

УДК 541.515

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СЕТОК
НА КИНЕТИКУ ГИБЕЛИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ЭЛАСТОМЕРАХ**

***Т. С. Федосеева, А. С. Кузьминский, М. Б. Нейман,
А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, В. Ф. Черткова***

Радиационно-химические изменения полимеров под действием ионизирующего излучения как правило связаны с превращением первичных продуктов радиолиза — свободных радикалов, ионов, возбужденных молекул. Наиболее удобным методом исследования такого рода превращений является метод ЭПР, позволяющий непосредственно наблюдать поведение свободных радикалов в полимерах, при условии, что время жизни таких радикалов достаточно велико.

В полимерных материалах продолжительность жизни макрорадикалов зависит от ряда факторов, а именно: от наличия кристаллической фазы и степени кристалличности [1], химической природы полимера, внутренней подвижности молекулярных цепей [2]. Роль последнего фактора очень велика, так как с ним связана специфика поведения свободных радикалов в пластиках и эластомерах.

Для пластиков характерно наличие жестких цепей, звенья которых малоподвижны, вследствие чего рекомбинация радикалов затруднена и время жизни свободных радикалов в таких системах достаточно велико. В каучукоподобных высокоэластичных полимерах, характеризующихся высокой гибкостью цепей и низкой энергией межмолекулярных взаимодействий, при температурах выше T_c гибель свободных радикалов осуществляется с большими скоростями. Поэтому концентрации «захваченных» радикалов очень малы и лежат ниже предела чувствительности приборов ЭПР, вследствие чего изучение свойств макрорадикалов таких полимеров затруднительно.

Изучение поведения свободных радикалов в эластомерах возможно, если затормозить тепловое движение звеньев молекулярных цепей, что может быть осуществлено понижением температуры ниже T_c , механической ориентацией звеньев цепи и созданием пространственных межмолекулярных взаимодействий.

Целью настоящей работы было изучение кинетических свойств свободных макрорадикалов, образовавшихся под действием γ -излучения в полимере, который содержит поперечные углерод-углеродные связи.

Методика эксперимента

Объектом исследования был выбран термовулканизат натрийбутидиенового каучука с различной плотностью пространственной сетки. Образцы термовулканизата получали нагреванием предварительно очищенного полимера в прессе при 220° под давлением $50 \text{ кг}/\text{см}^2$ в течение 5, 10, 15, 20 и 60 час.

Кинетические характеристики реакции рекомбинации радикалов в образцах с различной плотностью сетки

Время нагревания в прессе, часы	Число звеньев между двумя поперечными связями	Число поперечных связей v на 1 см^3	Константы скорости гибели радикалов при размораживании*		Предэкспоненциальные множители		E' , кал./моль	E'' , кал./моль
			$k'_{\text{эфф}}$, сек $^{-1}$	$k''_{\text{эфф}}$, сек $^{-1}$	k_0'	k_0''		
5	610	$1,8 \cdot 10^{20}$	$8,3 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—	—
10	520	$2,2 \cdot 10^{20}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$3,66 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-14}$	—	—
15	280	$3,7 \cdot 10^{20}$	$1,66 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-14}$	—	—
20	160	$6,6 \cdot 10^{20}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	—	—	1000	4000
60	100	$10,6 \cdot 10^{20}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$	—	$3 \cdot 10^{-14}$	—	—

* $k_{\text{эфф}}$ — произведение истинной константы k на начальную концентрацию радикалов R'_0 , которая была постоянной во всех образцах.

Степень поперечного сшивания возрастает в этом интервале времени от $1,8 \cdot 10^{20}$ до $10,6 \cdot 10^{20}$ связей на 1 см^3 , при этом число звеньев между двумя поперечными связями меняется от 610 до 100 (см. таблицу).

Образцы термовулканизаторов облучали в вакууме при -196° на источнике Co^{60} дозой 25 Мрад. Параллельно, в тех же условиях был получен образец очищенного натрийбутиддиенового каучука, не подвергавшегося предварительной термовулканизации.

