

УДК 678.01 : 54

**О ВЛИЯНИИ ПОПЕРЕЧНЫХ СЕРНЫХ СВЯЗЕЙ  
НА ПРОЦЕССЫ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИКАЛОВ  
В ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ**

**Ю. Ю. Квашенко, А. С. Кузьминский, Т. С. Федосеева**

Известно, что физическое состояние полимера во многом определяет характер химических процессов, происходящих в веществе. В частности, было показано [1, 2], что кинетические свойства свободных радикалов, образующихся в каучуках и вулканизатах, зависят от наличия и плотности пространственной сетки, образованной между углеродными атомами.

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы поперечных связей на свойства свободных радикалов, индуцированных  $\gamma$ -излучением при низких температурах в вакууме.

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования были выбраны натуральный каучук (НК) и вулканизаты натурального каучука с серой и тиурамом. Вулканизацию проводили в прессе при  $143^\circ$  и удельном давлении  $1,5 \text{ ат}$ .

Пластины вулканизатов тщательно экстрагировали в экстракторе Соскleta смесью ацетона со спиртом (1 : 1).

Образцы экстрагированного вулканизата в виде полосок  $2 \times 10 \times 0,3 \text{ мм}$  помещали в ампулы  $d \sim 5 \text{ мм}$  из молибденового стекла и вакуумировали до  $4 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$  рт. ст.

Облучение проводили на изотопном источнике  $\text{Co}^{60}$  мощностью дозы  $0,65 \text{ Мрад/час}$  при  $-196^\circ$ . Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-13-01 с высокочастотной модуляцией магнитного поля.

Спектры ЭПР. Под действием радиации в образцах НК и серных вулканизатах на его основе образуются свободные радикалы, время жизни которых при  $-196^\circ$  в вакууме достаточно велико. Концентрация образующихся радикалов линейно возрастает с увеличением времени облучения при одной и той же мощности дозы ( $0,65 \text{ Мрад/час}$ ). Радиационный выход радикалов в серных вулканизатах значительно ниже, чем в НК, и с увеличением количества связанной серы уменьшается.

Спектр ЭПР радикалов НК, облученного в вакууме при  $-196^\circ$  (доза  $50 \text{ Мрад}$ ), представляет собой синглет шириной  $\sim 42 \text{ эрстед}$  (рис. 1). Спектры радикалов вулканизатов НК, содержащих полисульфидную (рис. 2) и моносульфидную (рис. 3) сетки, представляют собой результат наложения спектров от различных радикалов. С повышением температуры уменьшение концентрации радикалов в образцах сопровождается не обратимым изменением формы спектра, причем наиболее разрешенные спектры наблюдаются в области фазового перехода.

В образцах натурального каучука при  $-65^\circ$  можно наблюдать максимально возможное разрешение сверхтонкой структуры (рис. 1, 2). Спектр представляет собой квинтиплет с расщеплением  $9 \text{ эрстед}$  и может быть

отнесен к радикалу аллильного типа, образовавшемуся при отрыве атома водорода от  $\alpha$ -метиленовой группы  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_3$ . Выше  $T_c$  наблю-

дается переход квинтиплета в узкий синглет  $\Delta H \sim 20$  эрстед, что связано, очевидно, с переходом аллильных радикалов в полиенильные.

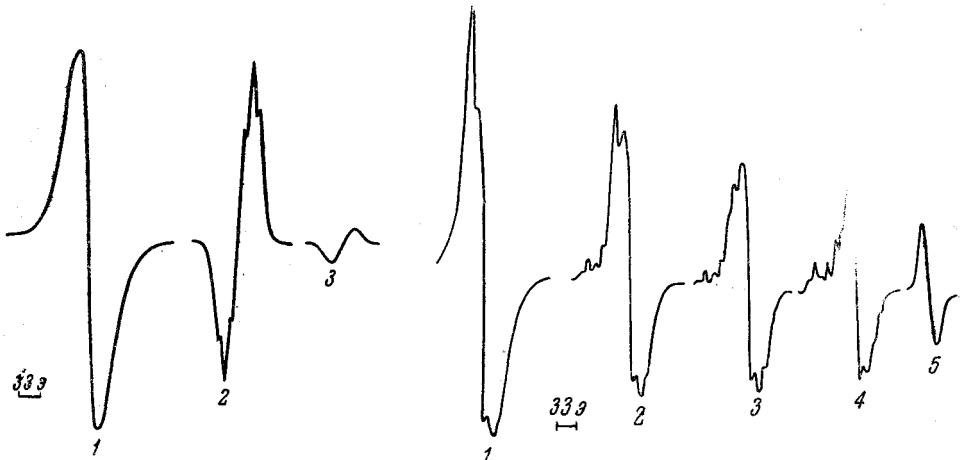


Рис. 1. Спектры ЭПР НК, облученного при  $-196^\circ$  (доза 50  $Mrad$ )

