

05.1;07

Влияние синглет-триплетных переходов, возбуждаемых ультрафиолетовым излучением, на высокоэластическую деформацию 1,2-синдиотактического полибутадиена

© А.Н. Чувывров, Р.К. Терегулов

Башкирский государственный университет, Уфа

В окончательной редакции 28 декабря 2007 г.

Сообщается о результатах исследований механических свойств 1,2-синдиотактического полибутадиена (1,2-СПБ) при одновременном его облучении светом с длиной волны $\lambda = 220$ nm, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Впервые экспериментально показано, что модули упругости 1,2-СПБ в этой ситуации могут изменяться более чем в 10^7 раз.

PACS: 61.41.+e

В последние годы интенсивно развивается производство и применение термоэластопластов — полимеров, способных в условиях эксплуатации, подобно вулканизированным каучукам, к большим обратимым деформациям, а при повышенных температурах, в частности, при переработке, проявлять свойства термопластов. К числу материалов, обладающих комплексом этих свойств, относится и сравнительно новый полимер — синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ).

В его молекулярной цепи попеременно чередуются ассиметрические атомы углерода D- и L-конфигурации с расположением заместителей по обе стороны цепи. Известно, что полимер с максимальным количеством 1,2 звеньев, приближающимся к 100%, является полностью пластиком. В то же время замечено, что присутствие 1,4 звеньев делает его менее жестким и появляются две температуры стеклования, указывающие на возможное образование в структуре нескольких граничащих фаз. Физико-механические свойства 1,2-СПБ подробно исследованы и описаны в работах [1–10].

Кривая „деформация–напряжение“ по стандарту „JSR RB“ подобна аналогичной кривой этиленвинилацетатного сополимера и занимает промежуточное положение между характеристиками кристаллических и аморфных полимеров. Предел текучести стандарта „JSR RB“ по Японской классификации 1,2-СПБ также аналогичен полиэтилену [1].

Целью настоящей работы было изучение механических свойств 1,2-СПБ при одновременном его облучении УФ-излучением с длиной волны 220 nm, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу двойных связей боковых групп. Механические свойства исследовались на разрывной установке ЦМ I-40 с одновременной подсветкой УФ-излучением через фильтр, пропускающий свет с длиной волны 220 nm. Влияние деформации на структуру полимера контролировалось поляризационным микроскопом с видеокамерой РС1-2. Предельная точность при определении силы нагрузки, прикладываемой к образцам, составляла 0.1 N, а точность определения длины их растяжения $5 \cdot 10^{-4}$ m. Скорость развертки подбиралась такой, чтобы при растяжении образца полимера и действии УФ-излучения молекулы 1,2-СПБ не успевали сшиваться и составляла $5 \cdot 10^{-4}$ m/s. Кроме того, образцы перед исследованием или прессовались при нагрузке до 40 kN/m², или подвергались мощному УФ-облучению, которое инициировало раскрытие двойных связей и образование радикалов, приводящих к сшивке части молекул 1,2-СПБ. Исследуемые образцы вырубались в форме двойной лопатки с толщиной $8 \cdot 10^{-3}$ m.

Рассмотрим кривые зависимостей „напряжение–растяжение“ т.е. зависимость σ от ε , где ε — относительное удлинение. Величина σ зависит от упругой части образца и не оказывает какого-либо влияния на упругие напряжения, но она обеспечивает текучесть образца в продольном и поперечном направлениях.

При деформации образцов из 1,2-СПБ, полученных методом литья, наблюдается типичная кривая зависимости $\sigma-\varepsilon$ для стеклообразных эластомеров (рис. 1) с небольшим плато текучести, а разрыв происходит путем образования эллипсоидальных микропор.

Известно, что 1,2-СПБ обладает высокой фоточувствительностью. Поэтому рассмотрим влияние УФ-излучения на его механические свойства.

