

УДК 541.64:539.3:543.943

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ  
НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ДЕСТРУКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ПОЛИИЗОПРЕНЕ**

Сайдов Д., Нарзуллоев Н., Нельсон К. В.

Изучен процесс окисления СКИ под действием механического напряжения. Кинетика окисления СКИ при прерывании высоких напряжений периодическим отдыхом сильно заторможена по сравнению с кинетикой окисления при меньших напряжениях. Установлено, что молекулярный состав карбонильных групп зависит от величины приложенных напряжений.

Полимерные материалы в процессе эксплуатации часто подвергаются воздействию механических напряжений, которые влияют на кинетику химических реакций окисления, приводящих к старению полимеров и изделий на их основе. Поэтому изучение механоокислительных процессов в эластомерах в напряженном состоянии представляет не только научный, но и практический интерес.

Прямые наблюдения показали [1], что под действием механической нагрузки происходит смещение частот, связанных со скелетными колебаниями молекулярной цепочки, в максимуме полос поглощения, что свидетельствует о деформации валентных углов и связей в макромолекуле. Энергия активизации разрыва этих деформированных связей уменьшена на величину  $\gamma\sigma$ , т. е.  $U = U_0 - \gamma\sigma$  [2]. С позиции кинетической теории прочности обнаруженное в [3–5] явление механической активации процессов окисления каучуков и резин теоретически вполне обосновано и экспериментально подтверждено. Однако в настоящее время появился ряд экспериментальных работ [6], свидетельствующих о том, что механическая нагрузка может не только ускорять, но и замедлять окисление полимеров, что требует пересмотра традиционного представления об активирующей роли механической нагрузки на окисление полимеров, причем механическая нагрузка может по-разному влиять на каждом этапе развития реакции окисления [6].

Действие механического напряжения на процессы окисления эластомеров изучено сравнительно слабо [7–12].

В связи с этим в данной работе исследовано влияние механического напряжения на окисление ингибионированных образцов СКИ-3 при комнатной температуре.

Механоокисление СКИ проводили при прямом нагружении образцов в камерной кювете спектрометра «Specord IR-75» с использованием рычажной установки [13], приспособленной для создания больших деформаций. СКИ имел следующую микроструктуру: 92–96% цис-1,4-звеньев 0–4%, транс-1,4-звеньев 0–2% 1,2-присоединения, 1–3% 3,4-присоединения. Каучук вулканизовали по стандартному режиму<sup>1</sup>. Механоокисление СКИ изучали при напряжениях  $\sigma = 1,25$ –60 МПа как в режиме циклического нагружения (цикл повторялся через каждые 24 ч, при этом образец разгружали и в ненапряженном состоянии выдерживали в течение 30 мин), так и в режиме непрерывного воздействия напряжения.

<sup>1</sup> Состав вулканизуемых смесей в расчете на 100 вес. ч. СКИ-3: 1,0 вес. ч. серы; 0,6 вес. ч. альтакса; 3,0 вес. ч. ДФГ-3; 5,0 вес. ч. ZnO; 1,0 вес. ч. стеариновой кислоты. Режим вулканизации: продолжительность 30 мин, давление 3,5 МПа,  $133 \pm 1^\circ$ .

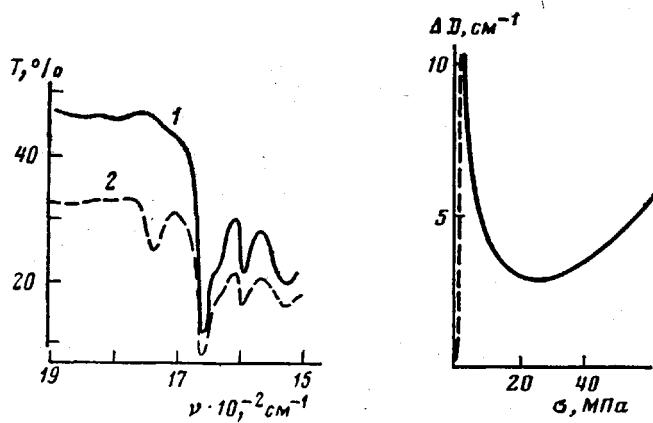


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры СКИ в области  $1900-1500 \text{ см}^{-1}$  для исходного образца (1) и материала, подвергнутого циклическому нагружению (2) при  $\sigma=1,25 \text{ МПа}$  в течение 310 ч

Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\Delta D=D_e-D_0$  от механического напряжения при длительности нагружения 250 ч в режиме циклического нагружения

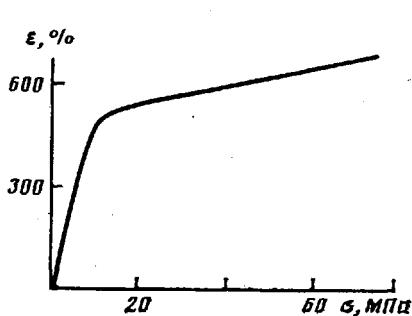


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины относительной деформации  $\varepsilon$  от механических напряжений  $\sigma$

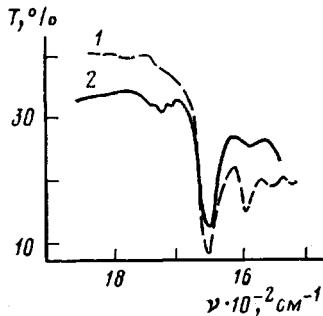


Рис. 4

Рис. 4. Изменение ИК-спектра СКИ в области  $1900-1500 \text{ см}^{-1}$  под влиянием напряжения  $\sigma=60 \text{ МПа}$ , действующего в течение 262 ч в непрерывном (1) и в циклическом (2) режиме

Результаты опытов в режиме циклического нагружения — отдыха приведены на рис. 1. Видно, что в ненагруженных образцах в спектральной области  $1700-1800 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют какие-либо полосы поглощения, в то время как в образцах, подвергшихся действию механического напряжения, в указанной области появляется новая полоса поглощения  $1740 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой растет со временем выдержки образцов в напряженном состоянии. Опыты показали, что зависимость оптической плотности полосы  $1740 \text{ см}^{-1}$  от механических напряжений  $D=f(\sigma)$  нелинейна и проходит через экстремум (рис. 2). Наличие максимума и минимума на зависимости  $D=f(\sigma)$  указывает на то, что окисление СКИ под действием механического напряжения является сложным процессом и может ускоряться или затормаживаться. Как следует из рис. 2, сильное окисление СКИ наблюдается при  $\sigma=1,25 \text{ МПа}$ . При этой нагрузке относительная деформация составляла  $\varepsilon=70\%$ , с увеличением механического напряжения величина  $\varepsilon$  возрастала (рис. 3). Интенсивное окисление СКИ наблюдается в основном при таких нагрузках, при которых  $\varepsilon < 70\%$ , а при  $\varepsilon > 70\%$  наблюдается замедление процесса окисления.

Следует отметить, что кристаллические полосы  $1139$  и  $840 \text{ см}^{-1}$  деформированных образцов СКИ при  $\varepsilon < 200\%$  не претерпевают существенных изменений, а начиная с  $\varepsilon=200\%$  наблюдается увеличение степени кристалличности [14] и фактора ориентации [15]. Сопоставление величин деформаций, при которых начинается торможение реакции окисле-

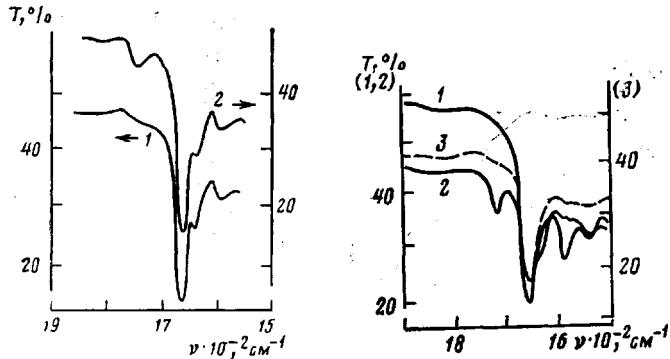


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Изменение ИК-спектра очищенного СКИ под влиянием непрерывно действующего напряжения  $\sigma=10$  МПа (1) в сравнении контрольным образцом (2)

Рис. 6. ИК-спектры СКИ в области 1900–1500 см<sup>-1</sup> для очищенного ненагруженного образца (1); очищенного образца, подвергнутого циклическому действию механического напряжения  $\sigma=20$  МПа в течение 168 ч (2), а также окисленного образца, промытого  $CCl_4$  (3)

