

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) IX

№ 7

1967

УДК 678.41:678.01:54

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРЫ С КАУЧУКАМИ ПРИ РАДИОЛИЗЕ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ОБЛУЧЕНИИ СВЕТОМ \*

В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Э. Р. Клинишонк,  
В. К. Милинчук, Б. А. Догадкин

Взаимодействие серы с полимерами при радиолизе и исследование этого взаимодействия с натуральным каучуком методом ЭПР было описано ранее [1—3]. В предыдущих работах, посвященных реакционной способности каучуков [4, 5], изучались закономерности образования и гибели радикалов в зависимости от различий в структуре каучуков. В предлагаемой работе, которая является дальнейшим развитием указанных исследований [1—5], изучается роль серы в процессах образования при радиолизе и гибели свободных радикалов при разогреве и фотолизе в различных по структуре каучуках, в том числе в НК, Наирите А (ХК), СКС-30АРМ, СКД и СКЭП.

Каучуки облучали на источнике  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 1,9  $M\text{рад}/\text{час}$  при температуре жидкого азота в капиллярах из специального стекла Луч-2 или кварца. Спектры ЭПР облученных образцов регистрировали при  $-196^\circ$  на серийном радиоспектрометре типа РЭ-1301, который по чувствительности и разрешающей способности превосходит радиоспектрометр, используемый в работе [2], и в связи с этим производилось корректирование некоторых количественных показателей.

Образцы в капиллярах выдерживали при каждой температуре в течение 3 мин. Промежуточные температуры были получены обдувом капилляров холодным азотом. В опытах с применением видимого и УФ-света источником света служили ртутные лампы ДРШ-250 и ДРШ-1000. Для опытов по облучению светом, проводимых при  $-196^\circ$ , использовали сосуды Дьюара из кварца. В качестве светофильтров применяли оптические цветные стекла (ГОСТ 9411-60). Концентрацию радикалов определяли сравнением спектров ЭПР исследуемого образца и эталона (монокрис-

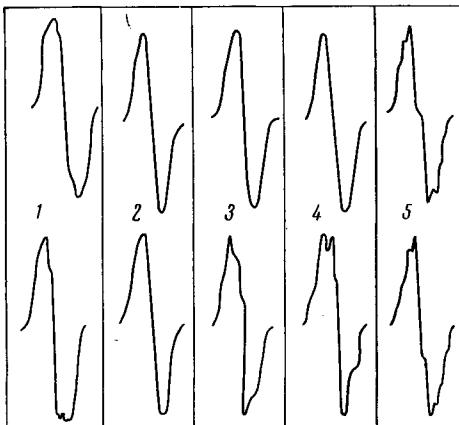


Рис. 1. Спектры ЭПР облученных при  $-196^\circ$  дозой 15  $M\text{рад}$  систем каучуков (верхний ряд) и каучуков с серой (нижний ряд):

1 — НК и НК + S; 2 — ХК и ХК + S; 3 — СКД и СКД + S; 4 — СКС и СКС + S; 5 — СКЭП и СКЭП + S

\* 3-е сообщение из серии «Реакционная способность каучуков различной структуры».

талл парамагнитной соли  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) с известным числом неспаренных спинов. Ошибки при определениях абсолютной концентрации радикалов не превышали 30%, относительной — 15%.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР исследованных каучуков и их смесей с 2 вес. % серы после облучения дозой 15 Мрад при  $-196^\circ$ . Спектры исходных каучуков указывают на образование радикалов аллильного типа, за исключением насыщенного полимера СКЭП, в котором образуются радикалы алкильного типа [4]. Спектры смесей каучуков с серой (S) при  $-196^\circ$  указывают на наличие для систем СКД + S, СКС + S и в меньшей степени НК + S, помимо радикалов исходного типа ( $G$ -фактор

