

9. Годовский Ю. К. В кн.: Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 216.  
10. Kubota H., Nowell J. B. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 6, p. 1521.  
11. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 573.

Институт механики сплошных сред  
УНЦ АН СССР  
Научно-производственное объединение  
«Пластмассы»  
Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24.III.1982

УДК 541.64:546.214

## О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В РЕЗИНАХ И КОЛИЧЕСТВОМ ОЗОНА, ПРИСОЕДИНИВШЕГОСЯ К МОМЕНТУ ПОЯВЛЕНИЯ ТРЕЩИН

Разумовский С. Д., Подмастерьев В. В., Заиков Г. Е.

Известно, что полимеры различной природы обладают различной устойчивостью по отношению к озону. До сих пор не установлено, какие факторы наиболее сильно влияют на сопротивление резин озонному расщеплению и какую роль при этом играют заместители при двойной связи в макромолекулах.

В предыдущей работе был предложен метод измерения количества озона, взаимодействующего с образцами резин в ходе озонного старения [1]. В настоящей работе этот метод использован для исследования зависимости между строением двойных связей в макромолекулах вулканизатов и расходом озона на образование трещин в процессе озонного старения.

Использовали резины на основе НК цис-полиизопренового марки СКИ-3, бутадиенстирольного марки СКС-30 АРКП, полибутадиенового марки СКД, бутилкаучука (БК) и полихлоропренового (СКХ). Для испытаний из пленок вырезали ленты 0,5×3,0 см. Растигнутые на 20% ленты помещали в индивидуальную стеклянную ячейку, в которой их обдували током кислорода с заданным содержанием озона. Концентрация озона на входе в ячейку составляла  $6,85 \cdot 10^{-8}$  моль/л, скорость подачи газовой смеси  $1,7 \cdot 10^{-3}$  л/с. Концентрацию озона на входе и выходе измеряли спектрофотометрически при  $\lambda=254$  нм. Перед испытаниями образцы выдерживали в растянутом состоянии на 20% в течение  $7,2 \cdot 10^3$  с.

Использованные в опытах образцы вулканизатов позволяли при одинаковой густоте сетки варьировать как концентрацию двойных связей (пары СКИ-3 – БК и СКД – СКС-30 АРКП), так и природу заместителей при них: ...CH<sub>2</sub>–CH=С–CH<sub>2</sub>..., где R=CH<sub>3</sub>, H, Cl.

При переходе от R=CH<sub>3</sub> к R=Cl реакционная способность связи C=C уменьшается на порядок [2]; механизм реакции, по-видимому, не изменяется.

Результаты опытов сведены в таблицу, в которой количества поглощенного озона  $\Delta Q$  отнесены к 1 м<sup>2</sup> поверхности образца. Как следует из таблицы, вулканизаты на основе СКИ-3, СКС-30 АРКП, СКД за время, предшествующее появлению первой трещины, поглощают примерно одинаковое количество озона. Несколько больший расход озона в случае НК, по-видимому, следует связать с содержанием в нем природных примесей, частично защищающих вулканизаты от действия озона. В литературе

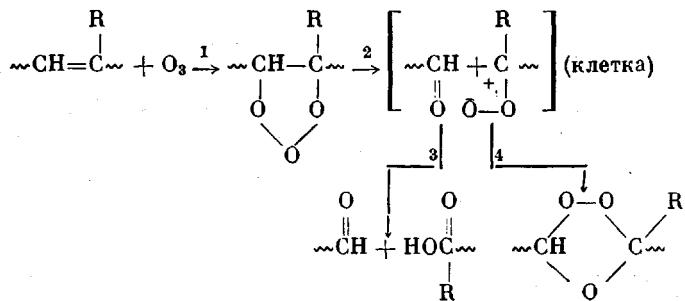
Количество присоединенного озона эластомерами различной природы к моменту появления первой трещины

Каучук	$[C=C] \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	Время до появления первой трещины $t \cdot 10^{-2}$ , с	$\Delta Q \cdot 10^5$ , моль/м <sup>2</sup>
НК	6,6	3,9	7,9
СКИ-3	6,6	3,0	5,2
СКС-30 АРКП	6,1	4,5	5,9
СКД	7,8	13,5	30,7
БК	0,5	30,0	38,1
СКХ	6,8	60,0	385,5

отмечалась большая озоностойкость резин на основе НК по сравнению с СКИ-3 [3, 4]. Известно, что при действии озона на растворы СКИ и СКД доля разорванных макромолекул в расчете на один акт реакции для СКИ-3 значительно выше, чем для СКД [5]. Как следует из таблицы, в образцах вулканизата разница в природе заместителей Н и СН<sub>3</sub> для процессов, протекающих после присоединения озона к двойной связи, сохраняется.