Спектры ЭПР облученных образцов записывали на приборе ЭПР-2 ИХФ АН СССР [3] при -196° и в интервале от 20 до 100° .

При проведении кинетических исследований ампулу с образцом помещали в резонатор, одуваемый струей подогретого воздуха. Изменение концентрации радикалов во времени определяли по изменениям амплитуды первой производной линии поглощения ЭПР.

Спектры ЭПР облученных образцов. Спектр ЭПР очищенного натрийбутиддиенового полимера, облученного при -196° в вакууме и записанного в тех же условиях, представляет собой синглет, шириной 26 эрстед, обусловленный, по-видимому, наложением спектров различных радикалов (рис. 1, а). При размораживании до комнатной температуры спектр ЭПР

такого образца быстро исчезает, так как при комнатной температуре подвижность участков молекулярной цепи достаточно велика и макрорадикалы почти полностью гибнут.

Спектры ЭПР термовулканизаторов также представляют собой синглеты, шириной ~ 40 эрстед. При размораживании образцов концентрация свободных радикалов заметно падает и линия спектра сужается до ~ 30 эрстед (рис. 1, б и в).

Изучение кинетики гибели свободных радикалов в облученных вулканизатах. Скорость гибели свободных радикалов при размораживании образцов термовулканизаторов не одинакова для образцов с различной плотностью пространственной сетки и тем меньше, чем больше число поперечных связей в образце.

Рис. 1. Спектры ЭПР облученных полимеров дозой 25 Мрад:

а — очищенный полибутиддиен, облученный при -196° , спектр записан при -196° ;
 б — термовулканизат, облученный при -196° , спектр записан при -196° ;
 в — то же, спектр записан при 20°

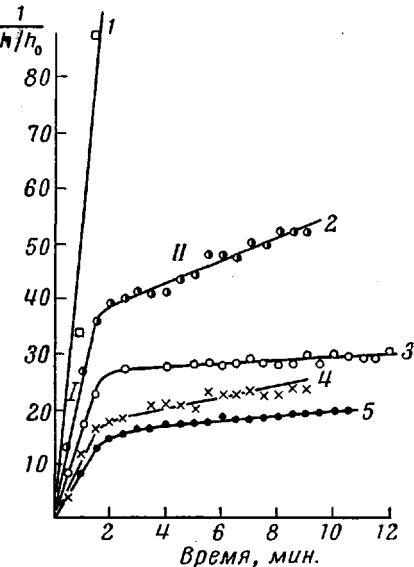
накова для образцов с различной плотностью пространственной сетки и тем меньше, чем больше число поперечных связей в образце.

На рис. 2 даны кинетические кривые изменения обратной величины относительной концентрации свободных радикалов во времени при 20° сразу после размораживания для образцов с различной степенью поперечного сшивания.

Как видно из рисунка, в образцах с одним и тем же числом поперечных связей скорость гибели радикалов непостоянна; кинетическая кривая имеет два участка с различным наклоном, причем оба участка кривой имеют прямолинейный характер, что соответствует второму порядку реакции. Гибель радикалов в таких сетках осуществляется, по-видимому, вследствие рекомбинации двух радикалов, причем скорость гибели радикалов зависит от их расположения в различных участках молекулярной цепи, отличающихся подвижностью звеньев.

Можно предположить, что при быстром размораживании в первую очередь гибнут радикалы, расположенные в участках цепи, отстоящих далеко от узлов пространственной сетки и имеющие поэтому большую свободу движения (участок I кривой 2). Для различных сеток скорость гибели таких подвижных радикалов будет различна, так как с увеличением плотности сетки величина «подвижного» участка уменьшается и рекомбинация радикалов в

Рис. 2. Зависимость обратной величины относительной концентрации радикалов от времени при 20° для различных плотностей сетки. Плотности сетки, связи на 1 см^3 : 1 — $1,8 \cdot 10^{20}$, 2 — $2,2 \cdot 10^{20}$, 3 — $6,2 \cdot 10^{20}$, 4 — $4,7 \cdot 10^{20}$, 5 — $10,6 \cdot 10^{20}$



таком участке становится затруднительной. Константы скорости гибели «подвижных» радикалов $k'_{\text{эфф}}$ при 20° даны в таблице для различных плотностей сетки.

