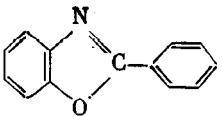


щения  $K_{95}$  рассчитывали для  (IX), синтезированного по методике [9], в растворе ТГФ и таблетках КВг (II) и (VII) – в таблетках КВг. ИК-спектры снимали на приборе «Перкин – Эльмер» и UR-20. Водород определяли на хроматографе марки «Хром-3».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Korshak V. V., Terplyakov M. M. // J. Macromol. Sci. C. 1971. V. 5. № 2. P. 409.
2. Кардаш И. Е., Телешов Э. Н. // Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М. 1971. С. 70.
3. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Сурикова М. А., Толчинский Ю. И., Журавлева И. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2768.
4. Симонов А. П., Базов В. П., Браз Г. И., Вознесенская Н. Н., Якубович А. Я. // Химия гетероциклических соединений. Сб. 2. Кислородсодержащие гетероциклы. Рига, 1970. С. 292.
5. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 349.
6. Коршак В. В., Сурикова М. А., Толчинский Ю. И., Павлова С. А., Журавлева И. В., Бекасова Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 409.
7. Коршак В. В., Хомутов В. А., Дорошенко Ю. Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 523.
8. Gaebe C., Rostovzeff S. // Ber. 1902. B. 35 (II). S. 2751.
9. Galatis L. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 5. P. 1967.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6.III.1987

УДК 541(64+14):542.943:539.199

## ВЛИЯНИЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПЭНП

Белоусова М. В., Маклаков А. И., Романов Б. С.

В ряде работ [1–3] показано существование окисленных поверхностных слоев в полимерах, облученных УФ-светом. Возникновение поверхностных эффектов обусловлено следующими причинами [4]: невысокой проникающей способностью УФ-света; диффузионным ограничением окислительных реакций в «толстых» полимерных пленках; концентрацией в поверхностных слоях активных кислородсодержащих хромофорных групп и ненасыщенных фрагментов, которые образуются в процессе переработки полимерного материала. Следствием указанных причин является локализация фотоокислительных деструктивных процессов вблизи поверхности полимера и изменение интенсивности молекулярных движений в этой области.

Цель настоящей работы – изучение особенностей изменения молекулярной подвижности в различных слоях ПЭ под действием УФ-облучения в присутствии воздуха. Мерой подвижности был выбран коэффициент самодиффузии макромолекул, измеряемый методом ЯМР.

Исследовали пластины промышленного ПЭНП 153-01К толщиной 1 мм, облученные с одной стороны УФ-светом лампы ПРК-7 на воздухе при 308 К с экспозицией до 12 сут. С поверхности пластин последовательно снимали слои толщиной ~30 мкм, и для каждого слоя при 433 К измеряли средний коэффициент самодиффузии макромолекул  $D_s$  [5] импульсным методом ЯМР на лабораторном спектрометре, работающем на частоте 60 МГц с использованием импульсного градиента магнитного

поля. В связи с трудностью разделения на слои, в особенности внутренней, сохранившей упругие свойства части образцов, во внутренней области был приготовлен многослойный образец из 11 пленок толщиной 150 мкм путем их спрессовывания при 333 К, который облучали УФ-светом одновременно с пластиинами ПЭНП в течение 12 сут.

На рис. 1 приведены зависимости среднего (по слою) коэффициента самодиффузии  $\bar{D}_s$  макромолекул, измеренного при 433 К, от глубины расположения слоя  $x$  для четырех образцов ПЭНП, облученных УФ-светом в течение различного времени. Особенности хода кривых  $\bar{D}_s(x)$  следующие: в области малых  $x$  ( $0 \leq x \leq x_1 \approx 130$  мкм) наблюдаются участки приблизительно линейного уменьшения  $\lg \bar{D}_s$  с глубиной слоя  $x$ ; далее наклон кривых увеличивается, и при более высоких  $x$  они асимптотически

