

формация протекает по механизму локальных сдвигов. Такой характер деформации наблюдается при одноосной вытяжке как изотропных, так и ориентированных полимеров, при их прокатке, одноосном сжатии и т. д. [10–20]. По мере роста деформаций характер нагружения в микрофибрillах меняется таким же образом, как и при переходе от образца I к образцу II (рис. 1, δ), при этом в полимере начинают возрастать нормальные напряжения, по отношению к которым фибрillярные системы обладают высоким модулем и малой деформируемостью [21, 22]. Это приводит к прекращению пластического течения и к разрушению образцов.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
2. И. Уорд, Механические свойства полимеров, «Химия», 1965, стр. 252.
3. С. Н. Жуков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. А. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
4. В. А. Берестнев, Р. В. Торнер, В. А. Каргин, Механика полимеров, 848, 1970.
5. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
6. В. И. Веттегренъ, А. В. Савицкий, Высокомолек. соед., B19, 186, 1977.
7. Л. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A17, 1825, 1975.
8. П. М. Пахомов, М. Шерматов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Высокомолек. соед., A18, 132, 1976.
9. В. И. Герасимов, В. Д. Занегин, В. Д. Смирнов, Высокомолек. соед., A21, 765, 1979.
10. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, В сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
11. K. O'Leary, R. H. Geil, J. Macromolec. Sci., Phys., B2, 261, 1968.
12. N. Kasai, M. Kakudo, J. Polymer Sci., A-2, 1955, 1964.
13. J. H. Hay, A. Keller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 204, 43, 1965.
14. A. Peterlin, F. J. Balta-Calleja, J. Appl. Phys., 40, 4338, 1970.
15. V. I. Gerasimov, Ya. V. Genin, D. Ya. ZvTsvankin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2035, 1974.
16. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
17. F. C. Frank, A. Keller, A. O'Conner, Phil. Mag., 3, 64, 1958.
18. T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, J. Appl. Phys. Japan, 7, 31, 1968.
19. G. A. Holmes, D. Gecovich, A. Keller, J. Mater. Sci., 4, 980, 1969.
20. В. И. Герасимов, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., A13, 2136, 1970.
21. R. Robertson, C. Joynson, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1973, 1968.
22. И. Уорд, Механические свойства полимеров, «Химия», 1975, стр. 285.

УДК 541.64:539.3:546.241

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КАУЧУКЕ СКИ-3 НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОЗОНУ

**Попов А. А., Парфенов В. М., Коварский А. Л.,
Крашенинникова Г. А., Заиков Г. Е.**

Цель данной работы — выяснение влияния растягивающих напряжений на реакционную способность двойной углерод-углеродной связи, находящейся в полимерных соединениях, по отношению к озону. Объектом исследования был выбран цис-1,4-полизопрен (промышленный СКИ-3), который весьма нестойек к воздействию озона. Изучение влияния деформации изопренового каучука на его озонное старение имеет не только научное, но и весьма практическое значение. Это позволило бы вести целенаправленный поиск эффективных средств защиты от одновременного воздействия на полимер агрессивных сред и напряжений, а также точнее прогнозировать их долговечность в данных условиях.

Ранее на модельных объектах, какими являются *цикло*-цикlopарафины, было обнаружено влияние деформационных напряжений цикла на скорость реакции двойной связи с озоном [1].

Цис-1,4-полиизопрен – использовали каучук СКИ-3, получаемый ионно-координационной полимеризацией изопрена в растворе. Содержание звеньев *цис*-1,4- составляло 95%, непредельность – 94–98%. Очистку образцов проводили двукратным пересаждением каучука из 1%-ного раствора в CCl_4 трехкратным объемом метилового спирта с дальнейшей вакуумной сушки.

Кроме того, проводили испытания с *транс*-1,4-полибутадиеном (90% *транс*-звеньев).

Пленки толщиной 200–300 мкм, полученные из раствора CCl_4 на целлофане, сшивали по методу, описанному в работе [2]. Степень сшивания – обратная величина среднечисленной молекулярной массы отрезка цепи между пространственной сеткой вулканизата – M_c определяли по равновесной степени набухания [3].

Озон генерировали в озонаторе пропусканием O_2 через зону электрического разряда (5–9 кВ). Концентрацию O_3 регистрировали спектрофотометрически при 254 нм на СФ-16 и методом иодометрии. Концентрацию озона, которая составляла $10^{-7} M$, поддерживали постоянной в процессе озонирования каучука.