Образцы выдержаны при температурах: 1 — 196, 2 — 65, 3 — 50°

Рис. 2. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного вулканизата НК, содержащего полисульфидные поперечные связи (доза 22,3  $Mrad$ ,  $T = -196^\circ$ )

Образцы выдержаны при температурах: 1 — 196, 2 — 80, 3 — 60, 4 — 50, 5 — 80°

В серных вулканизатах с относительно большой степенью поперечного спшивания в интервале стеклования наблюдается появление линий с  $g$ -фактором, большим, чем  $g$ -фактор свободного электрона, очевидно, относящимся к радикалу на сере.

Вклад радикалов, образующихся на сере, очевидно, очень мал, так как такие линии наблюдаются в спектре только при достаточно высоких температурах, когда концентрация полимерных радикалов уже невелика.

Выше  $T_c$  спектр НК сужается от  $\Delta H = 42$  до  $\Delta H = 20$  эрстед и имеет синглетную форму; это свидетельствует о том, что при повышении температуры существуют радикалы с неспаренным электроном, делокализованным по цепи сопряжения, т. е. в процессе облучения, даже при низких температурах, в образцах образуются полиенильные радикалы. Возможно, имеет место превращение части алкильных и аллильных радикалов в полиенильные.

Процесс гибели радикалов при размораживании. При повышении температуры от  $-196^\circ$  до комнатной концентрация радикалов во всех образцах изменяется, и при переходе через температуру стеклования общая концентрация радикалов уменьшается на 1,5—2 порядка.

На рис. 4 представлена кривая гибели радикалов при размораживании невулканизированного НК. Как видно из рис. 4, акты рекомбинации ради-

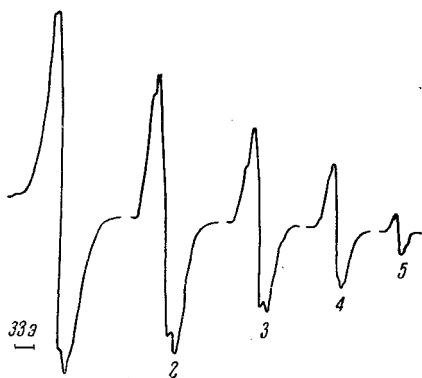


Рис. 3. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного вулканизата НК, содержащего моносульфидные поперечные связи (доза 17,5  $Mrad$ ,  $T = -196^\circ$ )

Образцы выдержаны при температурах: 1 — 196, 2 — 80, 3 — 60, 4 — 50, 5 — 40°

5 — 10°

калов при температурах ниже  $T_c$  осуществляются очень медленно вплоть до  $-150^\circ$ . Выше этой температуры наблюдается заметное уменьшение концентрации радикалов, а в области фазового перехода скорость гибели радикалов максимальна; дальнейшее повышение температуры сопровождается постепенным уменьшением концентрации радикалов, а при  $35^\circ$  ее величина находится на пределе чувствительности прибора.

Процесс гибели радикалов в серных вулканизатах, содержащих полисульфидные связи, также описывается кривой с перегибом в области стек-

