

структурой образующихся гидрогелей с ковалентно иммобилизованным СА [13]. Ассоциация молекул белков на стадии образования растворимых сополимеров может явиться причиной уменьшения физиологической активности СА, иммобилизованного в ПАА-гидрогель. Такое уменьшение активности СА было экспериментально обнаружено ранее [14], однако причина этого явления не была объяснена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иммобилизованные ферменты/Под ред. Березина И. В., Мартинека К. М., Антонова В. К. М., 1976. 152 с.
2. Платэ Н. А., Валуев Л. И., Егоров Н. С., Аль-Нури М. А. // Прикл. биохимия и микробиология. 1977. Т. 13. № 5. С. 673.
3. Платэ Н. А., Вакула А. В., Валуев Л. И., Лыс Я. И., Федосеев В. М. // Прикл. биохимия и микробиология. 1982. Т. 18. № 1. С. 81.
4. Snyder S. L., Sobociński P. Z. // Analyt. Biochem. 1975. V. 64. № 2. Р. 284.
5. Гладышев Г. П., Гибов К. М. // Полимеризация при глубоких степенях превращения и ее исследование. Алма-Ата. 1968. С. 144.
6. Энциклопедия полимеров. М. Т. 1. 1972. С. 30.
7. Brandrup J., Immergut E. N. // Polymer Handbook. 1977. 1385 р.
8. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. // Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
9. Baselga J., Llorente M. A., Nieto J. L., Hernandes-Fuentes J. // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 2. Р. 161.
10. Dušek K., Galina H., Mikes J. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1/2. Р. 19.
11. Платэ Н. А., Валуев Л. И., Синани В. А., Чупов В. В. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 2. С. 173.
12. Синани В. А., Валуев Л. И., Чупов В. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2088.
13. Платэ Н. А., Валуев Л. И., Синани В. А., Чупов В. В., Ноа О. В., Постников В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 779.
14. Платэ Н. А., Валуев Л. И., Чупов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2019.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.02.90

УДК 541(64+14):546.214

© 1990 г. Т. М. Тихонова, В. Б. Иванов, С. М. Кавун

СИНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УФ-СВЕТА И ОЗОНА ПРИ СВЕТООЗОННОМ СТАРЕНИИ ПОЛИДИЕНУРЕТАНА

При старении ненаполненных напряженных резин на основе ненасыщенных эластомеров необходимо учитывать действие не только УФ-света, но и озона. Изучено их взаимное влияние на старение полидиенуретана в условиях, моделирующих природные. Обнаружено, что УФ-свет и озон действуют не аддитивно, а взаимно усиливают влияние друг друга. По рассчитанным константам релаксации напряжения и по скорости образования трещин оценена эффективность действия стабилизирующих добавок.

УФ-свет и озон являются основными факторами, вызывающими старение полидиенов и полимерных материалов на их основе в природных условиях [1]. Несмотря на очевидную значимость, связанную с необходимостью специального подбора стабилизаторов, защищающих полимеры от светоозонного старения, проблеме взаимного влияния УФ-света и озона уделялось мало внимания. Немногочисленные работы, посвященные изучению окисления полимеров при одновременном действии УФ-света и озо-

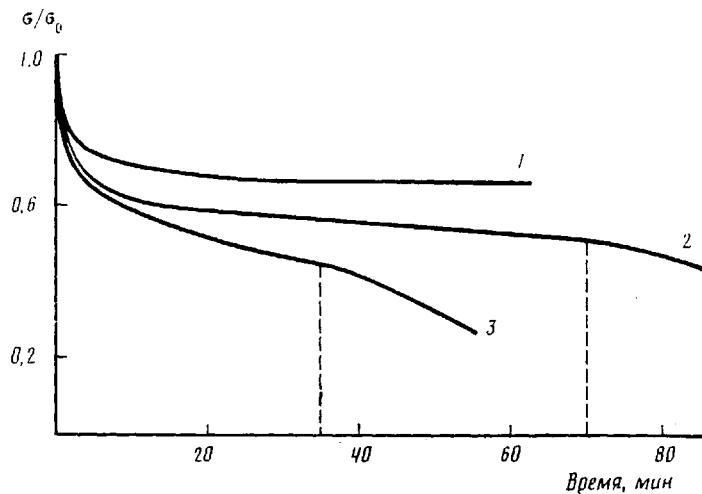
на, выполнены, как правило, в условиях, когда O_3 может фотолизоваться с образованием атомарного кислорода, способного эффективно инициировать радикально-цепное окисление [2]. Цель настоящей работы — изучить взаимное влияние УФ света и O_3 на старение полидиенуретана (ПДУ) в условиях, моделирующих природные (свет с $\lambda > 280$ нм, относительно низкие концентрации O_3). Выбор объекта исследования определялся как практической значимостью проблемы его стабилизации, так и наличием данных о кинетике окисления этого полимера при действии УФ-света [3].