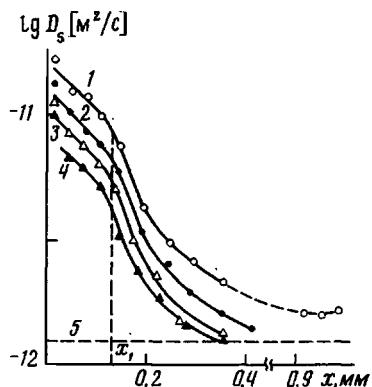


Рис. 1

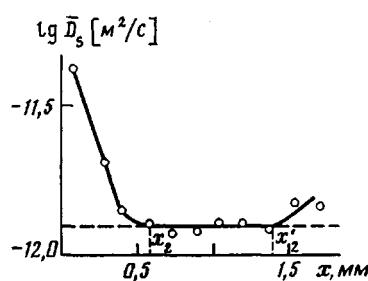


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости коэффициента самодиффузии  $\bar{D}_s$  при 433 К от глубины расположения слоя  $x$  для ПЭНП, облученного УФ-светом в течение 12 (1), 10 (2), 8 (3) и 6 сут (4); 5 – исходный образец

Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии  $\bar{D}_s$  от  $x$  для многослойного образца ПЭНП, облученного УФ-светом в течение 12 сут. Температура измерения 433 К

приближаются к кривой для исходного образца. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии симметричного профиля  $\bar{D}_s(x)$  – в отличие от наблюдавшегося при радиационном воздействии на ПЭНП [5].

На рис. 2 представлена зависимость  $\bar{D}_s(x)$  для спрессованного из пленок образца ПЭНП, которая показывает, что внутренняя часть облученного УФ-светом образца ( $x_2 \leq x \leq x_2'$ ) не отличается по молекулярно-кинетическим свойствам от исходного ПЭНП.

Наличие сходного механизма элементарных химических реакций при воздействии  $\gamma$ -излучения и УФ-света в присутствии кислорода [6, 7] позволяет использовать описанный ранее [8] подход к объяснению особенностей фотоокислительного воздействия на молекулярную подвижность в поверхностных слоях ПЭНП. Величина  $D_s$  зависит от ММ полимера следующим образом:  $D_s = KM^{-n}$ , где  $n=1-2$ , поэтому форма кривых  $\bar{D}_s(x)$  на рис. 1 и 2 свидетельствует о локализации фотоокислительной деструкции, приводящей к уменьшению ММ, в поверхностной области полимерного материала. Примем для простоты  $n=1$  и запишем соотношение, связывающее  $\bar{D}_s$  с эффективной скоростью разрывов макроцепей  $W_p$

$$\frac{\partial \bar{D}_s}{\partial t} \sim \frac{\partial (M^{-1})}{\partial t} \sim W_p \quad (1)$$

Величину  $W_p$  в свою очередь можно связать со скоростью расходования кислорода на реакции фотоокисления полимера  $F([O_2])$

$$W_p \sim k_p F([O_2]), \quad (2)$$

где  $k_p$  — константа скорости разрывов макромолекул.  $F([O_2])$  представляет собой правую часть уравнения

$$D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} = \frac{\alpha [O_2]}{\beta [O_2] + 1} = F([O_2]) \quad (3)$$

Оно было получено в работе [8] для случая  $\gamma$ -облучения с использованием известной схемы элементарных химических реакций. При этом предполагалась квазистационарность концентраций макрорадикалов, образующихся под действием облучения, и кислорода, поступающего в полимер путем диффузии и расходуемого в реакциях окисления макрорадикалов. Здесь  $[O_2]$  — концентрация кислорода в какой-либо точке  $x$  пластины ПЭ;  $D$  — коэффициент диффузии кислорода в полимер;  $\alpha$  и  $\beta$  — константы, выражаемые через скорости реакций инициирования, продолжения и обрыва цепи;  $\alpha$  пропорциональна  $k_0$  — константе скорости инициирования свободнорадикальных реакций, зависящей от мощности излучения [8].