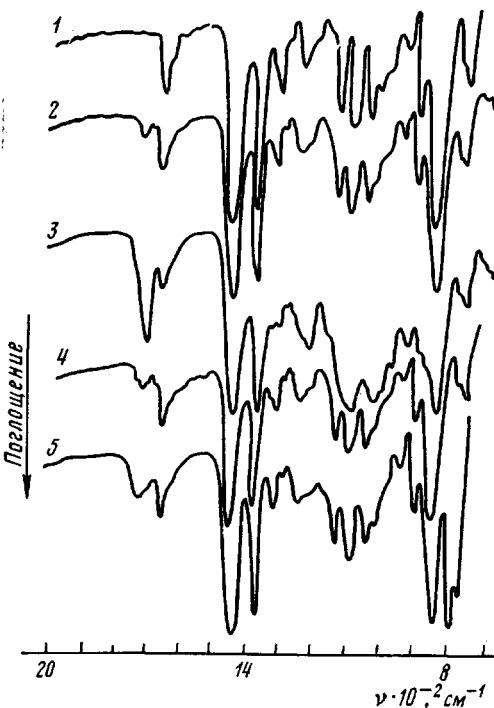


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и озонированного образцов СКИ-3 (2–5) в отраженном свете МНПВО; озонирование из газовой фазы в течение 1(2) и 2 час (3) при $\epsilon=0\%$ (2, 3) и деформации $\epsilon=50\%$ (4); озонирование в набухшем состоянии в CCl_4 в течение 1 час (5)

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей ИК-спектральных полос поглощения озонированных образцов *цикло*-1,4-полиизопрена от степени сшивания: D_{1720}/D_{1640} (1), D_{1110}/D_{1380} (2) и D_{1640}/D_{1380} (3)

Образцы каучука окисляли в набухшем состоянии в CCl_4 , через который барботировали озонно-кислородную смесь. Время озонирования подбиралось эмпирически и составляло 60 мин. За степень протекания реакции следили с помощью ИК-спектроскопии методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) по накоплению продуктов деструкции (характеристическая полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ -колебаний – 1720 см^{-1} и $\text{C}-\text{O}$ -колебаний – 1100 см^{-1}). Кроме того, следили за уменьшением интенсивности полосы 1640 см^{-1} , относящейся к $\text{C}=\text{C}$ -связи.

ИК-спектры предварительно просушенных образцов снимали на ИК-спектрофотометре «Specord-71 IR» (ГДР) в отраженном свете при помощи специальной приставки с кристаллом KRS-5 (число отражений 20, $\angle 45^\circ$). Глубина исследуемого слоя порядка 1 мк. Независимо от способа озонирования каучуковых пленок – в газовой или жидкой фазах – наблюдали сходную картину изменений ИК-спектров (рис. 1). Во всех случаях наблюдали сходное уменьшение оптической плотности D полосы 1640 см^{-1} и увеличение D_{1720} и D_{1100} .

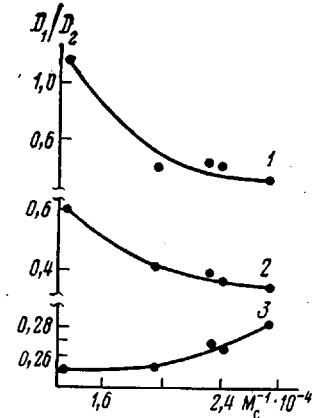


Рис. 2

Молекулярную подвижность в системе каучук – растворитель исследовали методом парамагнитного зонда [4]. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-4-эфирбензойной кислоты – 1-оксил. Время корреляции вращения зонда определяли из спектров ЭПР при 20° по формуле

$$\tau = 6,65 \cdot \Delta H_{+1} \left(\sqrt{\frac{I_+}{I_-}} - 1 \right) \cdot 10^{-10},$$

где H_{+1} – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I_+ и I_- – интенсивности крайних компонент спектра в слабом и сильном полях соответственно.

Известно, что во многих полимерных системах при набухании возникают значительные внутренние напряжения [5]. Последние могут достигать значений, достаточных для разрыва химических связей основной цепи. На этом основан как принцип ω -полимеризации макромолекул в среде своего мономера [6], так и прививка и блок-сополимеризация при набухании в среде, содержащей иные мономеры [7], причем давление набухания возрастает с увеличением концентрации полимера, т. е. с ростом степени сшивания должны увеличиваться внутренние растягивающие напряжения в образцах.

Образцы *цис*-1,4-полиизопрена в набухшем состоянии с различной степенью сшивания одновременно подвергали воздействию озона. На рис. 2 приведены ИК- и МНПВО-спектральные данные. Показана зависимость изменения оптической плотности полос поглощения 1640, 1100 и 1720 cm^{-1} от степени сшивания (I/M_c). За внутренний стандарт принята полоса 1380 cm^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям наиболее устойчивой к окислению $-\text{CH}_3$ -группы.

Особенно чувствительным к изменению степени окисления является отношение оптических полос D_{1720}/D_{1640} . Эти данные указывают на уменьшение скорости реакции двойных связей полимера с озоном по мере увеличения степени сшивания образца, так как с ростом величины I/M_c наблюдается снижение концентрации продуктов реакции (С–О и С=О-колебания) и увеличение содержания двойных С=С-связей. Это может быть обусловлено двумя причинами: либо уменьшением коэффициента диффузии O_3 в более сшитый образец, либо ростом внутренних напряжений.

