

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 3

1967

УДК 678.76 : 678

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ
ГИБЕЛИ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ РАДИОЛИЗЕ
ТВЕРДЫХ КАУЧУКОВ *

B. T. Козлов

В настоящей работе методом ЭПР исследовались температурные превращения при разогреве свободных радикалов, образовавшихся в каучуках при низкотемпературном (-196°) радиолизе. Представляет интерес определить влияние структуры каучука на процессы взаимодействия радикалов при повышении температуры.

Исследовались процессы гибели радикалов при постепенном разогреве в интервале температур от -196 до $+50^{\circ}$ в следующих технических каучуках: натуральном (НК), полизопреновом (СКИ-3, 92—95% связей 1,4-цис и 2—3% связей 3,4), полихлоропреновом (наирит «А»-ХК), поли-бутадиеновом (СКД, 95% связей 1,4-цис, 2—3% связей 1,4-транс и 1—2% связей 1,2), бутадиен-стирольном (СКС-30АРМ, $\sim 80\%$ связей 1,4-транс и 18—20% связей 1,2), этиленпропиленовом (СКЭП, соотношение этилена и пропилена 1 : 1, двойные связи отсутствуют). Очистку производили следующим путем: каучук экстрагировали холодным ацетоном в среде аргона (40 час.), дважды растворяли в бензоле и осаждали метиловым спиртом.

Указанные температурные превращения радикалов исследовали также в каучуках, предварительно спищих действием облучения. Все измерения радикалов производили на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре жидкого азота в кварцевом сосуде Дьюара. Каучуки облучали на источнике Co^{60} при мощностях дозы 522 рад/сек при -196° в капиллярах из специального стекла Луч-2. Образцы каучуков в капиллярах выдерживали при каждой температуре по 3 мин., после чего образцы снова помешались в жидкий азот. Ряд «параллельных» образцов выдерживали по 5 мин. при соответствующих температурах. Промежуточные температуры были получены обдувом капилляров холодным азотом. Температурные интервалы между измерениями составляли $5-10^{\circ}$. Загруженные образцами капилляры перед облучением вакуумировали до 10^{-3} мм.

На рис. 1 представлены кривые гибели радикалов при разогреве, образовавшихся при облучении дозой 15 Мрад твердых каучуков. Характер процесса гибели радикалов соответствует характеру высвобождения движения в исследуемых каучуках. Спектральная картина процессов гибели радикалов при разогреве для исследуемых каучуков, кроме СКИ, изменяется в направлении уменьшения площадей спектров (концентрации) без изменения вида спектров (рис. 2, а), т. е. один и тот же тип радикалов не видоизменяется практически до полной гибели. В случае СКИ

* 2-е сообщение из серии «Реакционная способность каучуков различной структуры».

исходная семикомпонентная структура его преобразуется в узкий синглет (рис. 2, б), интенсивность которого уже мало изменяется с повышением температуры по сравнению с изменением интенсивности сигнала радикалов основного типа (рис. 1, §c и §). Известно [1], что подобные устойчивые сигналы возникают при делокализации неспаренного спина