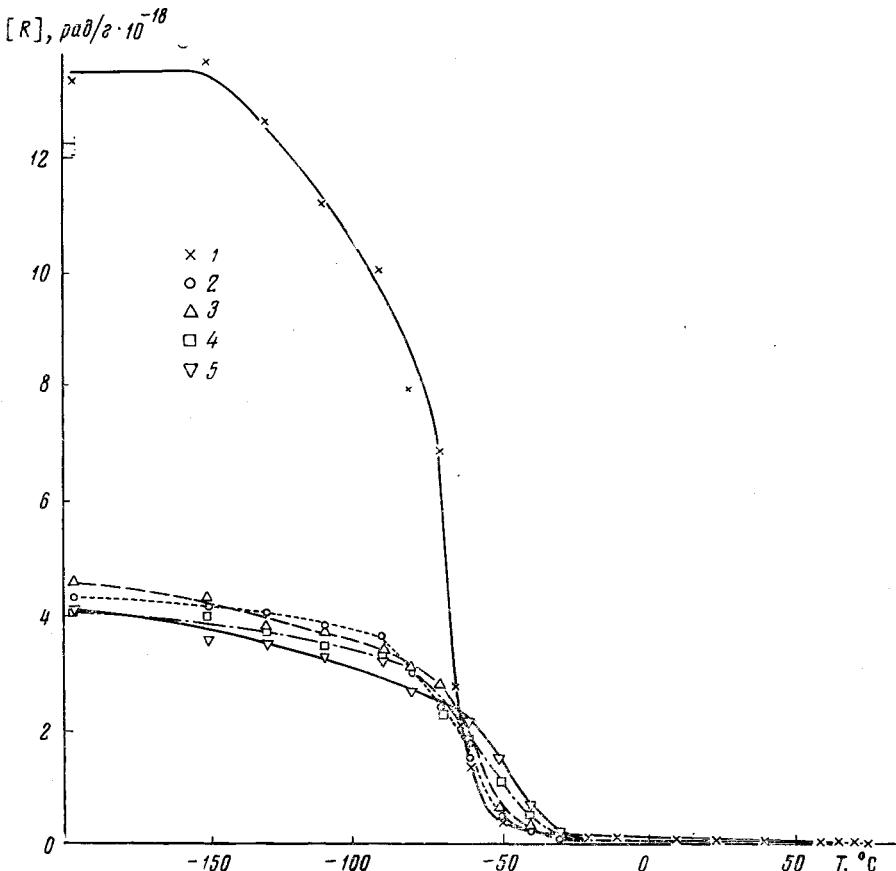


Рис. 4. Кривые «размораживания»  $\gamma$ -облученных НК и вулканизатов на его основе, содержащих моносульфидные поперечные связи (доза  $17,4 \text{ Mrad}$ ,  $T = -196^\circ$ ), с различной плотностью поперечного спшивания:

1 — НК; 2 —  $1,3 \cdot 10^{20}$ ; 3 —  $2 \cdot 10^{20}$ ; 4 —  $6,4 \cdot 10^{20}$ ; 5 —  $9,2 \cdot 10^{20} \text{ сшивок}/\text{см}^3$

лования (рис. 5), однако при температуре ниже  $T_c$  начальный участок этой кривой имеет больший наклон. С увеличением числа поперечных связей от  $3 \cdot 10^{21}$  до  $10^{22}$  интервал стеклования сдвигается в сторону более высоких температур. При дальнейшем повышении температуры вплоть до  $80^\circ$  концентрация радикалов не зависит от плотности сетки и величина ее соответствует порогу чувствительности прибора.

Для образцов вулканизатов, содержащих полисульфидные связи, кривые размораживания имеют аналогичный характер, однако в области низких температур начальный участок кривой имеет меньший наклон, чем в случае полисульфидных вулканизатов (рис. 4).

Интервал стеклования образцов моносульфидных вулканизатов сдвинут в сторону более высоких температур относительно  $T_c$  НК и лежит в тех же пределах, что и  $T_c$  полисульфидных вулканизатов, однако верхняя граница интервала стеклования попадает в область более низких температур.

## Обсуждение результатов

Сравнительное изучение процесса гибели радикалов в НК и серных вулканизатах, содержащих поперечные связи различной степени сульфидности, показало, что зависимость концентрации радикалов от температуры для всех образцов описывается аналогичными кривыми (кривые «размораживания») с характерным перегибом в интервале фазовых превращений в полимере (рис. 4, 5).

Анализ этих кривых показывает, что при переходе полимера из застеклованного в высокоэластическое состояние механизм гибели радикалов существенно меняется. Во всех исследованных образцах при температурах ниже  $T_c$  наблюдается заметное уменьшение концентрации радикалов, причем для полисульфидных образцов изменение концентрации тем больше, чем меньше степень сульфидности (рис. 5).

Интересно отметить, что даже при  $-196^\circ$  в образцах серных вулканизатов гибель радикалов осуществляется с заметными скоростями, в то время как в НК концентрация радикалов при этой температуре практически не меняется. Так как сегментальное движение при этих температурах полностью подавлено, естественно предположить, что гибель радикалов осуществляется в результате миграции свободной валентности вдоль цепей полимерной молекулы и между ними по механизму, предложенному в работах [4, 5]. Ускорение процесса гибели радикалов в образцах с поперечными серными связями свидетельствует о возможности передачи свободной валентности между цепями, причем с увеличением длины серного мостика возрастает.

