

сдвиговые межмолекулярные силы определяют предел текучести волокон при поперечном нагружении (40 МПа [13]). Отношение этой величины к прочности при растяжении является малым параметром $\approx 10^{-2}$. Как следствие, L_c составляет как минимум 100 характерных длин ПАБИ-волокна (т. е. 100 длин С–Н связи или 100 диаметров бензольного кольца). Реально L_c может быть еще больше из-за проскальзывания концов молекулы. По этой причине как нагружить, так и разгрузить молекулу можно лишь на участке длиной $L > L_c$, а более мелкие дефекты структуры молекула просто «не замечает» и ее натяжение остается постоянным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сталевич А. М., Роот Л. Е. // Хим. волокна. 1980. № 5. С. 36.
2. Рогозинский А. К., Турусов Р. А. // Механизмы повреждаемости и прочность гетерогенных материалов/Под ред. Лексовского А. М. Л., 1985. С. 80.
3. Абрамчук С. С. // Механика композит. материалов. 1986. № 3. С. 387.
4. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 6. С. 448.
5. Slutsker L. I., Utevskii L. E., Chereiskii Yu. Z., Perepelkin K. E. // Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 58. P. 339.
6. Gaymans R. G., Tijssen J., Harkema S., Bantjes S. // Polymer. 1976. V. 17. P. 517.
7. Слуцкер А. И., Исмонкулов К., Черейский З. Ю., Добровольская И. П., Мирзоев О. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 424.
8. Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2355.
9. Абрамчук С. С., Димитриенко И. П., Киселев В. Н. // Методы и средства диагностики несущей способности изделий из композитов. Рига, 1983. С. 102.
10. Blasenbray S., Pechhold W. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. № 1. P. 176.
11. Peterlin A. // Ultra-high Modulus Polymers/Ed. by Chiferri A., Ward I. M. L., 1979. Ch. 10.
12. Capaccio G., Gibson A. G., Ward I. M. // Ed. by Chiferri A., Ward I. M. L., 1979. Ch. 1.
13. Баженов С. Л., Козий В. В., Берлин А. А., Куперман А. М., Зеленский Э. С., Лебедева О. В. // Докл. АН СССР. Т. 303. № 5. С. 1155.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30.08.89

УДК 541.64:543.943

© 1990 г. М. Ю. Матвеев

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ

Окисление полиизопренового каучука синглетным кислородом протекает в основном по механизму химической реакции с константой скорости $2,4 \cdot 10^4$ л/моль·с. Основным продуктом окисления пленок полиизопрена является гидропероксид. Отмечено, что при использовании в качестве сенсибилизатора розового бенгальского получаются ошибочные значения квантового выхода окисления полимера из-за агрегации красителя в матрице полиизопрена.

В работе [1], посвященной роли синглетного кислорода (${}^1\text{O}_2$) в процессах фотоокисления полидиенов, показано, что окисление полиизопренового каучука в естественных условиях протекает в основном по радикально-цепному механизму. Однако промышленные каучуки содержат часто добавки, которые способны генерировать синглетный кислород при облучении их видимым светом. При переходе к более длинноволновому свету скорости образования радикалов и соответственно радикально-цепного процесса снижаются. В присутствии добавок, генерирующих ${}^1\text{O}_2$ под действием более длинноволнового света, это приводит к увеличению отно-

сительной значимости реакций $^1\text{O}_2$, и при достаточно длинноволновом облучении (при котором радикалы уже не образуются) весь процесс фотокисления может быть обусловлен исключительно реакциями $^1\text{O}_2$ [1].

В статье [2] приведены данные о квантовых выходах окисления различных каучуков при сенсибилизации розовым бенгальским. На основании малых величин этих выходов был сделан вывод о том, что существенный вклад во взаимодействие $^1\text{O}_2$ с полизопреновым каучуком вносит процесс физической дезактивации $^1\text{O}_2$, индуцируемый химическим взаимодействием последнего с $^1\text{O}_2$. В работе [3] прямым методом по люминесценции $^1\text{O}_2$ были определены константы скорости дезактивации $^1\text{O}_2$ молекулами полизопренового каучука и полибутадиена (ПБ) в разных средах. Для каучука константа скорости дезактивации $^1\text{O}_2$ равна $2,4 \cdot 10^4$ л/моль·с, а для ПБ — $1,2 \cdot 10^4$ л/моль·с. Однако в этой работе природу процессов дезактивации $^1\text{O}_2$ полизопренового каучука не исследовали, поэтому разделение вкладов химической реакции и физического тушения в указанные величины констант требует химического анализа данного процесса.

