низкомолекулярных веществ.

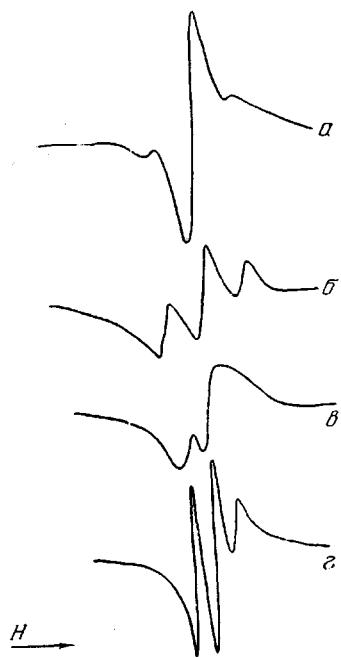
В качестве объектов исследования выбраны следующие вещества: полиглицидилметакрилат, к которому был привит стабильный иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, и стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил. В качестве низкомолекулярной кристаллической матрицы использовали триэтилендиамин. Подобный выбор объектов исследования определялся следующими соображениями: как было показано в работе [4], в триэтилендиамине наблюдается пластическое течение материала образца при ВД+ДС, в то же время данное вещество не претерпевает химических изменений в этих условиях; при обработке в условиях ВД+ДС спин-меченого полимера не удалось обнаружить ни изменений формы сигнала ЭПР, ни изменений его интенсивности; выбранный стабильный радикал, будучи сам подвергнут воздействию ВД+ДС, не гибнет [5]. Кроме того, установлено, что интенсивность сигналов ЭПР от стабильного радикала, введенного в триэтилендиамин, в интервале концентраций радикала $10^{20} - 10^{17}$ спин/ см^3 различается не более чем на 20 %, что скорее всего связано с неравномерностью распределения радикала по образцу при приготовлении исходных смесей, а не с гибеллю радикалов. Таким образом, выбор объектов исследования исключает влияние химических превращений на результаты опытов.

Работу проводили на аппаратуре типа наковален, описанной в работе [6], при давлении 40 кбар и комнатной температуре. Угол поворота наковален изменялся от 100 до 1000°. ЭПР-спектры записывали на спектрометре ЭПР-2. Исходные количества спин-меченого полимера и стабильного радикала перемешивали в ступке вместе с триэтилендиамином в течение 10 мин. Затем часть готовой смеси отбирали, в нее добавляли триэтилендиамин и снова производили смешение и т. д. Такая обработка позволяла варьировать концентрации парамагнитных центров в образцах от $\sim 10^{20}$ спин/ см^3 до $\sim 10^{16}$ спин/ см^3 . Были использованы спин-меченные полимеры с содержанием спиновых меток один радикал на 10 мономерных звеньев и один радикал на 30 мономерных звеньев. Полученные результаты для полимеров с различным содержанием меток идентичны.

При больших количествах спин-меченого полимера (концентрация парамагнитных центров $\sim 10^{19}$ спин/ см^3) сигнал ЭПР в исходных образцах имел форму синглета и после воздействия ВД+ДС не претерпевал существенных изменений. При уменьшении концентрации до $\sim 10^{17}$ спин/ см^3

сигнал приобретал форму, отличающуюся от синглета (рисунок, а). Если образец с таким исходным сигналом подвергнуть воздействию ВД+ДС, то в спектре ЭПР появляется сверхтонкое расщепление (рисунок, б). Появление такого спектра может быть связано как с изменением расстояния между отдельными макромолекулами спин-меченого полимера, т. е. с изменением

взаимодействия парамагнитных центров, принадлежащих разным макромолекулам, так и с изменением взаимодействия парамагнитных центров, принадлежащих одной макромолекуле. В последнем случае изменение сигнала ЭПР свидетельствует об изменении конформации макромолекул. Во всем диапазоне малых концентраций спин-меченого полимера вещество участвует как в процессе диспергирования, т. е. изменения между макромолекулами, так и в процессе изменения конформаций макромолекул. При больших количествах полимера изменения сигнала ЭПР, связанные с изменениями конформации макромолекул, не проявляются из-за сильного межмолекулярного взаимодействия. При малых количествах полимера межмолекулярное взаимодействие становится мало, и основное значение приобретают конформационные изменения, которые и проявляются в изменениях спектра ЭПР. Время корреляции для образцов, подвергнутых воздействию ВД+ДС, оцененное по спектрам ЭПР ($\tau_c = 10^{-9}$ сек.), позволяет предположить, что после воздействия ВД+ДС парамагнитные центры оказываются не только далеко друг от друга, но также и в межкристаллических пустотах, чем и объясняются низкие значения τ_c .