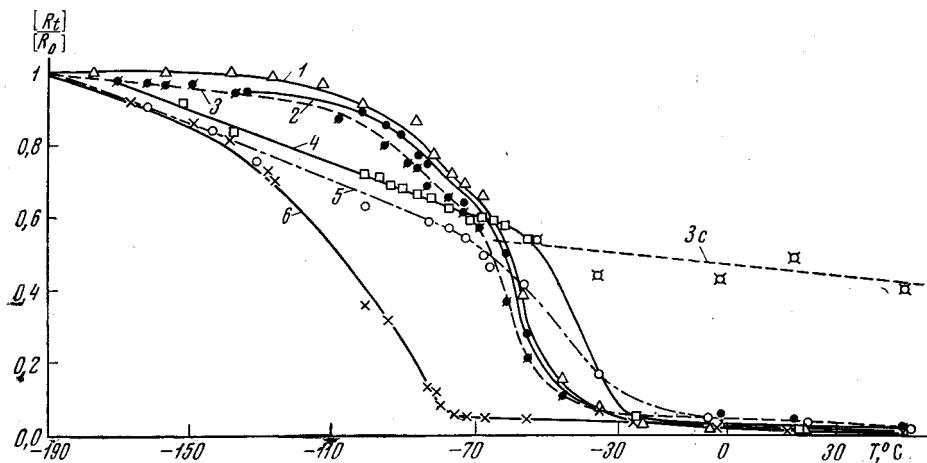


Рис. 1. Кривые гибели радикалов, образовавшихся при низкотемпературном (-196°) радиолизе (15 Mrad), при разогреве от -196 до $+50^{\circ}$:
1 — СКЭП; 2 — НК; 3 — СКИ-3; 3c — синглет СКИ-3; 4 — наирит «А»-ХК; 5 — СКС-30АРМ;
6 — СКД

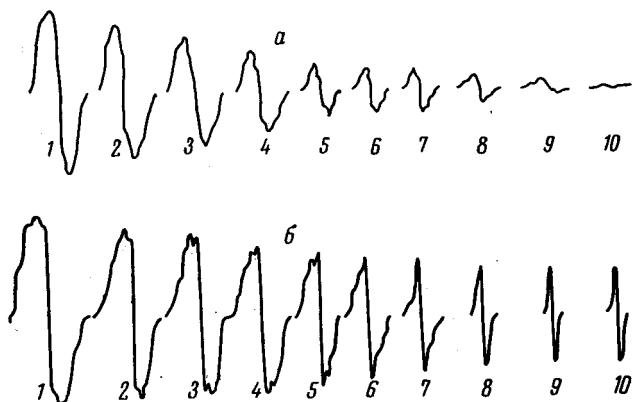


Рис. 2. Изменение вида спектра при разогреве облученных при -196° каучуков НК и СКИ-3:
а — НК; б — СКИ-3; 1 — -196° ; 2 — -94° ; 3 — -82° ; 4 — -72° ;
5 — -67° ; 6 — -60° ; 7 — -55° ; 8 — -35° ; 9 — -1° ; 10 — $+49^{\circ}$

по системе с сопряженными связями. Различия в изменениях спектров НК и СКИ при разогреве, по-видимому, связаны с менее регулярной структурой последнего.

Температурная область наиболее интенсивной гибели радикалов в НК и СКИ от -85 до -55° примерно соответствует температурной области стеклования (T_c) для этих каучуков. Однако, как видно из рис. 1, процессы гибели радикалов начинаются много ниже области T_c . Температурные интервалы гибели радикалов других каучуков характеризуются уже менее резкими перепадами. Более половины от исходного количества радикалов в каучуках ХК и СКС гибнут ниже их областей T_c . В случае СКД процессы гибели радикалов начинаются вблизи температуры жидкого азота, а кривая гибели имеет практически монотонный характер.

На рис. 3 сопоставлены температурные кривые гибели радикалов в образцах сырого и предварительно спицового НК. Температурные области интенсивной гибели радикалов для сырого и спицового (при концентрации спицок $\sim 1,2 \cdot 10^{20} \text{ е}^{-1}$) каучуков совпадают. Образцы спицового при кон-

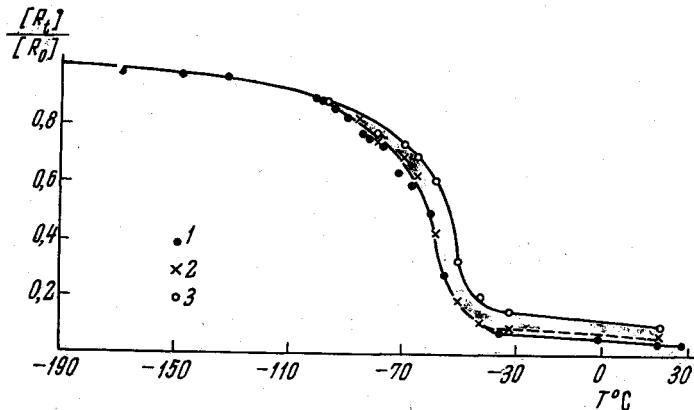


Рис. 3. Температурный ход гибели радикалов, образовавшихся при радиолизе (15 Mrad) застеклованных при -196° систем НК и НК, предварительно спицового:

1 — НК; 2 — спицок $\sim 1,2 \cdot 10^{20} \text{ е}^{-1}$ ($r_1 \sim 21 \text{ \AA}$); 3 — спицок $\sim 2,2 \cdot 10^{20} \text{ е}^{-1}$ ($r_2 \sim 17 \text{ \AA}$)

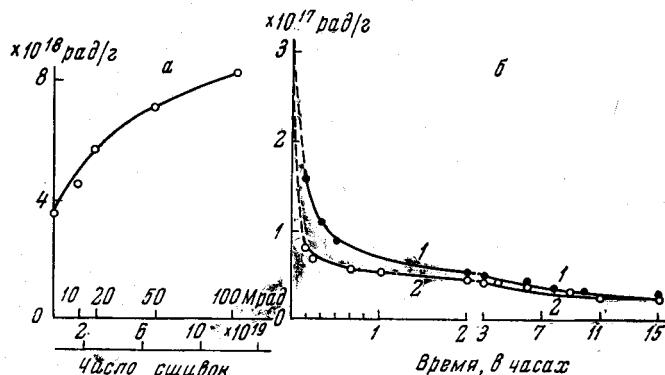


Рис. 4. Изменение содержания радикалов в облученном НК:

а — в зависимости от густоты исходной сетки через 1 мин. после размораживания (все системы до размораживания имели по $0,85 \cdot 10^{20} \text{ рад/г}$); б — НК, облученный при -196° (7 Mrad), через 1 час после размораживания (1) и НК, облученный при $+25^{\circ}$ (6 Mrad), через 1 час после облучения при комнатной температуре (2)

центрации спицок $\sim 2,2 \cdot 10^{20} \text{ е}^{-1}$ каучука имеют температурную кривую, совершенно симметричную такой же кривой для сырого каучука, но сдвинутую на несколько градусов в сторону более высоких температур.

Предварительное структурирование каучуков оказывает некоторое влияние на стабилизацию радикалов, оставшихся после размораживания при комнатной температуре (рис. 3 и 4, а). Эти радикалы интенсивно гибнут в течение первых 30 мин. (рис. 4, б). Через 10 час. остаются радикалы, которые очень медленно гибнут и остатки которых в концентрациях $(0,5-1) \cdot 10^{16} \text{ е}^{-1}$ удается наблюдать даже через 40—50 дней после облучения. При повышении температуры системы от комнатной до 50° скорость гибели радикалов возрастает примерно в 10 раз.

Какова же связь между процессами размораживания движения и гибели радикалов в полимерной системе?

Из работы [2] следует, что при быстром охлаждении в каучуках практически отсутствуют кристаллизационные процессы, и это типично

для застеклования аморфных тел. Известно [3], что застеклование аморфных веществ не является каким-либо типом фазового превращения: строение вещества ниже и выше T_c одинаково. В наших экспериментах разбирается лишь случай быстрого охлаждения каучуковых систем. В таких системах в аморфных областях* при постепенном нагревании происходит монотонное увеличение амплитуд тепловых колебаний. В результате постепенно высвобождается движение некоторых молекулярных звеньев. В определенном интервале температур происходит скачкообразное нарушение ближнего порядка по всей системе, когда большинство молекулярных звеньев получают возможность колебательного движения.