ния и изменяется степень кристалличности, показывает, что оба эти процессы развиваются при одних и тех же деформациях. Торможение окисления эластомеров в напряженном состоянии, по-видимому, связано с уменьшением сегментальной подвижности макромолекул в ориентированном состоянии. Из литературы известно [16, 17], что ориентация существенным образом влияет на кинетику твердофазных реакций, в некоторых случаях обнаружено даже явление остановки химической реакции [16]. При  $\sigma=1,25$  МПа ( $\varepsilon=70\%$ ) высокоеэластическая деформация СКИ мала и почти не влияет на сегментальную подвижность макромолекул, при этом скорость окисления полимера выше по сравнению с наблюдавшейся при других напряжениях.

В пользу предположения о том, что торможение окисления эластомеров в ориентированном состоянии вызвано уменьшением сегментальной подвижности макромолекул, говорят результаты опытов, проведенных в режиме непрерывного воздействия нагрузки (без отдыха). Результаты этих опытов приведены на рис. 4. Как видно, в образцах, выдержанных в течение 168 ч при непрерывном действии напряжений ( $\sigma=60$  МПа), никаких следов окисления не наблюдаются; в то же время испытание при тех нагрузках в циклическом режиме заметно окисляются, и интенсивность соответствующей полосы ( $1720$  см<sup>-1</sup>) растет.

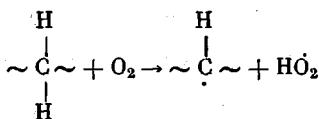
Аналогичное явление было обнаружено в очищенных (от антиоксидантов и др. примесей) образцах (рис. 5), а именно при испытании контрольные ненагруженные образцы за время испытания окислялись, и в их спектрах появлялась средняя по интенсивности полоса  $1730$  см<sup>-1</sup>, в то время как в нагруженных образцах (в непрерывном режиме воздействия нагрузки) окисления не происходило. Что касается частичного ускорения окисления СКИ под действием механического напряжения  $\sigma=60$  МПа (рис. 2), его можно объяснить с позиций кинетической концепции прочности, согласно которой с ростом механического напряжения скорость распада химических связей (равно как и окисление) экспоненциально растет [2].

Обращает на себя внимание факт зависимости частоты колебаний группы  $C=O$  от величины приложенных напряжений. Анализ колебательных спектров нагруженных образцов СКИ показал, что состав продуктов окисления зависит от величины приложенного напряжения. В частности, при  $\sigma=1,25$  МПа, образуются группы  $C=O$ , полосы поглощения которых лежат в области<sup>2</sup>  $1740$  см<sup>-1</sup>, а при  $\sigma=60$  МПа помимо поло-

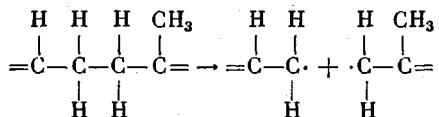
<sup>2</sup> Следует отметить, что ингибированные образцы СКИ-З, находившиеся на хранении и в среде растворителя ( $CCl_4$ ), окисляются с образованием групп  $C=O$ , и максимум поглощения в спектре лежит в области  $1740$  см<sup>-1</sup>.

сы  $1740 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре СКИ появляется новая полоса  $1720 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

Известно [18], что чувствительной к действию механической нагрузки (при малых напряжениях) является стадия отрыва атома водорода от макромолекулы



Согласно этой схеме, в реакции окисления действует срединный радикал и, по-видимому, взаимодействие этого радикала с кислородом приводит к образованию группы  $\text{C}=\text{O}$ , колебания которых лежат в области  $1740 \text{ см}^{-1}$ . С ростом приложенной механической нагрузки, в частности при  $\sigma=60 \text{ МПа}$ , происходит термофлуктуационный распад макромолекул эластомеров с образованием концевых радикалов.



Как уже отмечалось, эти образовавшиеся свободные радикалы, взаимодействуя с кислородом, дают не только группы  $\text{C}=\text{O}$  альдегидного типа (полоса поглощения при  $1740 \text{ см}^{-1}$ ), но еще появляется дополнительная полоса поглощения в области  $1720 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Таким образом, под действием напряжения  $\sigma=1,25 \text{ МПа}$  или  $60 \text{ МПа}$  в СКИ появляются группы  $\text{C}=\text{O}$  разного типа.