Механизму взаимодействия полизопренового каучука с синглетным кислородом посвящена настоящая работа. Здесь определены квантовые выходы окисления каучука при сенсибилизации разными донорами $^1\text{O}_2$ и облучении образцов на разных длинах волн.

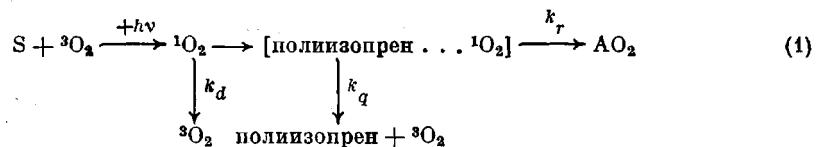
В работе использовали промышленный стереорегулярный изопреновый каучук СКИ-3М с содержанием 1,4-*цис*-звеньев более 96%. Полимер очищали переосаждением из растворов в хлороформе метанолом. Сенсибилизаторы (антрацен фирмы «Aldrich») использовали без дополнительной очистки, акридин и протопорфирин очищали перекристаллизацией из гексана. Хлороформ применяли квалификации х.ч. Пленки толщиной 40–60 мкм готовили на целлофановых подложках [4].

Пленки облучали лампой ДРШ-1000, интенсивность которой уменьшали сетками разной плотности. Линию 365 нм выделяли светофильтрами УФС-6 и БС-6. Линию 436 нм выделяли светофильтрами СС-15 и ЖС-12, а линию 546 нм — ОС-11, ПС-7 и СЗС-21.

Активацию источника проводили раствором ферриоксалата калия и контролировали термоэлементом, откалиброванным на разные длины волн.

Поглощение кислорода измеряли на разъемной манометрической установке с возможностью параллельного измерения спектров на спирографотометре «Specord UV-VIS» и на инфракрасном спирографотометре «Specord IR-75».

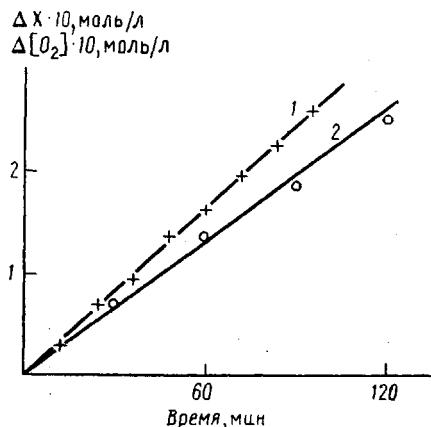
Окисление полизопрена синглетным кислородом описывается схемой [5]



В этой схеме не учитывается взаимодействие $^1\text{O}_2$ с сенсибилизатором S. Для антрацена константа скорости взаимодействия с $^1\text{O}_2$ равняется $1,5 \cdot 10^5$ л/моль·с в бензole [3]. При концентрациях меньше 10^{-2} моль/л, используемых в экспериментах, константа дезактивации $^1\text{O}_2$, связанная взаимодействием с сенсибилизатором, меньше 10^3 с $^{-1}$, в то время как тушение $^1\text{O}_2$ двойными связями в полизопрене протекает с константой дезактивации $3 \cdot 10^5$ 1/c, что на три порядка больше. Для антрацена и других сенсибилизаторов экспериментально наблюдалось отсутствие влияния концентрации сенсибилизатора на время жизни $^1\text{O}_2$ в разных полимерах. Согласно схеме (1), для квантового выхода окисления полизопрена получаем формулу

$$\frac{1}{\Phi_{\text{AO}_2}} = \frac{1}{\Phi_{^1\text{O}_2}} \left(\frac{k_r + k_q}{k_r} + \frac{k_d}{k_r [\text{полизопрен}]} \right), \quad (2)$$

Зависимости поглощения O_2 (1) и накопления гидропероксида (2) от времени для пленок полизопрена, сенсибилизованных антраценом



где Φ_{O_2} — квантовый выход синглетного кислорода; k_d — константа скорости дезактивации 1O_2 полимерной матрицей; k_g — константа скорости тушения, индуцированного реакцией 1O_2 с полизопреном; k_r — константа скорости химической реакции 1O_2 с полизопреном. В данной работе Φ_{O_2} определяли по поглощению кислорода либо накоплению гидропероксида — единственного продукта окисления полизопрена синглетным кислородом [6].

