ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1996, том 38, № 12, с. 2049–2052

УДК 541.64:539.199:546.214

КОНФОРМАЦИОННО-НЕРАВНОВЕСНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЫ И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ: КИНЕТИКА ПРИСОЕДИНЕНИЯ ОЗОНА К ДЕФОРМИРОВАННЫМ И НЕДЕФОРМИРОВАННЫМ ПОЛИДИЕНАМ

© 1996 г. **С. Д. Разумовский, В. В. Подмастерьев**

Институт биохимической физики Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 21.03.96 г.

Исследована кинетика присоединения озона к связям C=C поверхности деформированных и недеформированных пленок сшитых полидиенов. В условиях опытов присоединение протекало в смешанной диффузионно-кинетической области. Показано, что растяжение бутилкаучука в интервале 0–100% не оказывает заметного воздействия на скорость присоединения озона к связям C=C цепи, но сильно влияет на состав функциональных групп и скорость фрагментации макромолекул. Это свидетельствует об отсутствии влияния конформационной неравновесности на скорость первичной реакции присоединения озона и о ее сильном воздействии на механизмы и скорости последующих стадий.

При описании особенностей протекания сложных биохимических и химических процессов приходится привлекать представления о связи между деформациями макромолекул и изменениями их физических и химических свойств [1–4]. Деформированные и недеформированные макромолекулы по-разному взаимодействуют со светом [5, 6], многими химическими реагентами [1, 7, 8]; заметно уменьшается долговечность изделий из полимеров [9, 10].

При больших деформациях макромолекул, влияющих на длину химических связей и величину валентных углов, изменения реакционной способности структурных звеньев велики и их удается хорошо связать с силами, вызывающими эти деформации [11]. Менее ясна ситуация, когда действующие силы недостаточны для искажения валентных связей и углов, но способны удерживать макромолекулы в конформациях, далеких от равновесных. В настоящей статье приведены результаты измерения скорости присоединения озона к связям C=C деформированных и недеформированных пленок диеновых эластомеров и наблюдения сопутствующих эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Озон получали в электрическом разряде в потоке кислорода, скорость подачи газовой смеси 1.7 см^3/с. Концентрацию озона на входе и выходе из реактора измеряли спектрофотометрически при λ = 254 нм. Реактор представлял собой плоский стеклянный сосуд малого объема (~3 см^3), в который помещали растянутый образец, закрепленный в держателе перпендикулярно направлению движения газовой смеси. Держатель с образцом вращались для более равномерного контакта с озоном (60 об/мин). В опытах использовали вулканизованные серой ненаполненные пленки на основе *цис*-полиизопрена (**СКИ-3**), *цис*-полибутадиена (**СКД**), полихлоропрена (**ПХ**) и бутилкаучука (**БК**). Из пленок вырезали ленты 0.5 × 3.0 см. Растянутые на требуемую длину ленты помещали в реактор, где они обдувались потоком кислорода с заданным содержанием озона. Концентрация озона на входе в реактор составляла 6.9 × × 10^{-8} моль/л, концентрация на выходе изменялась в течение опыта; соответствующее ей изменение оптической плотности записывалось самописцем и позже пересчитывалось на концентрацию озона по калибровочному графику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты с недеформированными образцами

Макромолекулы полидиенов в исходных недеформированных пленках вулканизатов находились в конформациях, близких к равновесным. Это обусловлено предысторией получения вулканизатов (вулканизацию проводили при 140–150°C) и согласуется с комплексом их физических и химических свойств.

При контакте газового потока $O_2 + O_3$ с недеформированными образцами озон эффективно поглощался и наблюдалась заметная разница между его концентрациями на входе и выходе из реактора. Характерные кривые поглощения озона образцами различной природы приведены на рис. 1. На кривой поглощения можно выделить три участка: начальный, нестационарный (~180 с) соответствует времени заполнения реактора газовой смесью; он наблюдается как при наличии

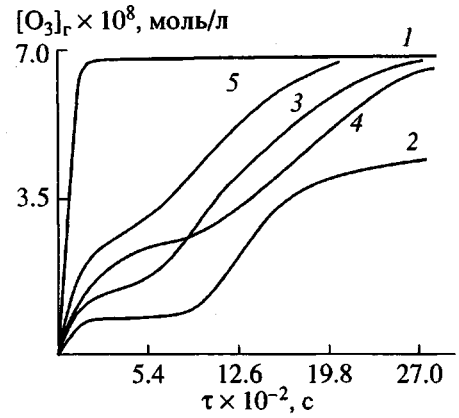


Рис. 1. Зависимость концентрации озона на выходе из реактора $[O_3]_г$ от времени контакта образца с газовым потоком: *1* – пустой реактор, *2* – СКИ-3, *3* – СКД, *4* – ПХ, *5* – БК.