Пленки ПДУ толщиной 50–200 мкм получали сшиванием преполимера олигобутадиен диола и 2,4-толуилендиизоцианата 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном [4]. Олигобутадиендиол с $M \approx 2 \cdot 10^3$ и содержанием 1,2- и 1,4-звеньев 30 и 70% синтезировали полимеризацией бутадиена с использованием в качестве инициатора азо-бис-(гидроксиизобутиронитрила). Примеси, а также бис-(2-гидрокси-3-трет-бутил-5-метилфенил)метан (I), используемый в качестве антиоксиданта для олигобутадиендиола, удаляли путем экстракции из готовых пленок ацетоном в течение 12–24 ч. Светостабилизатор — 4-гидрокси-3-метил-4'-бензолово-азобензол (II) (краситель желтый прочный 4К) и антпозонант — N-изопропил-N'-фенил-p-фенилендиамин (III) (Диафен ФП) вводили в пленки при набухании последних в ацетоне. Концентрацию добавок контролировали спектрофотометрически.

За окислением полимера следили манометрическим методом, а также по изменению ИК-спектров пленок. Образцы облучали светом с $\lambda > 280$ нм или $\lambda = 313, 365, 405$ или 436 нм, выделяемым из общего излучения лампы ДРШ-1000 с помощью светофильтров БС4, УФС2 и ЖС3, БС6 и УФС6, ЖС10 и ПС13 или ЖС11 и СС15. Интенсивность падающего на образец света определяли термоэлементом. Для получения O_3 и измерения его концентрации использовали анализатор двойных связей АДС-4М с фотохимической генерацией O_3 . Концентрацию O_3 регулировали, изменяя расход O_2 , проходящего через генератор, а также путем разбавления озонокислородной смеси воздухом. Спектры в УФ- и видимой области регистрировали на приборе «Specord UV-VIS», а в ИК-области — на приборе «Specord IR-75». Изучение релаксации напряжения проводили на приборе конструкции НИИШП [5]. За появлением трещин и разрушением образцов следили визуально. Время появления трещин определяли также по точке перегиба на кривой релаксации ($d^2\sigma/dt^2=0$).

Предварительная обработка озоном при его концентрации в смеси с O_2 от 0,005 до 0,05% (10^{-6} – 10^{-5} моль/л) в течение 1 ч существенно не изменяет чувствительность непарпряженных образцов ПДУ к УФ- и видимому свету, определяемой по зависимости скорости поглощения O_2 от длины волны света аналогично тому, как это измерено в работе [3]. При одновременном действии O_3 (концентрация 0,005%) и полихроматического света с $\lambda > 280$ нм, скорость окисления, определяемая по накоплению гидроксильных групп (плечо при 3500 см^{-1}) в пленках толщиной — 150 мкм, лишь на 30% больше, чем при облучении светом в присутствии O_2 , причем в этом случае эффект не зависит от интенсивности света при ее изменении в широком диапазоне (почти в 30 раз, от $8,2 \cdot 10^{-7}$ до $2,3 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн/ $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$). Полученные данные свидетельствуют о малом вкладе озонидов, образующихся в поверхностном слое пленок, в инициирование фотоокисления. Это, по-видимому, обусловлено как малой толщиной этого слоя вследствие высокой реакционной способности O_3 по отношению к двойным связям, так и значительной светочувствительностью хромофорных групп в ПДУ, обуславливающей высокую скорость фотоокисления этого полимера и в отсутствие озонидов [3].