В области перехода в высокоэластическое состояние при температурах выше  $T_c$  гибель радикалов лимитируется диффузией сегментов полимерной цепи, на что указывает совпадение величин энергии активации процесса гибели радикалов и энергии активации движения сегментов [6]. В этой области температур наличие и длина серного мостика существенно не влияют на интенсивность процесса, так как в исследованном интервале плотности сеток расстояние между двумя швивками намного больше величины сегмента. Вклад миграционного механизма при этих темпера-

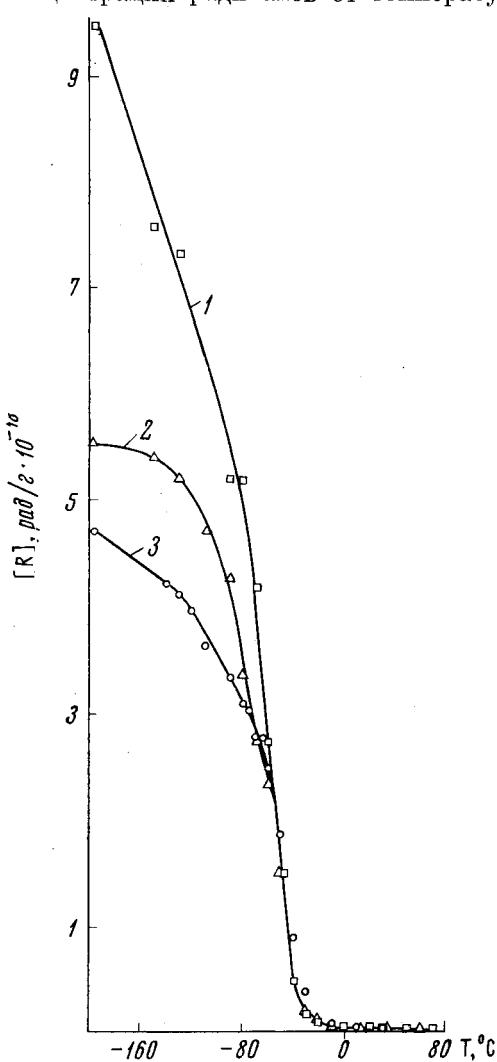


Рис. 5. Кривые «размораживания» у-облученных вулканизатов НК, содержащих полисульфидные поперечные связи (доза 22,3 Мрад) с различной плотностью поперечного спшивания:

1 —  $3 \cdot 10^{21}$ , 2 —  $8 \cdot 10^{21}$ , 3 —  $10^{22}$  спшивок/см<sup>2</sup>

возможность такой передачи увеличивается.

турах очевидно невелик, так как энергия активации этого процесса ( $\sim 15$  ккал/моль) велика по сравнению с диффузионными процессами, проходящими в каучуках с энергией активации 2—5 ккал/моль [2].

Кривые размораживания очень точно соответствуют структурным особенностям образцов, поэтому могут служить хорошим тестом на структурные изменения, протекающие в результате различных процессов переработки полимера.

Так, интервал стеклования для серных вулканизатов сдвигается в область более высоких температур по сравнению с НК, что связано с нарушением регулярности структуры молекулы в процессе вулканизации, причем для моносульфидных вулканизатов этот интервал ближе к НК.

При температурах выше  $T_c$  остаточная концентрация радикалов НК при одних и тех же температурах заметно выше, чем для его серных вулканизатов, что также объясняется нарушением кристаллической фазы каучука в процессе серной вулканизации.

### Выводы

Показано, что наличие серных поперечных связей интенсифицирует процесс гибели радикалов в застеклованных полимерах, при этом процесс гибели радикалов осуществляется по миграционному механизму, и передача свободной валентности происходит как вдоль молекулярной цепи, так и между цепями.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
13 X 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Я. С. Лебедев, А. Л. Бучаченко, В. Ф. Черткова, Докл. АН СССР, 146, 611, 1962.
2. Т. С. Федосеева, А. С. Кузьминский, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, В. Ф. Черткова и др., Высокомолек. соед., 6, 241, 1964.
3. З. И. Тарасова, М. С. Фогельсон, В. Б. Козлов и др., Высокомолек. соед., 4, 1204, 1962.
4. С. Е. Брееслер, Э. П. Казбеков, В. И. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смайтек, Физика твердого тела, 5, 675, 1963.
5. J. Shinozaga, B. Ballantine, J. Chem. Phys., 36, 3042, 1962.
6. J. Powles, J. Polymer Sci., 22, 79, 1956.

---

### ABOUT THE EFFECT OF CROSSLINKS ON THE RECOMBINATION OF RADICALS IN ELASTOMERS

*Yu. Yu. Kvashenko, A. S. Kuz'minskii, T. S. Fedoseeva*

#### Summary

It have been studied radicals decay in  $\gamma$ -irradiated sulphur vulcanizates based on natural rubber. In wide temperature range sulphur bridges intensity the process and the radicals decay rate is higher in polysulphide vulcanizates than in monosulphide ones. In glassified polymer sulphur is supposed to facilitate intra- and intermolecular migration of free valency.