Под воздействием мощного (10^4 W/m²) УФ-излучения в течение длительного времени происходит его упрочнение с одновременным уменьшением предела прочности (рис. 1–3). На кривой зависимости

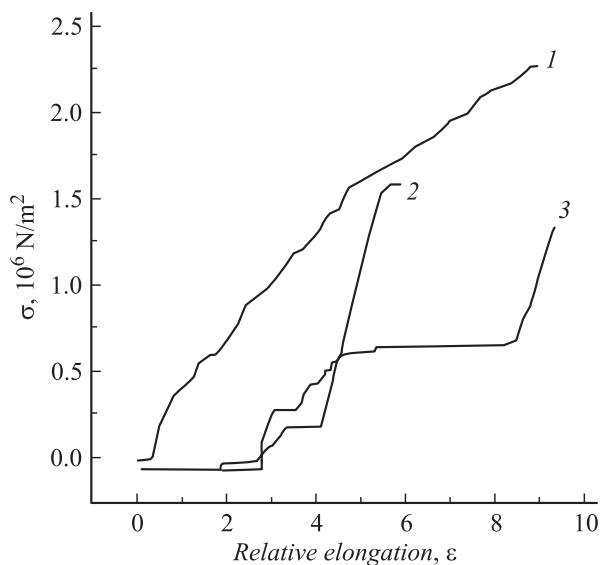


Рис. 1. Кривые зависимости: 1 — $(\sigma-\epsilon)$ для 1,2-СПБ, полученного методом литья из раствора; 2 — зависимости $(\sigma-\epsilon)$ образцов 1,2-СПБ, предварительно облученного УФ в течение 20 min; 3 — с одновременной засветкой УФ при деформации.

$\sigma-\epsilon$ характерным является появление множества площадок с высокой эластичностью, природа которых объясняется формированием областей с различными модулями упругости (например, сферических включений с различной кристаллической структурой). Это свидетельствует и о структурных преобразованиях при УФ-облучении внутри молекул. Из-за синглет-триплетных переходов двойных связей, например их сшивки, увеличения средней молекулярной массы и образования новых связей путем интенсивного захвата кислорода. Об этом же напрямую свидетельствует исчезновение флюоресценции образцов 1,2-СПБ после длительного облучения ультрафиолетом. Следует отметить, что при деформации образец полимера в конце концов растягивается в нить с относительным удлинением до $10^4\%$.

При растяжении с одновременной засветкой УФ-облучения с длиной волны 220 nm образцы твердого 1,2-СПБ теряют полностью или частично упругие свойства, и деформация становится чисто высокоэластичной

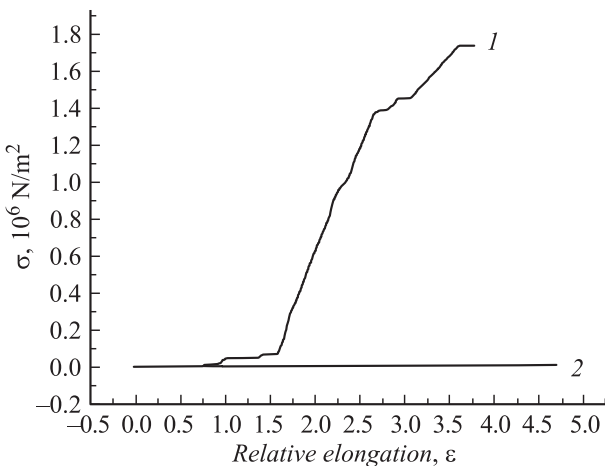


Рис. 2. Зависимости ($\sigma-\epsilon$) для 1,2-СПБ, предварительно облученного УФ в течение 80 min (1), и с одновременной засветкой (2) при деформации.

(рис. 1, 2). В случае большего времени облучения УФ-светом характер разрушения 1,2-СПБ близок к разрушению хрупкого тела (рис. 2), с образованием микротрещин, перпендикулярных направлению деформации. Однако при деформации образцов, облученных ультрафиолетом в течение 20 min появляется оптическая анизотропия, т.е. молекулы ориентируются вдоль направления растяжения. Одновременно начинают формироваться полосы сброса напряжения в виде ламеллярной структуры; на кривой $\sigma-\epsilon$ полимера сохраняется участок упругой деформации, где формируется множество площадок высокоэластичности, а разрушение происходит по классическому варианту через упрочнение образцов полимеров.

Рассмотрим влияния прессования на вязкоупругие свойства 1,2-СПБ. Прежде всего, отметим улучшение упругих свойств после прессования (рис. 3), после чего для них наблюдается типичная для частично кристаллических полимеров кривая $\sigma-\epsilon$.