Второй участок кинетической кривой относится к процессу гибели радикалов в узлах цепи или в местах, лежащих вблизи узлов. Такие места имеют ограниченную подвижность, поэтому скорость рекомбинации радикалов, расположенных в этих областях, значительно ниже, чем скорость гибели «подвижных» радикалов. Константа скорости гибели для этого участка $k''_{\text{эфф}}$ на порядок меньше $k'_{\text{эфф}}$.

На рис. 3, а и б приведена зависимость этих констант для радикалов обоих типов от числа поперечных связей. Как видно из рисунка, константа скорости гибели «подвижных» радикалов $k'_{\text{эфф}}$ в большей степени зависит от плотности сетки. Действительно, когда происходит гибель в подвижных участках молекулы, даже небольшое изменение числа поперечных связей влечет за собой сильное изменение скорости. Перегиб на кривой зависимости $k' = f(S)$, где S — плотность сетки (рис. 3, а), связан с переходом полимера из эластичного состояния в стеклообразное, так как с увеличением числа поперечных связей меняется T_c [4].

Константа скорости гибели радикалов в «малоподвижных» участках цепи мало зависит от плотности сетки, так как она определяется подвижностью всего узла, которая для не слишком больших плотностей сетки примерно одинакова.

Таким образом, процесс гибели свободных радикалов при размораживании образцов с различной плотностью сетки от -196° до комнатной температуры происходит в две стадии. Чем меньше плотность сетки, тем большая часть радикалов гибнет в «подвижных» участках цепи; узлы сетки почти не оказывают влияния на скорость гибели свободных радикалов (рис. 2, кривая 1). С изменением плотности сетки симметрично изменяется соотношение концентраций радикалов, находящихся в «подвиж-

ных» и «малоподвижных» областях полимерной цепи (рис. 2). По концентрациям радикалов в этих областях можно судить о степени поперечного сшивания в полимере.

При изучении кинетики гибели свободных радикалов при повышенных температурах в интервале 50—100° наблюдаются аналогичные закономерности.

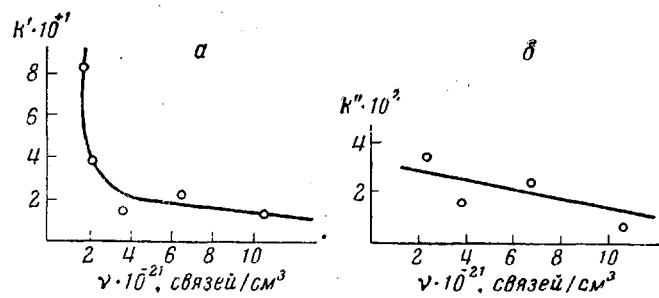


Рис. 3. Зависимость констант скоростей гибели радикалов при 20° от числа поперечных связей
а — в «малоподвижных участках» цепи (k'), б — в «подвижных» участках цепи (k'')