Для каучуков с боковыми группами в процессе размораживания движения увеличивается вклад скачкообразного перехода в области T_c по сравнению с увеличением движения за счет возрастания амплитуды тепловых колебаний. Анализ представленных на рис. 1 данных показывает, что процессы гибели радикалов начинаются вместе с началом размораживания движения молекулярных звеньев, много ниже T_c при простом увеличении амплитуды тепловых колебаний. Вклад этих процессов тем более существенный, чем меньше стericических препятствий содержат мономерные звенья молекул, в частности, в ряду: СКД > СКС > ХК > > СКИ, НК, СКЭП. Кривые гибели радикалов в каучуках НК, СКИ и СКЭП совпадают: указанные каучуки имеют в своих звеньях боковые метильные группы, а двойные связи, по-видимому, не играют заметной роли в этих процессах.

Межмолекулярные спшивки в достаточно больших концентрациях также могут служить стericическими препятствиями для температурных переходов (см. рис. 3, кривая 2).

Полученные результаты позволяют оценить для исследуемых каучуков нижнюю границу энергии теплового движения (kT_n или RT_n) **, при котором происходят процессы гибели радикалов, молекулярный энергетический барьер на этой границе (энергию активации при $T_b - U_{T_n}$), а также такие важные характеристики полимеров, как молекулярные активационные барьеры при абсолютном нуле (U_0) и при температуре стеклования (U_{T_c}).

В работе [4] показана прямо пропорциональная зависимость энергии активации для различных аморфных тел от T_c при стандартной скорости нагревания ~ 3 град/мин. В наших опытах из указанных выше условий эксперимента скорость нагревания соответствовала стандартной и составляла 2–3 град/мин. Используя приведенную в работе [4] зависимость, мы получили указанные энергетические характеристики для исследуемых каучуков (см. табл.).

Результаты работы позволяют также оценить энергию активации процессов гибели радикалов при температуре ниже $T_c(E_{T_n})$ и в области стеклования (E_{T_c}), для чего был использован метод, приведенный в работе [5] ***.

* Ряд каучуков, например НК и СКИ [3], обладают способностью образовывать при комнатной температуре кристаллические области, которые достигают максимума при -25° . Скорость кристаллизации ниже -35° близка к нулю. В наших экспериментах каучуки резко охлаждались до температуры жидкого азота, а при разогреве после радиолиза подавляющая масса радикалов гибла заметно ниже -35° . По-видимому, в условиях нашего опыта роль кристаллических областей не является существенной в процессах гибели радикалов.

** T_n — температура, при которой начинаются процессы гибели радикалов при разогреве; k — постоянная Больцмана, которую можно заменить универсальной газовой постоянной R , равной $1,97 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$.

*** Энергию активации процессов гибели радикалов определяли на основании кинетических кривых гибели радикалов при различных температурах по формуле $E_T = R \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \ln \frac{t_1}{t_2}$, где t_1 и t_2 — времена, за которые достигалась одна и та же глубина рекомбинации при температурах T_1 и T_2 .

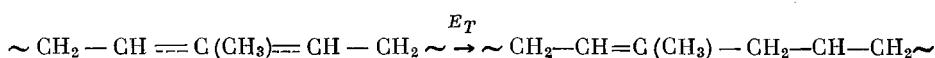
Энергетические и температурные характеристики каучуков и процессов гибели радикалов в них

Каучуки	U_0 , ккал/моль	T_H , °К	RT_H , ккал/моль	E_{T_H} , ккал/моль	U_{T_H} , ккал/моль	T_c , °К	E_{T_c} , ккал/моль	U_{T_c} , ккал/моль
СКЭП	30,6	160	0,32	0,7	16,4	200	2,1	12,8
НК	30,6	150	0,30	0,5	17,2	200	2,1	12,8
СКИ-3	30,6	150	0,30	0,5	17,2	200	2,1	12,8
ХК — наирит «А»	34,4	100	0,20	—	25,5	225	—	14,4
СКС-30АРМ	33,7	80	0,16	0,3	26,5	220	—	14,1
СКД	24,5	80	0,16	0,3	17,4	160	1,4	10,2
НК (спицкий до $\sim 2,2 \cdot 10^{20}$ синев./с)	31,4	170	0,33	—	—	205	—	13,1

Полученные значения U_0 хорошо ложатся на линейную зависимость U_0 от T_c , приведенную в работе [4] для большой группы аморфных веществ. Энергии активации процессов гибели радикалов носят «переменный» характер и растут с повышением температуры, что согласуется с результатами работы [5].