Прочность образцов 1,2-СПБ при прессовании также увеличивается практически в 2 раза. Разрыв образцов идет по классическому пути, а именно через образование трещин, перпендикулярных направлению растяжения. При деформации с УФ-облучением упругая часть в образцах уменьшается приблизительно на 50%. Если при этих условиях

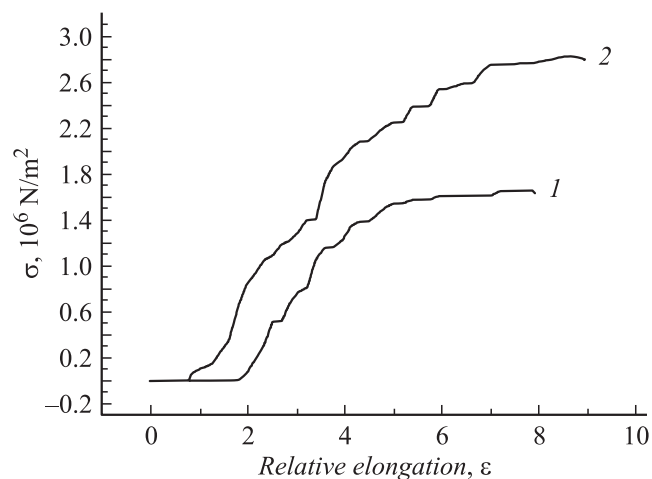


Рис. 3. Кривые зависимости (σ – ϵ) прессованного 1,2-СПБ (2) и с одновременной засветкой УФ (1) при деформации.

увеличить скорость деформации до $(2-3) \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$, то УФ-излучение не влияет на характер деформации и в пределах 10–15% кривые деформации совпадают для всех случаев соответствующих рис. 1–3. Это еще раз доказывает, что разрушение 1,2-СПБ происходит через поворот, удлинение и расширение имеющихся уже дефектов [9]. В пользу этого указывают испытания образцов после их обработки давлением в течение длительного времени. После облучения происходит неоднородное разрушение полимера через образование трещин.

При одновременном действии нагрузки и ультрафиолетового излучения с длиной волны, соответствующей синглет-триплетному переходу двойных связей, под действием УФ-излучения в синдиотактическом 1,2-СПБ значительно уменьшается или полностью исчезает участок упругой деформации. Не ясно и то, в каком состоянии он находится в этой ситуации. С одной стороны, его можно охарактеризовать как высокоэластическое, а с другой стороны, как течение неньютоновой жидкости с очень высокой вязкостью. Однако, скорее всего, верно первое, что очень хорошо иллюстрируют кривые σ – ϵ для образцов, предварительно облученных 20 min, так как здесь на кривой σ – ϵ при одновременном облучении сохраняются области высокоэластической деформации.

Последнее, возможно, объясняется появлением новых структур при $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходе и изменением энтропийной части активационного барьера перемещения молекул при деформации [8–10]. Не исключено, что необычное снижение величины модулей упругости при деформации полимера и одновременной УФ-засветке связано с интенсивным захватом кислорода. Об этом напрямую свидетельствуют ИК-спектры 1,2-СПБ, снятые после воздействия УФ-излучения. Но каков бы ни был механизм этого явления, с учетом точности измерений величин напряжения можно утверждать, что модули упругости при УФ-засветке 1,2-СПБ могут изменяться более чем в 10^7 раз.

В заключение отметим, что практически аналогично ведут себя атактический и изотактический полибутадиен, полиизопрен и полимерные композиционные материалы на их основе и основе 1,2-СПБ, например с поливинилхлоридом, полиэтиленом и т. д.

Авторы признательны А.Б. Глазырину за представление объектов исследования, а В.И. Журавлёву за помощь при проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] *Бернхардт Э.* Переработка термопластических материалов / Пер. с нем. Под ред. Виноградова Г.В. М.: Гос. науч.-техн. изд. хим. литр-ры, 1962. 747 с.
- [2] Патент США 5153262. „Эластомерные композиции на основе синдиотактического 1,2-полибутадиена и тройного сополимера этилена, винилацетата и винилового спирта“. // РЖХим 8Т95П. 1994.
- [3] *Бартеньев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Высш. школа, 1964. 234 с.
- [4] *Бартенев Г.М., Зув Ю.С.* Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.: Химия, 1964. 167 с.
- [5] *Инсарова Т.Б.* // Каучук и резина. 1987. № 9. С. 36–42.
- [6] *Михайлов Н.В., Кулезнев В.Н.* Основы физики и химии полимеров. М.: Высш. школа, 1977. 248 с.
- [7] *Прогрессивные* полимерные материалы, используемые ведущими зарубежными фирмами в производстве резиновых технических изделий. М.: „ЦНИИ НЕФТЕХИМ“, 1996. Т. 2. 256 с.
- [8] *Эйринг Г.И., Тобольский А.* // Chem. Phys. 1943. V. 11. 125 с.
- [9] *Кауш Г.Г.* Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.
- [10] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.А.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.