а — Спектр образца, содержащего спин-меченный полимер с концентрацией парамагнитных центров 10^{17} спин/ $см^3$, после перетирания в ступке; б — спектр образца «а» после обработки при ВД+ДС; в — спектр образца, содержащего стабильный иминоксильный радикал с концентрацией 10^{17} спин/ $см^3$, после перетирания в ступке с триэтилендиамином; г — спектр образца «в» после воздействия ВД+ДС

вид, показанный на рисунке в. После обработки при ВД+ДС форма сигнала изменилась (рисунок г). Появление сверхтонкого расщепления свидетельствует об уменьшении локальных концентраций радикалов в образце, вызванном более равномерным распределением радикалов по объему образца. Если в исходном веществе расстояние между радикалами было таково, что осуществлялось сильное диполь-дипольное взаимодействие или обменное, то после воздействия ВД+ДС расстояние между радикалами увеличилось. Это означает, что произошло перемешивание вещества на молекулярном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Жорин, А. А. Жаров, Ю. В. Киссин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 219, 647, 1974.
2. В. А. Жорин, Ю. В. Киссин, Ю. В. Луизо, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A18, 2677, 1976.
3. В. А. Жорин, Ю. В. Киссин, Н. М. Фридман, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 232, 118, 1977.
4. В. А. Жорин, А. А. Жаров, А. Г. Казакевич, Н. С. Ениколопян, Физика твердого тела, 17, 393, 1975.
5. И. Е. Пахомова, В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. П. Иванов, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 875.
6. А. А. Жаров, Н. П. Чистотина, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, 229.

УДК 541.64:546.214

ОСОБЕННОСТИ ОЗОННОГО СТАРЕНИЯ ЛАТЕКСНЫХ ПЛЕНОК

*Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е.,
Виницкая Е. Л., Липкин А. М., Гурвич Я. А.*

В связи с использованием латексных систем в качестве покрытий, пропиточных составов, связующих и т. д., предъявляются высокие требования к их стойкости при атмосферном, в частности при озонном старении. Анализ литературных данных показывает, что озонное старение латексных пленок до настоящего времени не изучалось. Однако накоплен большой экспериментальный материал о действии озона на резины и каучуки. Естественно предположить, что действие озона на полимер в латексном изделии аналогично взаимодействию озона с каучуками, но в силу специфики латексных пленок — наличия поверхностно-активных веществ (ПАВ), поверхности раздела фаз, глобуллярной структуры полимера — можно ожидать проявления специфических особенностей латексных пленок при озонном старении.

Задачей настоящей работы является исследование кинетики реакции озона с латексными пленками в сравнении с пленками из каучука с целью выявления особенностей озонного старения латексных пленок.

Исследовали пленки из латексов на основе *цис*-полиизопрена (СКИ-3), тройного сополимера этилена с пропиленом (СКЭПТ), полихлоропрена, сополимера бутадиена со стиролом (СКС), а также пленки из растворов тех же полимеров, моделирующие структуру каучуковых пленок. Для исследований использовали также серийный бутадиеновый каучук СКД.

Латексные пленки получали высушиванием с последующей вулканизацией на воздухе при 120°. Аналогично готовили пленки из 5%-ного раствора каучуков в бензole. Состав вулканизующих групп для пленок из СКЭПТа и СКИ-3 приведен в табл. 1.

В опытах использовали латексы на основе СКЭПТ и СКИ-3 с ненасыщенными эмульгаторами — дрезинат калия и резинат калия, а также с парафинатом калия, эмульгатором предельного ряда. Для изучения влияния поверхностно-активных веществ последние экстрагировали из пленок азеотропной смесью: метанол — хлороформ — ацетон [1].

Методики получения озоно-кислородных смесей и обработки образцов описаны в работах [2, 3]. Концентрацию озона регистрировали автоматически на усовершенствованной модификации прибора АДС-3 (производство ИХФ АН СССР) и СФ-4А по изменению оптической плотности газового потока при $\lambda=254 \text{ нм}$. Скорость реакции определяли по изменению концентрации озона в газовой смеси на входе и на выходе из реактора [2, 3].

Таблица 1
Состав вулканизующих групп для пленок из СКЭПТа и СКИ-3

Наименование ингредиентов	Дозировка, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	
	СКЭПТ	СКИ-3
Сера	2,0	2,0
Этилцимат	—	2,0
Окись цинка	5,0	3,0
Тиурам	1,5	—
Каптакс	2,0	—