Как мы уже отмечали, процессы гибели радикалов в каучуках при низких температурах начинаются много ниже T_c , причем энергетические барьеры этих процессов, по-видимому, легко преодолеваются энергией теплового движения системы в этой температурной области или, как указывалось выше, при простом увеличении амплитуды тепловых колебаний. Из таблицы видно, что значение E_T процессов гибели радикалов составляет менее 1 ккал/моль при температуре ниже T_c и около 1,5—2 ккал/моль в области T_c . В то же время молекулярные барьеры при этих температурах в десятки раз превосходят указанные значения E_T . Очевидно, процессы гибели обусловлены не смещением молекулярных сегментов относительно друг друга, а действием миграционного механизма с весьма малым потенциальным барьером и прежде всего, по-видимому, механизма движения «вторичных» ионов, представляющих собой закрытые зарядом свободные радикалы [6, 7]. Движение заряда в таких ионах можно представить как переходы протона или гидридного иона H^- . По данным работы [7], высота барьера такой миграции зарядов по углеводородной цепи $\sim 1\text{--}1,5$ ккал/моль, что согласуется с величинами E_T в наших определениях.

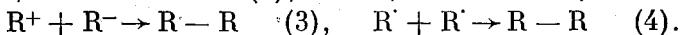
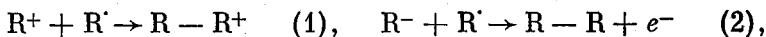
В то же время потенциальные барьеры миграции свободной валентности в результате переходов атомов H в несколько раз превосходят эти величины [5, 8—10]. Наиболее благоприятные условия для перемещения свободной валентности имеются в насыщенной углеводородной цепи, и, в частности, при переходе алкильных радикалов в аллильные, где $E_T \approx 5\text{--}7$ ккал/моль [5]. В каучуках, где цепь сопряжения прерывается двумя CH_2 -группами, миграция свободной валентности существенно осложняется перемещением двойных связей с последующим переходом аллильных радикалов в алкильные, что требует преодоления барьера в 20 ккал/моль и более [9, 10]. Например, для СКИ:



Однако, как следует из эксперимента (рис. 1), кинетические кривые гибели алкильных (СКЭП) и аллильных (НК, СКИ) радикалов совпадают: наличие в молекулах двойных связей при одинаковых стерических препятствиях не влияет на температурно-временные интервалы процессов гибели. Это указывает на общность механизма процессов гибели при

низких температурах в различных по структуре полимерах и позволяет предполагать определяющим здесь явлением процесс с низким активационным барьером — миграцию ионов радикального происхождения.

Таким образом, гибель радикалов представляет собой сложный комплекс процессов, по-видимому, определяемых явлениями миграции «вторичных» ионов, по следующей предполагаемой схеме:



При низких температурах, когда молекулярные барьеры велики, эти процессы зачастую идут внутримолекулярно, например, с образованием двойных связей и т. п.

При концентрациях спивок $\sim 1,2 \cdot 10^{20}$ и $\sim 2,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в образцах расстояния (r) между спивками составляли $r_1 \sim 21 \text{ \AA}$ и $r_2 \sim 17 \text{ \AA}$ соответственно (рис. 2). В то же время расстояние между радикалами в этих образцах при заданной дозе (15 Мрад) составляло около 70 Å. При таком распределении спивок и радикалов в образцах, по-видимому, исключается взаимодействие радикалов в результате непосредственного сближения сегментов — носителей радикалов даже при полностью размороженном движении. Интенсивная гибель радикалов в таких заструктурированных образцах при температурах ниже T_c и в области T_c подтверждает важную роль в этих процессах указанного миграционного механизма. При повышении температуры, по-видимому, вносят свой вклад процессы миграции свободной валентности, а также процессы рекомбинации вследствие смещения макромолекул. Последний диффузионный механизм, который предлагался для мономеров [11], в случае полимеров вступает в силу в сочетании с миграционными механизмами при размороженном движении с повышением температуры, когда создаются условия для преодоления молекулярных энергетических барьеров. Таким образом, появляется возможность для эффективного межмолекулярного переноса «вторичных» ионов, и, наконец, межмолекулярного взаимодействия реакционных частиц по схеме (1)–(4) с образованием поперечных связей между молекулами.