Из литературы известно [8], что с увеличением степени вулканизации снижаются коэффициенты диффузии и проницаемости газов в напряженном каучуке. Однако сведения об изменении проницаемости сшитых каучуков в набухшем состоянии отсутствуют. Поэтому было проведено исследование проницаемости методом парамагнитного зонда. Использование метода позволило установить зависимость времени корреляции τ вращения нитроксильного радикала от степени сшивания и доли растворителя.

На рис. 3 приведены эти данные, из которых следует, что разница во времени корреляции вращения зонда в образцах с различной степенью сшивания наблюдается при малом содержании растворителя. При увеличении доли растворителя эта разница исчезает. При $m_p/m_k \geq 1$ (m_k – масса сухого каучука, m_p – масса растворителя в набухшем образце) вращательная подвижность зонда не зависит от густоты сетки. Следует отметить, что для каучуков $m_p/m_k > 3$, что превышает критическую величину, близкую к единице. Причем для озона критическое значение m_p/m_k , видимо, меньше единицы из-за небольшого размера молекулы O_3 по сравнению с радикалом-зондом.

Таким образом, молекулярная подвижность в системе каучук – растворитель при $m_p/m_k \geq 1$ одинакова. Это свидетельствует о том, что скорость диффузионных процессов, определяющаяся молекулярной подвижностью, в данных условиях одна и та же.

Следовательно, экспериментально наблюдаемое снижение скорости взаимодействия *цис*-1,4-полиизопрена с озоном при увеличении степени

шивания в образцах (рис. 2), видимо, связано с ростом внутренних растягивающих напряжений.

Дополнительным доказательством этого вывода являются результаты аналогичных исследований, полученные на *транс*-1,4-полибутадиене, для которого получена обратная зависимость — ускорение реакции взаимодействия с озоном по мере роста степени сшивания (рис. 4). В данном случае соотношение содержания продуктов реакции и исходных C=C-связей (D_{1720}/D_{1640}) повышается в противоположность *цикло*-изомеру (СКИ-3).

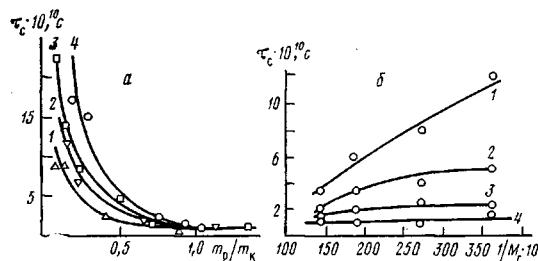


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость времени корреляции τ радикала-зонда:

а — от соотношения растворителя и каучука m_p/m_k (густота сетки в образцах возрастает в следующем порядке — 1, 2, 3, 4); б — от степени сшивания I/M_c при различном содержании растворителя в каучуке $m_p/m_k=0,3$ (1); 0,5 (2); 0,7 (3); 1,0 (4)

Рис. 4. Зависимость отношения оптических плотностей ИК-спектральных полос поглощения D_{1720}/D_{1640} озонированных образцов *транс*-1,4-полибутадиена от степени сшивания

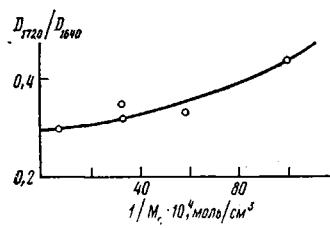


Рис. 4

Если бы определяющим фактором являлся диффузионный, то и в случае *транс*-1,4-полибутадиена наблюдалось бы уменьшение скорости реакции с ростом степени сшивания.

Следовательно, в обоих случаях, *цикло*- и *транс*-полидиенов, наблюдаемые эффекты определяются в первую очередь изменением реакционной способности двойной связи при структурной деформации. Это согласуется с выводами работы [9], в которой теоретически показана возможность снижения реакционной способности у *цикло*- и повышение у *транс*-C=C-связи по отношению ко многим присоединяющимся реагентам, в том числе и к озону, в случае воздействия на них растягивающих напряжений.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Попов, С. Д. Разумовский, В. М. Парfenов, Г. Е. Заиков, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 282.
2. А. А. Попов, В. М. Парfenов, Г. А. Крашенинникова, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 248, 396, 1979.
3. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972.
4. А. Л. Буяченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
5. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978, стр. 307.
6. С. С. Медведев, А. Н. Праведников, Докл. АН СССР, 103, 461, 1955.
7. Н. К. Барамбайм, В сб. Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1978, стр. 286.
8. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 92.
9. А. А. Попов, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 244, 1178, 1979.