

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРЫ С НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ**

*З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, В. Т. Козлов,  
Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин*

Исследование взаимодействия серы с каучуками под действием ионизирующих излучений вызывает интерес в связи с проблемой разработки радиационнстойких резин, изыскания условий совместной вулканизации радиационных и серных резин, а также модификации свойств радиационных резин. Полученные данные дали возможность углубить представления о механизме структурирования каучуков под действием излучений, а также о процессе серной вулканизации вообще. В литературе имеются лишь указания [1], что сера замедляет образование пространственной сетки при облучении полимеров.

Облучение смесей каучука с серой на источнике  $Co^{60}$  при комнатной температуре вызывает присоединение серы (рис. 1), причем с увеличением дозы облучения количество присоединенной серы увеличивается. Скорость присоединения серы увеличивается с повышением температуры облучения смесей, а также в присутствии гексахлорэтана. Ранее [2] нами было показано, что гексахлорэтан является эффективным сенсбилизатором процесса радиационного структурирования каучуков. При термической вулканизации [4] галоидопроизводные не ускоряют присоединения серы.

Было установлено, что при облучении смесей полиэтилена с серой также наблюдается присоединение серы к полиэтилену приблизительно с такой же скоростью, как и в случае натурального каучука. При облучении смесей серы с натуральным каучуком не было замечено выделения сероводорода; при облучении смесей серы с полиэтиленом качественными реакциями было обнаружено выделение сероводорода.

Присоединение серы к каучуку в количестве до 2 вес. % не вызывает увеличения степени поперечного сшивания радиационных вулкани-

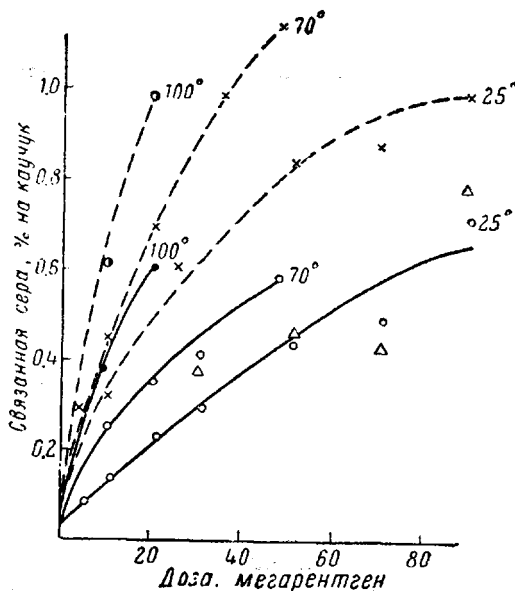


Рис. 1. Присоединение серы в процессе облучения смесей натурального каучука

Облучение при 25, 70 и 100° на источнике  $Co^{60}$  в атмосфере аргона. Сплошные кривые — смесь каучука с серой; пунктирные — смеси каучука с серой и гексахлорэтаном; треугольник — смесь полиэтилена с серой при 25°.

затов. При облучении в аргоне пленок из золь-фракции каучука, содержащих серу и в отсутствие последней, наблюдается незначительное уменьшение эффективности образования поперечных связей (рис. 2, а). При