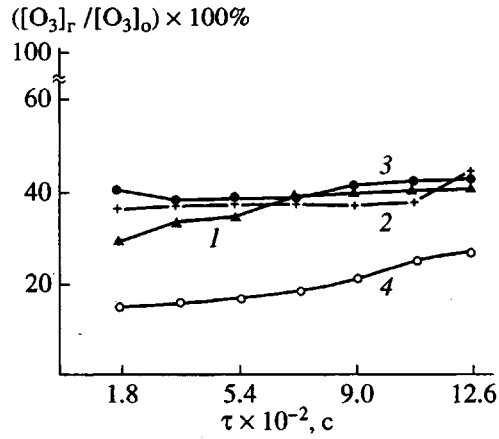


Рис. 2. Зависимость относительной доли поглощенного озона ($[O_3]_г/[O_3]_o$) от времени экспозиции растянутых образцов в атмосфере озона: *1* – БК (недеформированный), *2* – БК (100%), *3* – ПХ (20%), *4* – СКИ-3 (20%).

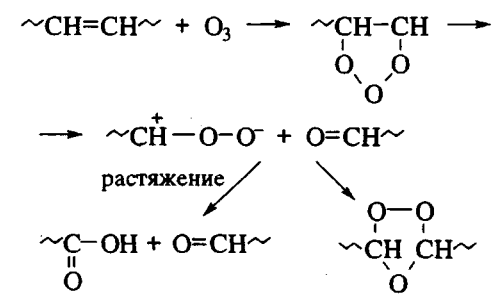
образца эластомера в реакторе, так и в его отсутствие; второй участок – пологое плато на кривой характеризует скорость поглощения озона в результате быстрых химических реакций на поверхности образца (реакции озона с доступными связями C=C поверхности и подповерхностных слоев); на третьем участке происходит быстрое увеличение концентрации озона до уровня, близкого к содержанию озона на входе в реактор ($[O_3]_o$); этот участок соответствует области, в которой израсходованы реакционноспособные группы C=C и практически весь озон покидает реактор, не успевая прореагировать с насыщенными фрагментами макромолекул поверхностного слоя.

Таблица 1. Значения [F], k_f и доля озона ΔO_3, израсходованного на реакцию с соответствующей группой в макромолекуле ПБ

Группа	[F], моль/кг	k_f, л/моль с	ΔO_3
C=C	18.5	5×10^4 [12]	0.99
C–H	111	10^{-3} [13]	$\sim 10^{-5}$
$-S_x-$	0.1	50 [14]	$\sim 10^{-4}$

Кривая *1* на рис. 2 характеризует скорость изменения концентрации озона на выходе из реактора в отсутствие образца, а также в присутствии образца, предварительно прореагировавшего с озоном. Разница высот между кривой *1* и остальными показывает, что за время контакта газовой смеси с образцом в ячейке успевает поглотиться 40–70% поступившего озона. При этом весь поглотившийся озон реагирует со связями C=C макромолекул, не затрагивая фрагментов иного строения. Относительный вклад различных функциональных групп макромолекул в поглощение озона можно оценить по известным кинетическим данным. В условиях опытов относительная скорость реакций озона с соответствующими функциональными группами пропорциональны k_f[F], где [F] – концентрация соответствующей функциональной группы, k_f – константа скорости. В табл. 1 приведены результаты оценок долей озона, израсходованных на реакции с функциональными группами макромолекул полибутадиена. Видно, что в присутствии связей C=C озон полностью расходуется на реакцию с ними.

Механизм реакции озона со связями C=C макромолекул можно представить схемой [15]



Первой стадией реакции является быстрое и необратимое присоединение озона к связи C=C ($k \sim 10^4$–10^5 л/моль с). Поэтому скорость исчезновения озона в системе является мерой скорости реакции. В условиях опытов реакция протекала в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Это видно из сопоставления скоростей поглощения озона образцами, имеющими различные заместители при связи C=C (H, CH_3, Cl), с константами скорости присоединения озона к связям C=C тех же макромолекул в растворах, когда диффузионные ограничения были устранены (табл. 2). Данные табл. 2 показывают, что при отношении констант скорости присоединения озона к C=C-связям ПХ и СКИ-3, равном 1 : 10, скорость поглощения озона поверхностями пленок v_{O_3} различалась менее, чем в 2 раза (~1.6). Однако при