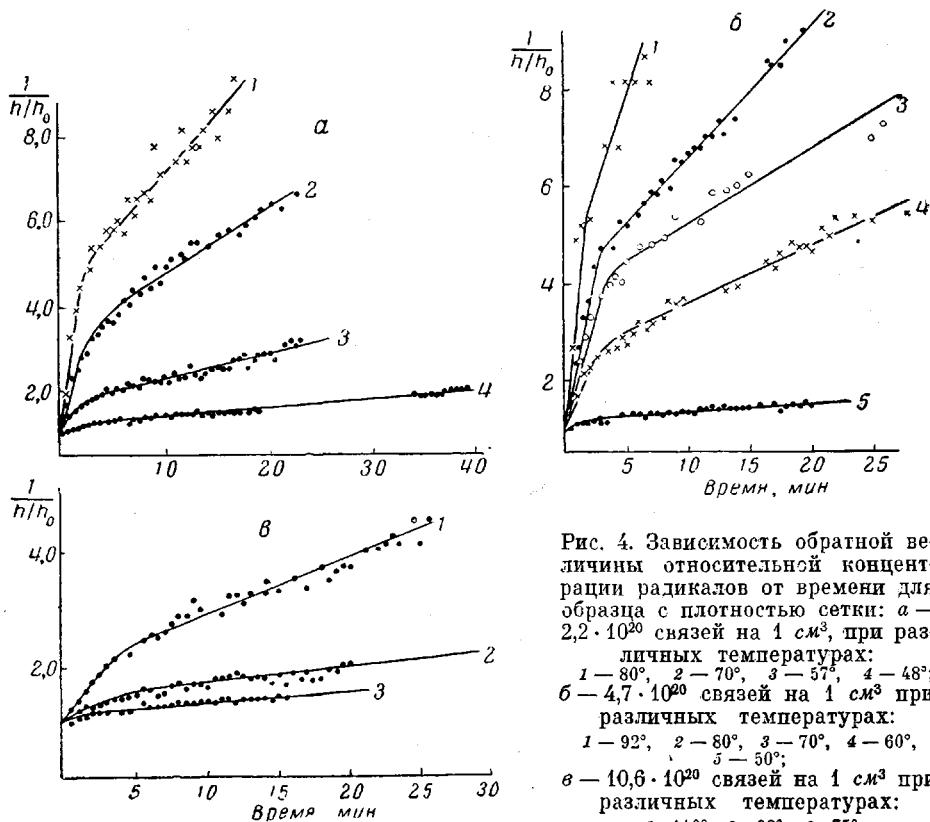


Рис. 4. Зависимость обратной величины относительной концентрации радикалов от времени для образца с плотностью сетки:
а — $2.2 \cdot 10^{20}$ связей на 1 см^3 , при различных температурах:
1 — 80°, 2 — 70°, 3 — 57°, 4 — 48°;
б — $4.7 \cdot 10^{20}$ связей на 1 см^3 при различных температурах:
1 — 92°, 2 — 80°, 3 — 70°, 4 — 60°,
5 — 50°;
в — $10.6 \cdot 10^{20}$ связей на 1 см^3 при различных температурах:
1 — 110°, 2 — 92°, 3 — 75°

На рис. 4, а, б и в представлены кривые изменения обратной величины относительной концентрации радикалов во времени в указанном интервале температур для трех значений плотности сетки. В области температур ниже 60° рекомбинация радикалов происходит с малыми скоростями, так как подвижность звеньев цепи при этих условиях еще не велика (рис. 4, а, б и в). В области высоких температур подвижность всех

участков молекулярной цепи достаточно велика, поэтому гибель радикалов обоих типов происходит с большими скоростями. Для сетки с большим числом поперечных связей ($10 \cdot 10^{20}$ свечей на 1 см^3), даже при температурах порядка 100° движение узлов ограничено и скорость гибели радикалов невелика (рис. 4, в, кривая 1). Полученные результаты находятся в соответствии с известными данными о диффузии газов в полимеры с различной плотностью пространственной сетки [4, 5]. В этих работах показано, что коэффициенты диффузии газов в эластомеры зависят также от числа поперечных связей и подвижностей звеньев молекулярных цепей.

Для радикалов обоих типов были определены константы скорости гибели и их температурные зависимости в интервале от 50 до 100° (рис. 5). Найденные значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей даны в таблице.