Немаловажные результаты получены в опытах по вымыванию механоокислительных образцов с помощью  $\text{CCl}_4$ . Как видно из рис. 6, очищенные образцы под действием механического напряжения ( $\sigma=20 \text{ МПа}$ ) в режиме циклического нагружения сильно окисляются, и появляется новая полоса поглощения вблизи  $1720 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6, кривая 2). При промывании этих образцов в среде  $\text{CCl}_4$  полоса при  $1720 \text{ см}^{-1}$  полностью исчезает (рис. 6, кривая 3). Отсюда следует, что механоокисление СКИ сопровождается деструкцией макромолекул на мелкие частицы («микроэсколки»), которые легко удаляются из матрицы полимера при вымывании последнего в среде растворителя ( $\text{CCl}_4$ , бензол и др.). Причем группы  $\text{C}=\text{O}$  входят в состав этих частиц, а не в макромолекулы полимеров [19].

Последующие опыты показали, что явление образования «микроэсколков» при окислении характерно и для полимеров, подвергавшихся действию УФ-излучения, растворителей и др. внешних факторов.

В связи с экспериментальными результатами, полученными в данной работе, возникает ряд вопросов. Так, необходимо выяснить, какова роль отдыха, почему в режиме циклического отдыха образец окисляется быстрее, чем при действии постоянной нагрузки. Казалось бы, можно предположить, что под нагрузкой происходит перераспределение ингибитора и его вытеснение из некоторых областей матрицы, затем на стадии отдыха происходит быстрое окисление этих незащищенных областей. Однако если бы это было так, то остается непонятной экстремальная зависимость скорости окисления от напряжения. Можно также предположить, что радикалы, образовавшиеся под действием нагрузки, замораживаются в напряженном полимере и включаются на стадии отдыха. Этот вопрос требует дополнительных исследований. Остается неясным, по каким механизмам происходит образование альдегидных и кетонных групп в СКИ и почему меняется их соотношение под действием механической нагрузки. В настоящее время отсутствуют установленные представления о механизме окисления СКИ даже в ненапряженном состоянии [20], поэтому полученным в работе результатам пока нельзя дать однозначной интерпретации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сайдов Д., Нельсон К. В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 28. № 5. С. 303.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 131.
3. Кузьминский А. С., Майзель М. Г., Лежнев Н. И. Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. № 2. С. 319.
4. Кузьминский А. С., Майзель М. Г. Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. М., 1952. С. 67.
5. Соколовский А. А., Уголова Е. М., Бандурина В. А., Кузьминский А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 142.
6. Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 9. С. 1568.
7. Дашевский В. Т. Конформация органических молекул. М., 1974. С. 286.
8. Нарзуллоев Б. Н., Каримов С. Н., Сайдов Д., Султанов А. // Физико-химическая механика материалов. 1975. № 5. С. 107.
9. Каримов С. Н., Нарзуллоев Б. Н., Бартенев Г. М., Сайдов Д., Султанов А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 639.
10. Saidov D., Marupov R. // 13th Europ. Congress on Molec. Spectroscopy. Wroclaw, 1977. С. 221.
11. Попов А. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1178.
12. Попов А. А., Парфенов В. М., Крашенникова Г. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 396.
13. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. № 1. С. 994.
14. Нельсон К. В., Соловьевникова Г. С. // II Межвуз. конф. по прочности ориентированных полимеров. Душанбе, 1970. С. 172.
15. Сайдов Д., Хабибуллоев Х. // Докл. АН ТаджССР. 1981. Т. 24. № 11. С. 668.
16. Эмануэль Н. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 12. С. 2114.
17. Грива А. П., Денисов Е. Т. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 640.
18. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1510.
19. Сайдов Д., Нарзуллоев Н. // Докл. АН Тадж. ССР. 1985. Т. 28. № 6. С. 339.
20. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1123.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
20.XI.1985

## INFLUENCE OF MECHANICAL STRESS ON OXIDATIVE-DEGRADATIVE PROCESSES IN POLYISOPRENE

Saidov D., Narzulloev N., Nel'son K. V.

### Summary

Oxidation of IR under the action of mechanical stress has been studied. The periodic alternation of high stresses and rest results in retardation of this process comparing with oxidation under lower stresses. The molecular composition of carbonyl groups is shown to depend on the value of acting stresses.