Таблица 2. Удельная скорость поглощения озона разными эластомерами (v_{O_3}) и константы скорости реакций озона с соответствующими макромолекулами в растворах [16]

Эластомер	Строение реакционного центра	[–C=C–], моль/кг	$v_{O_3} \times 10^{11}$, моль/м^2 с	$k_f \times 10^{-4}$, л/моль с
СКИ-3	$-\overset{\overset{CH_3}{\vert}}{C}=CH-$	14.7	2.6	10.5
СКД	–CH=CH–	18.5	2.2	5.1
ПХ	$-\overset{\overset{Cl}{\vert}}{C}=CH-$	11.3	1.66	1.0

этом разница в скоростях была устойчиво наблюдаема (рис. 1) и изменялась в соответствии с изменением природы реакционной способности реагирующего фрагмента. Отсюда следует, что, несмотря на наличие диффузионных ограничений, экспериментальная система хорошо чувствовала все изменения в реакционной способности связей C=C исследуемого образца, а скорость поглощения озона могла служить индикатором этого изменения.

Опыты с конформационно-неравновесными макромолекулами

Во второй серии опытов была исследована кинетика поглощения озона сшитыми пленками БК – сополимера изобутилена с изопреном. Конформационная неравновесность создавалась растяжением пленок. При этом все отрезки цепей между узлами сетки, или по крайней мере значительная их часть, выводились из равновесного (скрученного в клубки) состояния, распрямляясь в направлении растяжения.

Анализ зависимости величины среднеквадратичного расстояния между концами отрезка h от структурных характеристик цепи

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{n}b\left(\frac{1+\cos\alpha}{1-\cos\alpha}\right)^{1/2}$$

(n – число мономерных единиц в отрезке, b – длина проекции мономерного звена, α – угол свободного вращения в сочленении цепи) показывает, что элементами, чувствительными к деформациям, являются межзвенные сочленения и их углы. Можно принять, что подвижность фрагментов коррелирует с эластичностью материала. Известно, что для чистого полиизопрена коэффициент эластичности по отскоку составляет 60–70 ед., в то время как для полиизобутилена – 10–12. Поэтому можно ожидать, что в растянутом БК, начиная с малых деформаций, основная часть изопреновых звеньев будет находиться в состоянии максимального конформационного возбуждения. В то же время, более жесткие полиизобутиленовые мостики между ними будут деформироваться в меньшей степени и пропорционально приложенному усилию.

В опытах образцы были деформированы на 0, 20, 50 и 100%. Деформация на 100% как предельная была выбрана по двум соображениям: во-первых, в предположении, что все изопреновые звенья были деформированы до конформационного предела уже при меньших деформациях; во-вторых, из-за малого числа сшивок (~1 на 100 звеньев цепи) пленки не выдерживали растяжения более 200% и необходимо было поддерживать запас прочности в течение всего времени наблюдения.

Результаты опытов по поглощению озона растянутыми пленками приведены на рис. 2. Видно, что зависимости $([O_3]_r/[O_3]_0) = f(\tau)$ для пленок с разной величиной растяжения практически накладываются одна на другую. Небольшие различия в положении кривых на графике, по-видимому, обусловлены трудностями поддержания постоянства поверхности в условиях больших деформаций и протекания интенсивных релаксационных процессов.

Как следует из изложенного, в пределах точности опытов, C=C-группы конформационно-неравновесных макромолекул реагируют с озоном с теми же скоростями, что и C=C-группы макромолекул в равновесном состоянии. Эти результаты, на первый взгляд, противоречат описанным ранее эффектам влияния механических нагрузок на скорость озонного растрескивания диеновых вулканизатов [1, 15] и на скорость накопления продуктов реакции при действии озона на радиационно сшитые полидиены [17]. Однако более внимательное рассмотрение полученных в нашей работе и опубликованных ранее результатов показывает, что они хорошо согласуются между собой. Озонное растрескивание является конечным результатом длинной цепи химических реакций и молекулярных смещений. Причем актом, отвечающим за формирование трещин, является вытягивание разорванных фрагментов макромолекул из клетки под действием сил растяжения в момент их образования (показано выше на схеме). При этом озон может присоединяться к образцу, не нарушая целостности макромолекул (нерастянутый образец) или нарушая ее (растянутый образец). При очень малых деформациях удается наблюдать плавный переход от полного отсутствия разрывов к 100%-ному выходу из клетки [18].