Константы скорости гибели радикалов в «подвижных» и «малоподвижных» участках цепей соответственно имеют следующий вид:

$$k' = 2 \cdot 10^{-15} \exp(-1000 / RT) \text{ см}^3/\text{сек},$$

$$k'' = 3 \cdot 10^{-14} \exp(-4000 / RT) \text{ см}^3/\text{сек}.$$

Интересно отметить, что значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей не зависят от плотности сеток, а энергии активации близки к энергиям межмолекулярного взаимодействия.

В области узлов пространственной сетки движение участков молекулярной цепи друг относительно друга ограничено. По-видимому, гибель радикалов в этих участках осуществляется в результате коллективного движения всего узла сетки с прилежащими к нему участками цепи. Поскольку подвижность такого узла невелика, энергия активации этой реакции увеличивается до 4000 кал/моль , что связано с преодолением дополнительного энергетического барьера. Соответственно возрастает и предэкспонент, вследствие коллективного характера такой рекомбинации.

Выходы

- Установлено, что образование пространственной сетки в эластомерах увеличивает время жизни свободных «захваченных» радикалов.
- Показано, что скорость гибели радикалов зависит от плотности пространственной сетки и для одной и той же плотности сетки не постоянна.
- Обсуждается механизм гибели радикалов в сетках. Предполагается, что скорость рекомбинации алкильных макрорадикалов лимитируется различной подвижностью звеньев в разных участках молекулярной цепи.
- Определены значения констант скоростей гибели свободных радикалов в «подвижных» участках цепи и в области узлов сетки, которые имеют вид соответственно:

$$k' = 2 \cdot 10^{-15} \exp(-1000 / RT) \text{ см}^3/\text{сек},$$

$$k'' = 3 \cdot 10^{-14} \exp(-4000 / RT) \text{ см}^3/\text{сек}.$$

Институт химической физики
АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

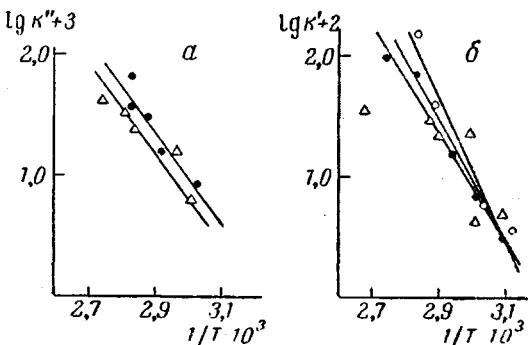


Рис. 5. Зависимость $\lg k$ от $1/T$: *а* — для «малоподвижных участков» цепи, *б* — для «подвижных» участков цепи

Поступила в редакцию
13 XI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 3, 882, 1961.
2. Г. М. Жидомиров, Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, 2, 696, 1961.
3. Н. Н. Бубнов, А. Г. Семенов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 59.
4. С. А. Рейтлингер, А. С. Кузьминский, Л. С. Фельдштейн, Докл. АН СССР, 120, 343, 1958.
5. Г. М. Бартенев, С. А. Рейтлингер, Б. Е. Рубинштейн, Ж. физ. химии, 30, 532, 1956.

EFFECT OF THE THREE-DIMENSIONAL NETWORK ON THE FREE RADICAL ANNIHILATION PROCESS IN ELASTOMERS

*T. S. Fedoseeva, A. S. Kuzminskii, M. B. Neiman, A. L. Buchachenko,
Ya. S. Lebedeva, V. F. Chertkova*

Summary

The kinetic properties of free radicals formed in the γ -irradiation of sodium-butadiene thermal vulcanizate of various degrees of crosslinkage have been investigated by the EPR method. It has been shown that formation of a three-dimensional network prolongs the lifetime of the «captured» radicals. The rate of annihilation of these radicals decreases with increase in the number of crosslinkages, the rate, for the same network density, being limited by the mobility of the various chain segments. The activation energies and pre-exponential factors for the annihilation of free radicals in «mobile» and «sluggish» regions of the chain have been determined.