Устойчивость деформированных путем растяжения на 15–20% образцов, определяемая по времени появления трещин τ_t и разрыва пленок τ_p , изменяется при одновременном действии света с $\lambda > 280$ нм и интенсивностью $2,3 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн/ $\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ и O_3 при комнатной температуре



Кинетические кривые релаксации напряжения при выдерживании растянутых на 15% пленок ПДУ толщиной 140 мкм на воздухе (1), в смеси воздуха и O_3 ($6 \cdot 10^{-4}\%$) (2) и при облучении светом с $\lambda > 280$ нм в присутствии O_3 (3). Штриховыми линиями отмечены моменты образования трещин, фиксируемые по точкам перегиба кинетических кривых

($22 \pm 2^\circ$) существенно более резко (табл. 1). Поскольку при действии только УФ-света растрескивания образцов не наблюдали ($\tau_t > 300$ мин), в данном случае действие УФ-света и O_3 можно считать синергетическим, т. е. неаддитивно усиливающим друг друга. Это особенно хорошо видно на примере образца, содержащего антиозонант III. Данный образец длительное время не растрескивается не только под действием УФ-света, но и озона (табл. 1), но почти так же быстро растрескивается при одновременном действии света и озона, как и нестабилизированный образец.

Релаксация напряжений при старении ПДУ под действием света и O_3 (рисунок) качественно соответствует закономерностям, характерным для термического и термоокислительного старения [6], но имеет и свою особенность — наличие точки перегиба. Существование точки перегиба обусловлено образованием при озонном и светоозонном старении трещин, а быстрая релаксация на глубоких стадиях — их ростом, а затем и разрушением образца. Как и в работах по термической деструкции [5, 6], можно полагать, что скорость релаксации напряжений непосредственно после начальной стадии быстрой физической релаксации определяется как медленной физической релаксацией, так и химическими процессами, протекающими в полимере. В табл. 2 суммированы данные по константам релаксации, определяемым в предположении о ее протекании в дан-

Таблица 1

Время образования трещин τ_t и разрушения образцов τ_p при действии только O_3 и совместном действии O_3 и света на ПДУ

O_3 , об. %	Стабилизатор	τ_t , мин		τ_p , мин	
		O_3	УФ+ O_3	O_3	УФ+ O_3
0,005	—	9	3	18	9
0,005	I (0,7%)	9	4	17	11
0,005	II (0,4%)	10	4	15	6
0,0006	—	69	32	—	—
0,0006	II (0,4%)	15	12	—	—
0,0006	III (1,0%)	100	36	—	—

Таблица 2

Константы релаксации напряжения (мин^{-1}) при выдерживании пленок ПДУ на воздухе или в атмосфере O_2 (k_m), в присутствии O_3 (k_o), при облучении светом (k_Φ) и при совместном действии света и озона ($k_{o\Phi}$)

Стабилизатор	k_m	$k_{o\text{ эф}}$	$k_o = k_{o\text{ эф}} - k_m$	$k_{\Phi\text{ эф}}$	$k_\Phi = k_{\Phi\text{ эф}} - k_m$	$k_{o\Phi\text{ эф}}$	$= k_{o\Phi\text{ эф}} - k_m$
II (0,4%)	3,2	7,4	4,2	14	11	19	16
III (1,0%)	5,5	5,9	0,4	18	12	24	18
Без стабилизатора	1,9	3,0	1,1	9,0	7,1	10	8,4

ном временном интервале по экспоненциальному закону [6]. Эффективные константы скорости релаксации при действии только O_3 ($k_{o\Phi}$) или света (k_Φ), а также при одновременном действии O_3 и света ($k_{o\Phi\text{ эф}}$) определяли экспериментально путем графического дифференцирования кинетических кривых релаксации на одинаковых временных интервалах после стадии быстрой физической релаксации. Значения констант рассчитывали в предположении аддитивности процессов под действием данного фактора (или двух факторов) и процесса медленной физической релаксации, протекающей с константой k_m .