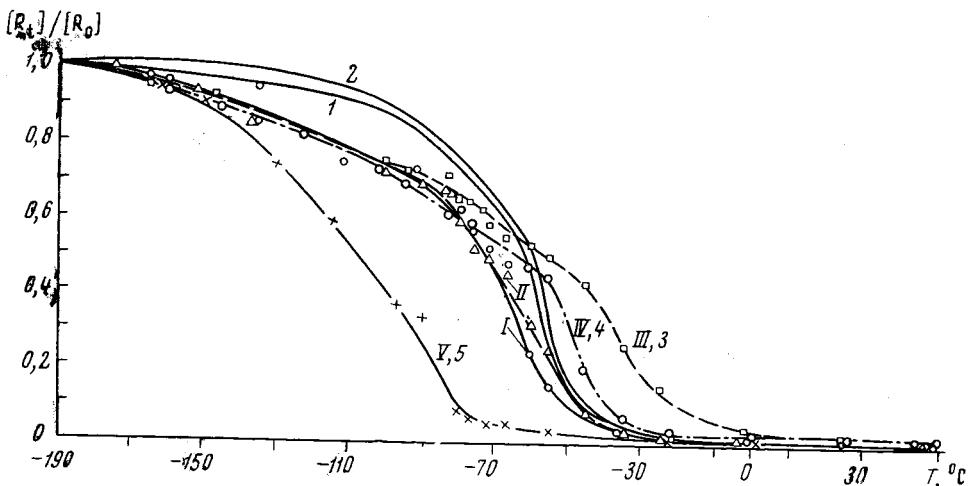


Рис. 2. Кривые гибели радикалов в системах каучуков с серой при разогреве в интервале от  $-196$  до  $+50^\circ$ :

1 — НК; 2 — СКЭП; 3 и III — ХК и ХК + S; 4 и IV — СКС и СКС + S; 5 и V — СКД и СКД + S;  
I — НК + S; II — СКЭП + S

равен  $2,003 \pm 0,003$ ), еще и других радикалов со значением анизотропного  $G$ -фактора, равного  $2,027 \pm 0,003$ , которое совпадает с величиной  $G$ , определенной для серных радикалов, появляющихся в расплаве серы при  $\sim 200^\circ$  [6]. Спектры систем СКЭП + S и ХК + S при  $-196^\circ$  аналогичны спектрам исходных полимеров, а новые радикалы появляются в этих системах лишь при размораживании движения (см. ниже рис. 3 и 4). Присутствие серы приводит к расширению температурной области интенсивной гибели полимерных радикалов при разогреве, как это следует из рис. 2 для систем НК + S и СКЭП + S, для которых оказалось возможным идентифицировать полимерные радикалы ( $G = 2,003 \pm 0,003$ ) и новые радикалы, обусловленные наличием серы в системе ( $G = 2,027 \pm 0,003$ ). Для систем ХК + S, СКС + S и СКД + S подобная идентификация затруднена из-за нечеткого разграничения линий обоих типов радикалов, а значения отношений суммарных концентраций радикалов  $[R_t]/[R_0]$  в этих системах соответствуют значениям таких же параметров для исходных систем ХК, СКС, СКД (рис. 2, кривые III и 3; IV и 4; V и 5). Начальные концентрации свободных радикалов в исследуемых системах, как видно из таблицы, почти не зависят от присутствия свободной серы.

На рис. 5 и 6 представлена кинетика гибели радикалов \* под действием фильтрованного и нефильтрованного света в замороженных при  $-196^\circ$  системах НК, золь-фракции НК, СКД и их смесей с различными количествами серы. Как следует из рис. 5, уже на первых минутах облучения нефильтрованным светом ( $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ ) наблюдается интенсивная гибель ра-

\* Свободные радикалы в исследуемых системах были получены при помощи  $\gamma$ -облучения каучуков при  $-196^\circ$ .

дикалов: в течение 5 мин. концентрация их уменьшается почти в 3 раза. В присутствии серы процессы гибели радикалов протекают заметно эффективнее, чем в каучуке без серы.

Результаты по облучению фильтрованным светом (рис. 6) показывают, что процессы гибели радикалов начинают заметно происходить уже

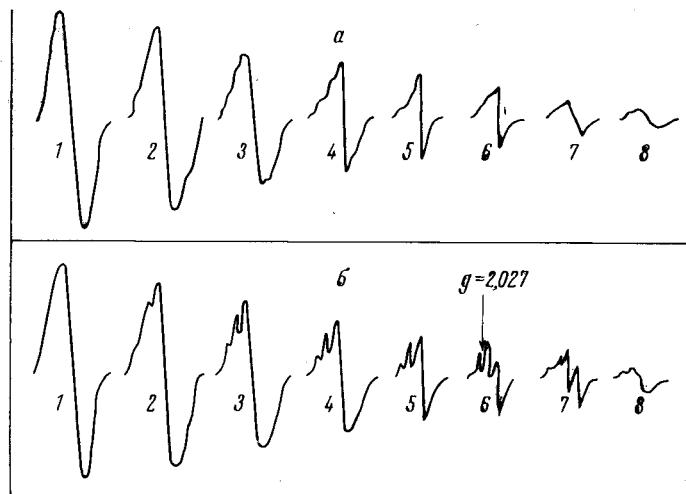


Рис. 3. Изменение спектров ЭПР при разогреве систем полихлоропрена (Наирита А) и полихлоропрена с серой, облученных при  $-196^{\circ}$ :

a — ХК; б — ХК + S; 1 — 196; 2 — 100; 3 — 87; 4 — 72; 5 — 60;  
6 — 45; 7 — 35; 8 — 25°.