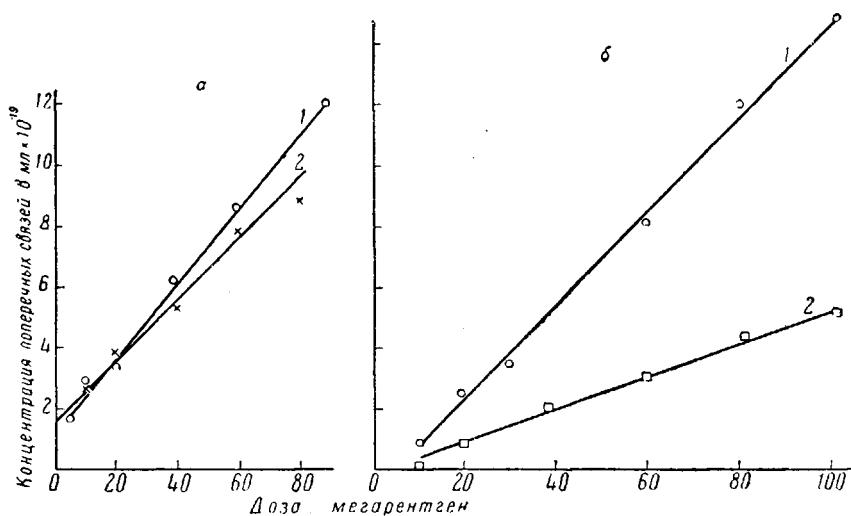


Рис. 2. Кинетика образования поперечных связей при облучении  $\text{Co}^{60}$  при  $25^\circ$  в аргоне: а — пленки из золь-фракции натурального каучука; б — вальцованные смеси из натурального каучука:

1 — натуральный каучук; 2 — то же + 2 вес. % серы

50 мегарентгенах радиационно-химический выход составляет для чистого каучука 2,64, а в присутствии 2% серы — 2,36.

В пластицированных смесях, приготовленных на вальцах (на воздухе), сера замедляет сшивание в большей степени (рис. 2, б). При 50 мегарентгенах радиационно-химический выход для чистого каучука составил в этом случае 2,6, а для смесей с серой — 0,95.

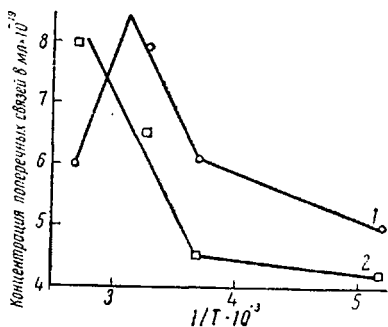


Рис. 3. Влияние температуры на образование поперечных связей при облучении натурального каучука и его смеси с серой дозой 50 мегарентген в аргоне:

1 — натуральный каучук; 2 — смесь натурального каучука с 2% серы

На рис. 3 представлена зависимость количества образующихся поперечных связей при облучении натурального каучука и его смеси с 2% серы в аргоне дозой 50 мегарентген при температурах от  $-80$  до  $100^\circ$ . Характер изменения интенсивности сшивания в зависимости от температуры в обоих случаях одинаков, за тем исключением, что при облучении чистого каучука наблюдается отмечавшаяся ранее реверсия процесса при температуре выше  $50^\circ$ . При облучении смеси натурального каучука с серой интенсивность сшивания увеличивается с повышением температуры до  $100^\circ$ . Это различие, по-видимому, определяется протеканием в заметной степени взаимодействия каучука с серой под влиянием термического воздействия. Нагревание радиационных вулканизатов, содержащих серу, при  $100$  и  $143^\circ$  в течение 1—6 час. не вызывает увеличения густоты вулканизационной сетки, определяемой из максимума набухания.

Как видно из характера инфракрасных спектров (рис. 4, а и б), облучение образцов натурального каучука с серой и без серы в аргоне при

комнатной температуре вызывает значительное падение неопределенности, что наблюдается по уменьшению интенсивности полосы поглощения при  $840 \text{ см}^{-1}$ . При этом падение неопределенности в образцах без серы происходит вначале заметнее, чем для образца с серой. К моменту облучения дозой 80 мегарентген падение неопределенности достигает значения одного порядка ( $\sim 20\%$  от исходного). Кроме того, в тех и других образцах наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при 2940 и