Пусть  $k_0 = k'_0 I$ , где  $k'_0$  — константа скорости инициирования, приходящаяся на единицу мощности излучения. Для  $\gamma$ -излучения  $k_0 \approx k'_0 I_0 = \text{const}$ , так как вследствие большой проникающей способности  $\gamma$ -радиации интенсивность излучения  $I_0$  на поверхности и в любой точке пластины приблизительно одинакова. Для УФ-излучения интенсивность света  $I$ , попадающего в слой  $dx$ , который находится на расстоянии  $x$  от облучаемой поверхности, падает с увеличением этого расстояния по экспоненциальному закону [7]:  $I = I_0 e^{-\varepsilon x}$ , где  $I_0$  — интенсивность УФ-света на фронтальной поверхности пластины;  $\varepsilon$  — коэффициент поглощения. Следовательно, считая, что  $\alpha \sim k'_0 I_0 = \text{const}$ , в выражение (3) для скорости расходования кислорода необходимо ввести экспоненциальную зависимость от глубины слоя

$$D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} = \frac{\alpha e^{-\varepsilon x} [O_2]}{\beta [O_2] + 1} \quad (4)$$

Это уравнение является общим для случаев  $\gamma$ - и УФ-облучения: при  $\varepsilon \ll 1$  оно описывает радиационное окисление ПЭ, при  $\varepsilon > 1$  — фотоокисление.

В частном случае при  $\beta [O_2] \gg 1$ , что, как отмечалось в работе [8], означает доминирование реакций окисления над реакциями рекомбинации макрорадикалов, уравнение (4) имеет вид

$$\frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} = A e^{-\varepsilon x}, \quad (5)$$

где  $A = \alpha / \beta D$ . В этом случае фотоокисление ПЭ происходит в кинетическом режиме. Действительно, скорость расходования кислорода на реакции  $F([O_2])$  определяется правой частью уравнения (4) и, согласно уравнениям (4) и (5), представляется в виде:  $F([O_2]) = A D e^{-\varepsilon x}$ , т. е. она не зависит от концентрации кислорода. Зависимость среднего коэффициента самодиффузии  $\bar{D}_s$  от расстояния  $x$  с учетом уравнений (1) и (2) будет описываться уравнением

$$\bar{D}_s(x) = W_p t = k_p F([O_2]) t = k_p A D e^{-\varepsilon x} t,$$

где  $t$  — длительность УФ-облучения. Это выражение согласуется с наблюдаемой в области  $0 \leq x \leq 130$  мкм линейной зависимостью при ее представлении в полулогарифмических координатах (рис. 1).

Представляет интерес нахождение параметра, характеризующего толщину деструктированного слоя. Пусть это будет критическая точка  $x_c$  перехода от линейного уменьшения  $\lg \bar{D}_s(x)$  на рис. 1 к более резкому

его снижению. С этой целью представим решение уравнения (5) в виде

$$[O_2] = \frac{A}{\varepsilon^2} e^{-\varepsilon x} + Bx + C$$

Используя граничные условия

$$[O_2]_{x \rightarrow 0} = [O_2]^0, \quad \left. \frac{\partial [O_2]}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0,$$

определим константы  $C$  и  $B$

$$C = [O_2]^0 - \frac{A}{\varepsilon^2}, \quad B = \left. \frac{A}{\varepsilon} e^{-\varepsilon x} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0$$

и получим выражение для концентрации кислорода  $[O_2]$  в точке  $x$  пластины ПЭ

$$[O_2] = \frac{A}{\varepsilon^2} (e^{-\varepsilon x} - 1) + [O_2]^0 \quad (6)$$

Как и ранее [8], будем считать, что переход из кинетической в диффузионную область окисления полимера осуществляется при достижении некоторой критической концентрации  $[O_2]^*$ , ниже которой по мере удаления от поверхности пластины реакции фотоокисления начинают лимитироваться кислородом. Тогда критическая точка  $x_1$ , при которой наблюдается указанный переход, определяется из формулы (6) при условии  $[O_2]_{x=x_1} = [O_2]^*$

$$x_1 = - \frac{1}{\varepsilon} \ln \left[ 1 - \frac{([O_2]^0 - [O_2]^*) \varepsilon^2 \beta D}{\alpha} \right] \quad (7)$$

Выражение (7) качественно согласуется с существующими физическими представлениями: толщина окисленного слоя возрастает при увеличении коэффициента диффузии кислорода  $D$  (например, при повышении температуры УФ-облучения) и при уменьшении интенсивности падающего на поверхность материала УФ-света, которая определяет константу  $\alpha$ . Кроме того, согласно формуле (7),  $x_1$  зависит от избытка кислорода в граничащем с поверхностью слое по сравнению с критической концентрацией  $[O_2]^*$ , т. е. от растворимости кислорода в ПЭ, которая в свою очередь определяется парциальным давлением кислорода в окружающей среде [9].