под действием света в красной области спектра ( $\lambda \approx 7000-6000 \text{ \AA}$ ). Наиболее эффективно гибель радикалов происходит под действием УФ-света (4000—2200  $\text{\AA}$ ), после чего остаются стабилизированные свободные

**Концентрации радикалов в системах каучуков и их смесей с 2 вес. % серы, облученных при  $-196^{\circ}$  дозой 15 Мрад**

| Исследуемые системы | Количество радикалов в 1 г | Исследуемые системы | Количество радикалов в 1 г |
|---------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------|
| НК                  | $4,8 \cdot 10^{18}$        | СКД + S             | $3,1 \cdot 10^{18}$        |
| НК + S              | $4,8 \cdot 10^{18}$        | СКС                 | $1,5 \cdot 10^{18}$        |
| ХК                  | $3,4 \cdot 10^{18}$        | СКС + S             | $2,1 \cdot 10^{18}$        |
| ХК + S              | $3,1 \cdot 10^{18}$        | СКЭП                | $9,7 \cdot 10^{18}$        |
| СКД                 | $2,2 \cdot 10^{18}$        | СКЭП + S            | $12,0 \cdot 10^{18}$       |

радикалы, концентрация которых не уменьшается при дальнейшем облучении светом с  $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ .

Обнаруженное выше появление в серусодержащих системах новых радикалов с  $G = 2,027 \pm 0,003$ , особенно эффективно возникающих при размораживании движения, по-видимому, следует приписать взаимодействию молекул серы с полимерными радикалами. Это взаимодействие, как предполагалось ранее [2], состоит в гомолитическом расщеплении серногого цикла ( $S_8$ ) неспаренным электроном свободного радикала



Образование полимерсульфидных радикалов при  $-196^{\circ}$  (рис. 1) выражено в тем большей степени, чем более сдвинута в сторону низких температур область стеклования ( $T_c$ ). Как было показано в работах [5, 7], областям  $T_c$  каучуков соответствует температурно-временной интервал интенсивной гибели радикалов, который зависит от наличия в молекуляр-

ных цепях стерических факторов: боковых групп, спивок и т. д. Однако, как видно из рис. 2, много радикалов гибнет значительно ниже  $T_c$  для исследуемых каучуков, что, по-видимому, связано с реакциями свободных радикалов с ионами, стабилизированными на радикалах. Такие ионы, как было показано в работе [8], мигрируют по углеводородной цепочке под влиянием энергии тепловых колебаний ( $kT$ , где  $k$  — постоянная Больц-

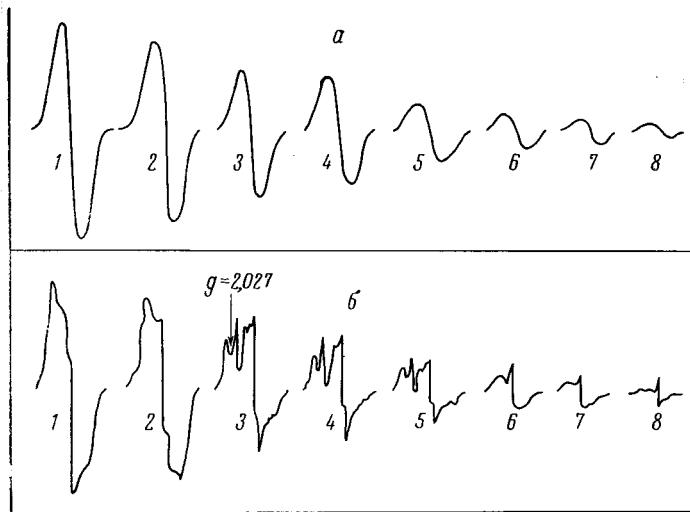


Рис. 4. Изменение спектров ЭПР при разогреве систем СКД и СКД с серой, облученных при  $-196^\circ$ :