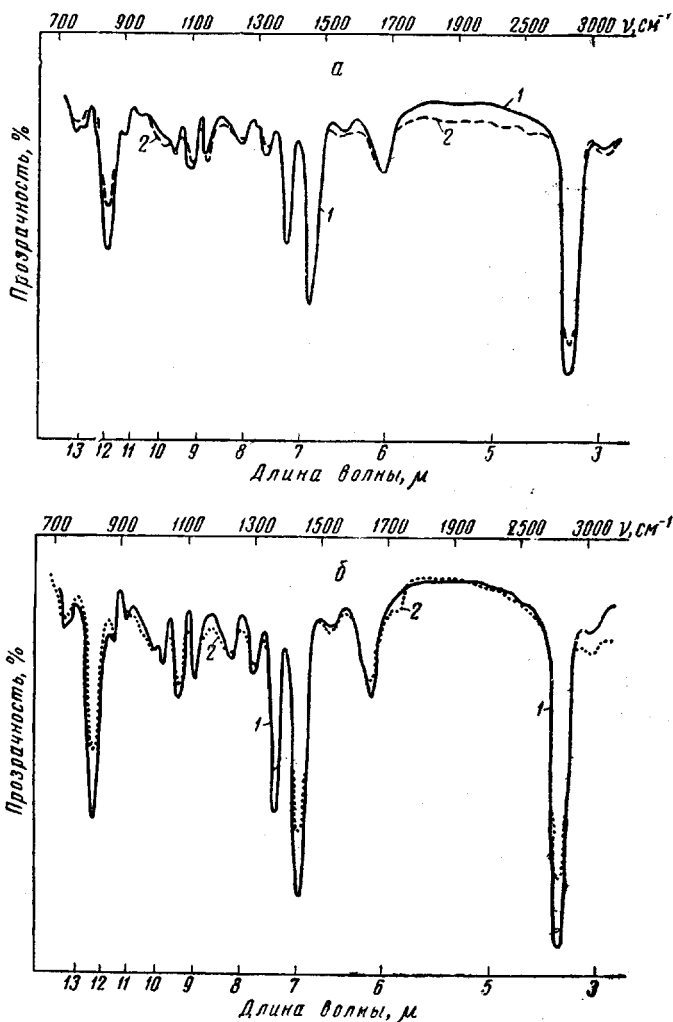


Рис. 4. Инфракрасный спектр поглощения: а — натурального каучука; б — смеси натурального каучука с 2% серы:

а: 1 — исходный каучук, 2 — каучук, облученный дозой 80 мегарентген;  
 б: 1 — исходный каучук, 2 — каучук + сера, облученные дозой 80 мегарентген

$1450 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует либо об уменьшении числа  $\text{CH}_2$ -групп; либо об образовании циклов с малым числом членов [6]. В образцах с серой этот эффект более резко выражен.

Ранее [7] было показано, что суждение о характере серных группировок в вулканизатах может быть получено по величине обменоспособности последнего с элементарной радиоактивной серой и серусодержащими соединениями. На рис. 5 приведено изменение обменоспособности радиационного вулканизата натурального каучука, содержащего серу, в зависимости от дозы облучения. Для этой цели производили облучение еме-

сей каучука с радиоактивной серой. Обмен производили при  $120^\circ$  в течение 4 час. по ранее разработанной методике [7]. Опыты показали, что как в смесях с серой, так и в смесях с серой и гексахлорэтаном, независимо от температуры облучения в пределах  $25-100^\circ$  и дозы до 100 мегарентген, обменивается  $\sim 40\%$  от общей связанной серы (большой разброс опытных данных при дозах до 20 мегарентген объясняется низкой активностью испытываемых образцов).

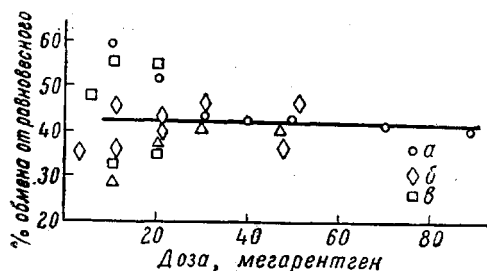


Рис. 5. Обменоспособность радиационных вулканизатов натурального каучука с серой;

a — облучение при  $25^\circ$ ; б — при  $70^\circ$ ; в — при  $100^\circ$

ции наблюдается для обоих вулканизатов уменьшение густоты сетки, однако для серусодержащих смесей это проявляется в меньшей степени.