Наличие в качестве заместителя при связи С=С атома хлора в СКХ приводит к очень сильному увеличению времени, предшествующего появлению трещин. При этом  $\Delta Q$  возрастает более чем на два порядка по сравнению с СКИ-3 и более чем на порядок по сравнению с СКД. Наблюдаемые особенности нельзя объяснить предположением, что в вулканизатах разной природы меняется направление расходования озона. Во всех случаях присоединение озона к связям С=С протекало на 3–4 порядка быстрее, чем реакции озона со связями С—Н макромолекулы или мостиками сетки С—S<sub>x</sub>—С.

По-видимому, наиболее естественное объяснение разницы в количествах присоединенного озона между СКХ и СКИ-3 следует искать в изменении подвижности фрагментов макромолекул в конденсированной фазе. Образование трещин — следствие многих актов разрыва макромолекул, происходящих в результате конкуренции процессов 3 и 4



Отношением скоростей реакций 3 и 4 управляет подвижность фрагментов. Если подвижность достаточна (случай R=H) и заметная часть фрагментов успевает выйти из клетки, введение заместителей типа СН<sub>3</sub>, замедляющих рекомбинацию частиц в клетке, ускоряет процессы образования и роста трещин. Введение заместителей, замедляющих подвижность (R=Cl), может создать условия, благоприятствующие рекомбинации, и существенно замедлить скорость растрескивания.

Высокая озоностойкость БК может быть связана также и с особенностями строения его макромолекул, в которых двойные связи расположены на больших расстояниях друг от друга. Насыщенные фрагменты, «устылающие» дно растущей трещины, препятствуют ее росту, и большая часть озона расходуется в массе полимера, а не на поверхности трещины.

Таким образом, показано, что озонастойкие вулканизаты на основе БК и СКХ за время, предшествующее появлению трещин, поглощают намного больше озона, чем нестойкие. Разница в озонастойкости и количествах поглотившегося к моменту образования трещин озона, по-видимому, обусловлена молекулярной подвижностью фрагментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский С. Д., Кефели А. А., Виницкая Е. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 5, с. 1173.
2. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 264.
3. Достижения науки и технологий в области резины: Сб. статей / Под ред. Зуева Ю. С. М.: Химия, 1969, с. 111.
4. Razumovsky S. D., Zaikov G. E. In: Developments in Polymer Stabilization. L.: Appl. Sci. Publ. Ltd., 1983, v. 6, p. 239.
5. Аначиков М. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1982. 19 с.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29.III.1982

УДК 541.64:539.3

#### ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРА В МИКРОФИБРИЛЛАХ ВНУТРИ КРЕЙЗОВ

Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф.

Деформация полимеров в адсорбционно-активных жидких средах происходит, как правило, путем образования и развития крейзов («трещин серебра»), стенки которых связаны микрофибрillами ориентированного полимера [1, 2]. Ширина возникших крейзов увеличивается вследствие уменьшения размера участков нерастянутого полимера в промежутках между крейзами. При дальнейшем растяжении образовавшийся высокодисперсный материал колапсирует [3]. Растяжение полимера в жидкой среде сопровождается резкими изменениями адсорбционных характеристик [4], проницаемости, усадки при высушивании [2], степени кристалличности [5] и других свойств получаемого материала. Для выяснения механизма этих явлений важны сведения о перестройках микрофибрillлярной структуры крейзов. Данная работа посвящена измерению относительной деформации полимера в микрофибрillах внутри крейза.

Использовали промышленные пленки аморфного неориентированного ПЭТФ ( $M_v=4,3 \cdot 10^4$ ) толщиной 100 мкм. Для получения кристаллического материала пленку отжигали в течение 1 ч при 468 К в азоте. Образцы в виде двусторонних лопаток с длиной рабочей части  $l_0=18,5$  и шириной 5,26 мм растягивали в *n*-пропаноле со скоростью 1 мм/мин на испытательной машине «Инстрон», а затем высушивали на воздухе в свободном состоянии. Для микрофотосъемки образцов в проходящем свете использовали микроскоп «Полам Р-113», а в отраженном — МИН-8 с осветителем ОИ-12.

Скорость растяжения (1 мм/мин) и величина предварительной деформации образца ( $\varepsilon=50\%$ ) были подобраны так, чтобы после растяжения в адсорбционно-активной среде возникшие в образце крейзы были уже микроскопически хорошо различимы, проходили через все поперечное сечение образца, но еще не сливались друг с другом.

Определить деформацию полимера в крейзах по ширине крейзов и промежутков между ними непосредственно на образце, находящемся в жидкой среде после растяжения, затруднительно. Если образец остается под