Поскольку, как показывает опыт, скорость фотохимической релаксации для ПДУ, как и скорость его фотоокисления, в ~ 2 раза выше, чем аналогичного полиэфируретана, полученные значения можно использовать в качестве относительной меры не только физических, но и химических процессов, протекающих при старении, несмотря на их эффективный характер, обусловленный протеканием процесса старения под действием O_3 и УФ-света в тонком поверхностном слое образца.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что для нестабилизированного образца, а также образца, содержащего светостабилизатор II, достаточно хорошо соблюдается аддитивность: константа скорости релаксации напряжения при одновременном действии УФ-света и O_3 ($8,4$ и 16 мин^{-1}) в пределах точности эксперимента (около 20%, как и при регистрации трещин) соответствует сумме констант релаксации под действием только УФ-света или O_3 ($8,2$ и 15 мин^{-1}). Следовательно, неаддитивность, наблюдаемая при изучении образования трещин (табл. 1), не обусловлена, как и при старении ненапряженных образцов, изменением кинетики химических процессов, а имеет, по-видимому, физико-механическую природу и связана со структурированием полимера под действием света. Заметный синергизм между O_3 и УФ-светом, наблюдаемый в присутствии антиозонанта III, как и синергизм при образовании трещин (табл. 1), обусловлен расходованием антиозонанта III под действием света и, следовательно, имеет главным образом химическую природу.

Так как полученные в данных условиях результаты хорошо коррелируют с результатами испытаний атмосферостойкости стабилизированного ПДУ, синергизм при одновременном воздействии озона и света надо учитывать при испытаниях атмосферостойкости и стабилизации эксплуатируемых в напряженном состоянии изделий из этого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев Ю. С., Дегтева Т. Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. М., 1986. 264 с.
2. Rabek J. F., Lucki J., Ranby B., Watanabe Y. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 2. P. 40.
3. Ivanov V. B., Kaushin S. M., Tikhonova T. M. // Angew. Makromolek. Chemie. 1990. V. 176/177. С. 147.
4. Анисимова Е. Г., Котова З. Н., Тункель И. М., Галата Л. А. // Каучук и резина. 1972. № 9. С. 7.

5. Дашевский Л. И., Кавун С. М., Лыкин А. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2758.
6. Дашевский Л. И., Кавун С. М., Лыкин А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 216.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
15.02.90

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. М. К. Курбаналиев, В. Ф. Лобанцова, Н. Н. Киселева

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАПРЯЖЕННЫХ ПЛЕНОК НИТРОНА

Исследована кинетика набухания пленок нитрона, подвергнутых действию растягивающего напряжения в воде и водных растворах окислителей при разных температурах. Показано, что коэффициенты диффузии и постоянная набухания в исследованных средах практически не меняются при увеличении приложенного напряжения, а сорбция марганца возрастает. Влияние напряжения на скорость сорбции марганца полимером увеличивается с повышением температуры.

Создание новых сорбционных материалов, способных селективно извлекать определенные элементы из различных растворов, является весьма актуальной задачей.

Исследование свойств и структуры полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах, с целью выяснения возможности применения их в качестве потенциальных сорбентов посвящены работы [1–3], авторы которых впервые установили корреляцию между механическими и адсорбционными свойствами полимерных материалов.

В этой связи представляло интерес исследовать влияние растягивающего напряжения на кинетику набухания пленок нитрона в воде, водных растворах перманганата и бихромата калия, а также кинетику сорбции металлов полимером при разных температурах.

Пленки нитрона получали путем полива 5%-ного раствора в ДМФА на специальную подложку с последующим высушиванием пленки при 313 К. Остаток растворителя в полимерных пленках контролировали методом ИК-спектроскопии. Образцы для исследования вырубали в виде лопаток с размерами рабочей части 22×6 мм и полосок 40×10 мм. Набухание пленок нитрона, подвергнутых одноосному растяжению на машине Журкова, проводили в воде и в водных растворах бихромата и перманганата калия [4]. Сорбцию ионов марганца нитроном определяли фотометрически после сжигания пленок в соответствии с методикой [5]. По кинетическим кривым набухания рассчитывали постоянную набухания k и коэффициент диффузии D [6].

Проведенные исследования показали, что кинетические кривые набухания в воде и в растворе бихромата калия идентичны и соответствуют так называемому псевдонармальному типу, характеризующему ограниченное набухание [6]. Как видно из рис. 1, у ненапряженного полимера в первые 2 ч увеличение степени набухания незначительно и носит прямолинейный характер. Насыщение достигается через 4 ч и не превышает 5% от массы.

Под воздействием растягивающего напряжения увеличивается предельная степень набухания до 9% при 293 К, до 10% при 303 К и до 14%