Случай  $\beta [O_2] \ll 1$ , характеризующий интенсивное сплавление полимерных цепей, при фотооблучении, по-видимому, не осуществляется, так как значения  $\bar{D}_s(x)$  не попадают в область ниже кривой для исходного образца на рис. 1.

В области диффузионного фотоокисления (при  $x > x_1$  на рис. 1) можно принять  $\beta [O_2] \sim 1$ . В таком случае уравнение (4) имеет вид

$$\frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} = E e^{-\varepsilon x} [O_2]$$

( $E = \alpha / 2D$ ), и его аналитическое решение оказывается достаточно сложной задачей.

Таким образом, свободнорадикальный механизм химических реакций позволяет объяснить особенности изменения молекулярной динамики в поверхностных слоях ПЭ под действием УФ-облучения. В области ( $0 \leq x \leq x_1$ ) экспоненциального уменьшения  $\bar{D}_s(x)$  реакции фотоокисления, приводящие к деструкции и росту подвижности полимерных цепей, лимитируются концентрацией макрорадикалов, которая убывает по мере продвижения в глубь образца по экспоненциальному закону вследствие ограниченной проникающей способности УФ-излучения. В окрестности

точки  $x_1$  концентрации макрорадикалов и кислорода становятся соизмеримыми, и при  $x > x_1$ , ограничивающим фактором процесса является диффузия кислорода в полимер. Во внутренней части пластины ( $x_2 \leq x \leq x_2'$ ) сохраняются свойства исходного ПЭ.

Наблюдаемый наклон экспериментальных кривых  $\lg \bar{D}_s(x)$  в области ( $0 \leq x \leq x_1$ ) рис. 1 соответствует значению  $\varepsilon = 4,85 \text{ мм}^{-1}$ . Согласно спектрам пропускания УФ-излучения, полученным для пленок ПЭНП разной толщины, такое значение  $\varepsilon$  соответствует поглощению в области длин волн, близких к 300 нм, т. е. именно эта область длин волн УФ-излучения вызывает протекание наиболее интенсивных деструктивных процессов в ПЭНП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Лебедев В. П., Никитин Л. В., Соколов В. В., Стрелкова Л. Д., Федосеева Г. Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 80.
2. Perenyi K., Verdu J. // Mater. et techn. 1981. V. 69. № 3. P. 69.
3. Cunliffe A. V., Davis A. // Polymer Degrad. and Stab. 1982. V. 4. № 1. P. 17.
4. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М., 1982. 224 с.
5. Белоусова М. В., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Быков Е. В., Романов Б. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 663.
6. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. 328 с.
7. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление фотостабилизация полимеров. М., 1978. 676 с.
8. Belousova M. V., Skirda V. D., Zgadzei O. E., Maklakov A. I., Potapova I. V., Romanov B. S., Rumjanthev D. D. // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 10. S. 557.
9. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 272 с.

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
9.III 1987

УДК 541.64:539.199

## О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ВЕРОЯТНОСТИ РАЗРЫВА СВЯЗИ ПО ДЛИНЕ УГЛЕВОДОРДНОЙ ЦЕПИ В МОДЕЛИ СВОБОДНОГО ВРАЩЕНИЯ С ФИКСИРОВАННЫМИ ВАЛЕНТНЫМИ УГЛАМИ

Соловьев М. Е., Капранов В. А., Раухваргер А. Б.,  
Иржак В. И.

Зависимость вероятности разрыва макромолекул от приложенной внешней силы и температуры может быть описана на основе теории переходного комплекса [1–3], в рамках которой для эластомеров можно получить уравнение кинетики деструкции цепей под нагрузкой и оценить долговечность сетки [4].

Для полимеров, упругость которых определяется в основном изменением внутренней энергии цепи при деформации (стекол и волокон), теория переходного комплекса предсказывает линейную зависимость энергии активации разрыва цепей от приложенного механического напряжения, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [5] и результатами численных расчетов на ЭВМ [6, 7]. Для эластомеров проводят вычисление разности свободной энергии макромолекулы в основном и активированном состоянии под нагрузкой, применяя результаты теории высокоеэластичности [3, 4], в той или иной форме используя модель свободносочлененных цепей. Данная модель удовлетворительно описывает поведение макромолекулы в больших масштабах и не позволяет учесть