На рис. 7, а и б приведены величины сопротивления разрыву и относительного удлинения, определенных при  $25$  и  $100^\circ$  для радиационных вулканизатов из чистого натурального каучука и в присутствии 2% серы, а также с 10 вес. % гексахлорэтана. Облучение производили в стальных формах, описанных ранее [3]. Как можно видеть, радиационные вулканизаты с серой имеют более высокие значения сопротивления разрыву, особенно при  $100^\circ$ . Смесей каучука с серой и гексахлорэтаном имеют, как было ранее показано, наибольшую прочность, при этом оптимум достигается при облучении дозой в 20 мегарентген вместо 50—70 в случае облучения одного каучука. Радиационные вулканизаты с серой имеют более высокие значения относительного удлинения, что особенно проявляется при  $100^\circ$ , и относительно меньшее падение модуля. Указанные свойства радиационных вулканизатов, содержащих серу, представляют большой интерес для технических резин, так как недостатком радиационных резин является пониженная статическая прочность и относительно низкие значения относительного удлинения [5].

Описанные опыты по исследованию облучения каучука в присутствии серы являются первоначальными и не дают возможности получить исчерпывающее представление о механизме реакции серы с каучуком под действием ионизирующих излучений. Они, однако, дают возможность сделать некоторые существенные выводы. Наблюдаемый факт одинаковой скорости присоединения серы к натуральному каучуку и к полиэтилену, а также относительно меньшее падение неопределенности при облучении смеси натурального каучука с серой показывают, что присоединение серы

Радиационные вулканизаты,

полученные в присутствии серы, показывают большую скорость релаксации напряжения при  $130^\circ$  (рис. 6) сравнительно с полученным в одинаковых условиях облучения вулканизатом из чистого натурального каучука. Обращает на себя внимание, что серусодержащие радиационные вулканизаты релаксируют по кривой, соответствующей экспоненциальной зависимости. В процессе релаксации

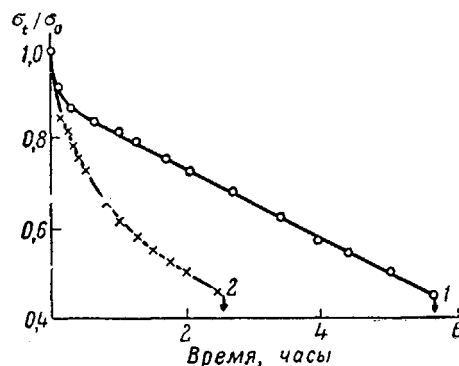


Рис. 6. Релаксация напряжения в радиационных вулканизатах натурального каучука. Температура  $130^\circ$ ,  $\varepsilon = 60\%$ , в атмосфере гелия:

1 — натуральный каучук, облучен при  $25^\circ$  в аргоне, доза 40 мегарентген, максимум набухания 590%; 2 — смесь натурального каучука с 2% серы, облучена при  $25^\circ$  в аргоне, доза 60 мегарентген, максимум набухания 540%

происходит к свободным полимерным радикалам, образующимся при действии излучения в результате отрыва атома водорода; заметного присоединения серы к двойным связям при этом не наблюдается.

Снижение степени структурирования при облучении в присутствии серы свидетельствует о том, что присоединение серы в существенной степени происходит внутримолекулярно. Однако поскольку наблюдается

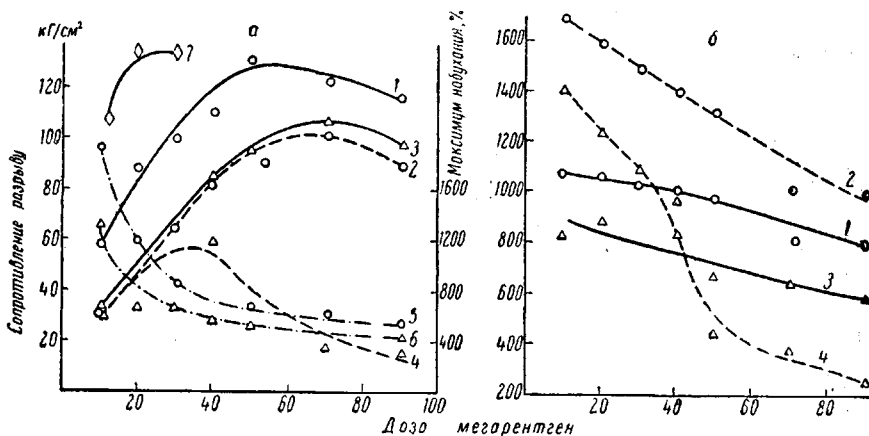


Рис. 7. Влияние дозы облучения: а — на сопротивление разрыву радиационных вулканизатов натурального каучука; б — на относительное удлинение радиационных вулканизатов натурального каучука:

1, 2, 5 — смесь натурального каучука с 2% серы; 3, 4, 6 — натуральный каучук; 7 — смесь натурального каучука с серой и гексахлорэтаном; 1, 3 — сопротивление разрыву при комнатной температуре; 2, 4 — то же при 100°; 5, 6 — максимум набухания в ксилоле

снижение термомеханической устойчивости, то следует допустить образование и межмолекулярных серных связей. Выяснение характера образующихся при этом серных структур требует дальнейших исследований.

Значительная величина обменоспособности указывает на то, что сера находится в виде полисульфидных группировок. Меньшее падение прочностных свойств радиационных вулканизатов, содержащих серу при 100°, указывает на то, что эти вулканизаты обладают большей однородностью и регулярностью структуры. По-видимому, присоединение серы к полимерным радикалам препятствует вторичным реакциям, приводящим к образованию разветвленных структур.

## Выводы

1. Исследовалось влияние серы на кинетику радиационного структурирования натурального каучука и свойства радиационных вулканизатов.

2. Под действием ионизирующих излучений при 25° наблюдается заметное присоединение серы, количество которой увеличивается с увеличением дозы. С увеличением температуры облучения скорость присоединения серы увеличивается.

3. Присутствие серы приводит к уменьшению эффекта структурирования. Увеличение температуры в процессе облучения с -80° до 100° вызывает увеличение интенсивности структурирования. В чистом каучуке при температуре выше 50° имеет место реверсия процесса структурирования; в присутствии серы до 100° этого явления не наблюдается.

4. При облучении натурального каучука и его смесей с серой в аргоне наблюдается заметное падение неопределенности. При этом падение неопределенности в смесях с серой выражено в меньшей степени.

5. В серусодержащих вулканизатах независимо от дозы облучения до 100 мегарентген содержится ~40% обменоспособной серы.

6. Серусодержащие радиационные вулканизаты имеют повышенные значения сопротивления разрыву и относительного удлинения, особенно при повышенных температурах. При этом термомеханическая устойчивость серусодержащих радиационных вулканизатов ниже по сравнению с радиационными вулканизатами чистого каучука.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
24 III 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Turner, J. Polymer Sci., 27, 503, 1958.
2. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, Авт. свид. № 125373; Бюллетень изобретений, 1960, № 1, 35.
3. З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1958, № 5, 14.
4. B. Sturgis, A. Baum, J. Trepagnier, Industr. and Engng. Chem., 39, 65, 1947.
5. D. Harmon, Rubb. Age, 86, 251, 1959.
6. I. Robert, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5030, 1951.
7. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, Докл. АН СССР, 99, 819, 1954.

#### INTERACTION OF SULFUR AND NATURAL RUBBER BY THE ACTION OF IONIZING RADIATION

*Z. N. Tarasova, M. Ya. Kaplunov, V. T. Kozlov, N. A. Klauzen, B. A. Dogadkin*

#### Summary

The effect of sulfur on the kinetics of the radiation structuration of natural rubber and the properties of the radiation vulcanizates have been investigated. At 25° a marked addition of sulfur under the action of the radiation is observed, the amount increasing with increasing dose in conformity with a curvilinear relationship. The rate of addition increases with the temperature. The presence of sulfur diminishes the effect of structuration. Increase in temperature during the irradiation from -80 to 100° causes an intensification in the structuration. With pure rubber at temperatures above 50° reversion of the structuration process takes place; in the presence of sulfur this phenomenon is not observed. On irradiating natural rubber and its mixtures with sulfur in argon a significant fall in unsaturation is observed, the fall being less marked in the presence of sulfur.