Выводы

1. Методом ЭПР исследовались температурно-временные кривые процессов гибели при разогреве радикалов, образовавшихся в каучуках при низкотемпературном (-196°) радиолизе.

2. Анализ данных показывает, что процессы гибели радикалов начинаются много ниже T_c при простом увеличении амплитуды тепловых колебаний. Вклад этих процессов тем более существенный, чем меньше стерических препятствий содержит мономерные звенья молекул, в частности, в ряду: СКД > СКС > ХК > СКИ, НК, СКЭП. Наоборот, для каучуков с боковыми группами увеличивается вклад скачкообразного перехода в области T_c в процессы размораживания движения и гибели радикалов.

3. Полученные результаты позволили определить и сопоставить ряд важных энергетических характеристик полимеров и, в частности, молекулярные барьеры (U_t), энергии активации процессов гибели радикалов (E_t) и величины энергий теплового движения, при котором начинаются процессы гибели радикалов.

4. Эти результаты показывают, что процессы гибели радикалов при низких температурах начинаются прежде, чем макромолекулы смещаются относительно друг друга, и обусловлены миграционным механизмом с весьма малой энергией активации. Таким процессом является миграция «вторичных» ионов, образовавшихся при захвате зарядов свободными радикалами.

5. Предлагаются схемы процессов гибели радикалов через комплекс реакций радикалов и «вторичных» ионов радикального происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Слинкин, А. Э. Калмансон, Ж. структ. химии, 1, 103, 1960.
2. N. Ekelund, Rubber Chem. and Technol., 8, 5, 1935.
3. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947, стр. 161.
4. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьяннов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.
5. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд. «Наука», 1965, стр. 194, 202.
6. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, IV International Symposium on Stabilized Free Radicals, Washington, 1959, p. 22.
7. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд. «Наука», 1965, стр. 167.
8. R. B. Ayersough, K. G. Ivin, J. M. O'Donnell, C. Thomson, 5th Int. Symp. on Free Radicals, Uppsala, 1961.
9. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Водской, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
10. F. Grasso, A. Argia, M. Dole, J. Chem. Phys., 37, 2449, 1962.
11. Н. Я. Бубен, А. П. Приступа, В. Н. Шамшев, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд. «Наука», 1965, стр. 190.

STUDY OF TEMPERATURE PROCESS OF DECAY OF RADICALS FORMED AT RADIOLYSIS OF SOLID RUBBERS

V. T. Kozlov

Summary

By means of ESR method it have been studied temperature time dependences of decay of radicals formed during low temperature radiolysis (at -196°C) at heating. The radicals decay starts much below T_g at increase of amplitude of thermal vibrations and to the higher extent the lower sterical hindrances exist in monomer units in particular in series SKD > SKS > SK > SKI, NR, SKEP. For rubbers with side groups the contribution of sudden rise of radicals decay rate above T_g is higher. The activation energy of radicals decay (E_T) is less than 1 kcal/mol below T_g and about 1 kcal/mol in the region of T_g thus comparable with activation energy of thermal motion at these temperatures. The values of molecular barriers (U_T) are some tens times exceed E_T . It means that radicals decay at low temperatures starts earlier than macromolecules are moved relatively each other and its mechanism involves low activation energy migration of «secondary ions» formed at capture of charges with free radicals.