Со скоростью первичной реакции присоединения озона к связям C=C процессы фрагментации совсем не взаимосвязаны.

Причина различия в кинетике накопления функциональных групп для растянутых и нерастянутых образцов [18] лежит в разной скорости расходования связей C=C на их поверхности [19]. Нерастянутый образец быстро поглощает ~1.5 эквивалента озона в расчете на поверхностные связи и затем скорость поглощения сильно уменьшается (рис. 1, кривая 2). Растянутые образцы поглощают озон с почти постоянной скоростью вплоть до полного разрушения за счет эффекта обновления поверхности. Он обусловлен тем, что фрагменты разорванных макромолекул уходят с поверхности на значительную глубину (это, кстати, регистрирует метод НПВО [17]). Сказанное подтверждает и состав функциональных групп, найденных по характерным полосам в ИК-спектрах [17]: в образцах накапливались карбонильные группы (D_{1720}) и оставалось постоянным содержание двойных связей (D_{1640}). При нормальном течении реакции главными продуктами являются озониды (схема). Они характерны для нерастянутых образцов, расположены в поверхностном слое и являются эффективным барьером для дальнейшего присоединения озона. Карбонильные группы образуются на концах разорванных фрагментов (схема), при возвращении фрагментов, которые одним концом закреплены в узлах сетки, в равновесную конформацию образовавшаяся функциональная группа смещается вглубь, открывая озону доступ к новым связям C=C.

Описанные в работе результаты и обсуждение ранее опубликованных данных показывают, что конформационная неравновесность, по-видимому, не влияет на реакционную способность связей C=C макромолекул, но может существенным образом изменить механизм последующих превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов А.А., Раппопорт Н.Я., Заиков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Наука, 1987.
2. *Siu Man Liu, Wen Liang, Soriano A., Cowan J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 11. P. 4531.
3. *Колесов С.В., Кулиш Е.И., Минскер К.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1383.
4. *Almarsson O., Bruice T.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 6. P. 2125.
5. *Цветков В.Н., Цветков Н.В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
6. *Зуев Б.И., Чистяков Е.В.* Матер. VIII Всесоюз. конф. по методу фотоупругости. Таллин, 1979. Т. 1. С. 57.
7. *Кузьминский А.С., Майзельс М.Г., Лежнев Н.И.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. № 2. С. 319.
8. *Берштейн В.А., Егорова Л.М.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1260.
9. *Razumovskii S.D., Zaikov G.E.* // Degradation and Stabilization of Polymers. A Series of Comprechensive Reviews / Ed. by Ellinek H.H., Kachi H. Amsterdam: Elsevier, 1989. V. 2. P. 319.
10. *Ратнер С.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 345.
11. *Попов А.А., Разумовский С.Д., Парфенов В.М., Заиков Г.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 2. С. 282.
12. *Кефели А.А., Винницкая Е.Л., Маркин В.С., Разумовский С.Д., Гурвич Я.А., Липкин А.М., Неверов А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2633.
13. *Разумовский С.Д., Раковский С.К., Заиков Г.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 9. С. 1963.
14. *Разумовский С.Д., Шатохина Е.И., Малиевский А.Д., Заиков Г.Е.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 3. С. 543.
15. *Razumovskii S.D., Podmasterjev V.V., Zaikov G.E.* // Int. J. Polym. Mater. 1990. V. 13. № 1. P. 85.
16. *Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1713.
17. *Попов А.А., Парфенов В.М., Крашенинникова Г.А., Заиков Г.Е.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 396.
18. *Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. № 4. С. 769.
19. *Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Заиков Г.Е.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 1. С. 129.

Conformationally-Nonequilibrium Macromolecules and Their Reaction Ability: Kinetics of Ozone Addition to Deformed and Undeformed Polydienes

S. D. Razumovskii and V. V. Podmaster'ev

Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract—The kinetics of ozone molecules attachment to C=C bonds on the surface of deformed and undeformed films of cross- linked polydienes was investigated. Under the experimental conditions studied, the addition reaction proceeds under a mixed kinetic-diffusion control. It is shown that stretching of butyl rubber samples in the 0–100% range has no effect on the rate of ozone addition to the C=C bonds, but significantly influences the composition of functional groups and the rate of macromolecule fragmentation. This is an evidence that the conformationally- nonequilibrium state does not affect the rate of the primary ozone addition reaction, but markedly modifies the mechanisms and rates of the subsequent reaction stages.