Величина квантового выхода окисления, согласно формуле (2), позволяет определить вклад химической реакции в процесс дезактивации 1O_2 в каучуке. Результаты измерений квантовых выходов окисления по поглощению кислорода и накоплению гидропероксида на длине волнны 3400 см^{-1} (коэффициент экстинкции принят равным 55 [7]) с использованием различных сенсибилизаторов представлены в таблице. На рисунке приведены кривые поглощения O_2 и накопления гидропероксида от времени для пленок полизопрена, сенсибилизованных антраценом. Сенсибилизаторы протопорфирин, антрацен и акридин хорошо растворяются в полизопрене до концентраций 10^{-2} — 10^{-3} моль/л, что при описанной выше процедуре приготовления пленок приводит к достаточно равномерному распределению сенсибилизатора по образцу. Однако величина квантового выхода, полученная для образцов, содержащих акридин, больше единицы. Из литературы известно [6], что процесс окисления полизопрена, сенсибилизированный акридином, протекает специфическим образом в жидким растворе.

В настоящей работе наблюдали значительное изменение спектра самого акридина в видимой области. В ИК-спектре в ходе окисления увеличивается полоса поглощения на длине волнны 1660 см^{-1} , отвечающая образованию карбонильных групп, в то время как отсутствуют видимые изменения спектра в области 3400 см^{-1} . Вероятно, акридин участвует в развитии радикально-цепного процесса окисления полизопрена, одним из основных продуктов которого являются карбонильные соединения [8]. Поэтому с акридином получено завышенное значение квантового выхода.

Квантовые выходы окисления полизопрена синглетным кислородом, сенсибилизированного различными соединениями на разных длинах волн

Сенсибилизатор	Действующий свет, нм	Квантовый выход	
		по поглощению O_2	по накоплению ROOH
Антрацен	365	0,4	0,2
Протопорфирин	436	0,4	0,4
Протопорфирин	546	0,4	0,3
Акридин	365	1,5	—

Остальные квантовые выходы (таблица) получились в пределах 0,3–0,4, что соответствует квантовым выходам генерации ${}^1\text{O}_2$ этими сенсибилизаторами в полизопрене.

Независимость величины квантового выхода от длины волны облучения и от сенсибилизатора свидетельствует о незначительном вкладе цепной реакции в окисление полизопрена в данных условиях по сравнению с реакцией с синглетным кислородом. Добавление акцептора радикалов 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола в концентрации 0,3 вес.% не повлияло на скорость окисления исследуемых пленок полизопрена. Это подтверждает отсутствие существенного вклада радикально-цепного процесса в окисление полизопрена в данных экспериментальных условиях.

Таким образом, согласно формуле (2), можно сделать вывод о том, что полизопрен дезактивирует ${}^1\text{O}_2$ в значительной степени путем химической реакции, константа скорости которой, согласно работе [3], равна $2,4 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$.

Для проверки результатов, полученных в работе [2], было проведено окисление полизопрена, сенсибилизированное розовым бенгальским. Растворимость этого красителя в полизопрене недостаточна для растворения его в необходимых концентрациях. Величина квантового выхода, как и в работе [2], получилась значительно меньшей, чем для хорошо растворимых сенсибилизаторов (таблица), и изменялась в пределах от 0,004 до 0,023 в зависимости от использовавшейся методики приготовления пленки. Спектр розового бенгальского в видимой области был уширен относительно жидкофазного, что указывает на димеризацию красителя в пленках. Квантовый выход расходования акцептора ${}^1\text{O}_2 - 9,10$ диметилантрацена оказался столь же малым (0,005), как и квантовый выход окисления полизопрена. В связи с плохой растворимостью розового бенгальского его использование приводит к заниженным значениям квантового выхода, поэтому вывод работы [1] об эффективном протекании процесса тушения ${}^1\text{O}_2$, индуцируемого химической реакцией, является ошибочным. Как и в растворе, тушение ${}^1\text{O}_2$ связано с реакцией окисления полизопрена.

Наблюдаемое очень сильное различие в значениях константы химической реакции ${}^1\text{O}_2$ с полизопреном в пленке ($2,4 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$) и в жидким растворе ($1 \cdot 10^6 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ [2]) показывает, что реакция ${}^1\text{O}_2$ с полизопреном является структурно-чувствительной. Это может быть использовано, например, для оценок молекулярной подвижности полимерных матриц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В. Б., Кузнецова М. Н., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228, № 5. С. 1144.
2. Золотой Н. Б., Кузнецова М. Н., Иванов В. Б., Карпов Г. В., Скурат В. Е., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 658.
3. Дарманян А. П., Матвеев М. Ю. // Хим. физика. 1986. № 11. С. 1488.
4. Ефремкин А. Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986.
5. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. С. 136.
6. Colub M. A., Rosenberg M. L., Gemter R. V. // Rubber Chem. and Technol. 1977. V. 50. P. 704.
7. Nowakowska M. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. S. 1087.
8. Beavan S. W., Phyllipps D. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 10. P. 925.

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

Поступила в редакцию
04.09.89