$a$  — СКД;  $b$  — СКД + S;  $1 - 196^\circ$ ;  $2 - 132^\circ$ ;  $3 - 100^\circ$ ;  $4 - 90^\circ$ ;  $5 - 83^\circ$ ;  $6 - 80^\circ$ ;  $7 - 75^\circ$ ;  $8 - 55^\circ$

мана). Энергия активации движения таких ионов по данным работ [5, 9] составляет 1 ккал/моль и менее. Действие света значительно интенсифицирует этот процесс. Таким образом, ионы типа  $R^+$ ,  $R^-$ , образовавшиеся

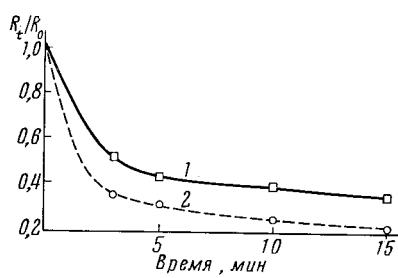


Рис. 5. Кривые гибели радикалов при  $-196^\circ$  под действием нефильтрованного света ( $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ ) в системах золь-фракции НК (1) и золь-НК с серой (2)

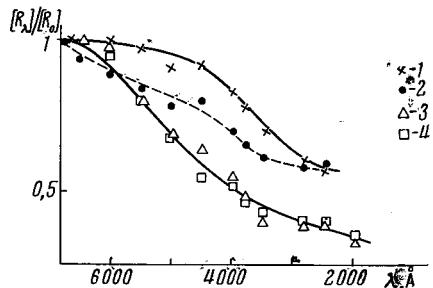


Рис. 6. Кривые гибели радикалов при  $-196^\circ$  под действием фильтрованного света в интервале длин волн ( $\lambda$ ) 7000—2200 Å в системах НК, СКД и их смесей с серой:

$1 - \text{НК}; 2 - \text{НК} + 2 \text{ вес. \% S}; 3 - \text{СКД}; 4 - \text{СКД} + 5 \text{ вес. \% S}$

при захвате зарядов свободными радикалами, приобретают особое значение в процессах гибели радикалов.

В серусодержащих системах образование таких ионов типа  $RS_8^+$ ,  $RS_8^-$  происходит особенно эффективно, учитывая большое средство серных атомов к заряду. В серусодержащих системах в отличие от систем исходных каучуков обнаружены: расширение температурной области интенсивной гибели радикалов (рис. 2) и более интенсивная гибель радикалов под

действием света (рис. 5 и 6). Эти явления могут быть объяснены заметным вкладом полимерсульфидных ионов  $RS_8^-$ ,  $RS_8^+$  в процессы взаимодействия радикалов. Из работ многих исследователей [10, 11] известно, что атомы серы в молекулах связаны легкополяризующимися связями. Поляризация связей в серном цикле и его последующий распад могут происходить при наличии полярных частиц в системе. При радиолизе систем каучук + сера роль полярных частиц могут, вероятно, выполнять ионы  $R^+$  и  $R^-$ . Хотя взаимодействие этих ионов с молекулами серы



и



начинается много ниже  $T_c$ , однако наибольший вклад эти процессы вносят при размораживании движения в системе. Сопоставив фиксируемое

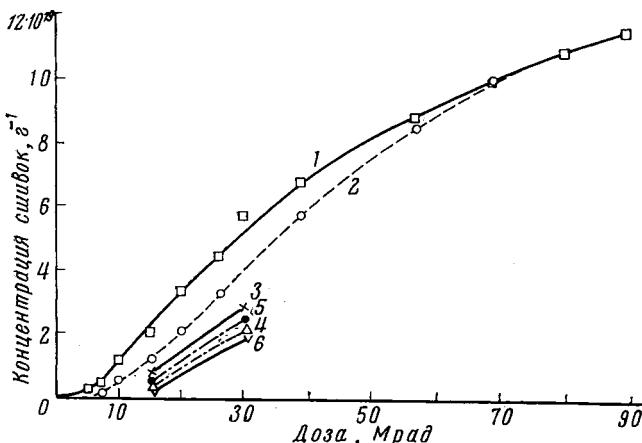


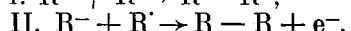
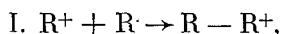
Рис. 7. Изменение концентрации спивок, определяемых после гибели радикалов при разогреве (кривые 1, 3, 5) и при фотолизе ( $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ ) (кривые 2, 4, 6) образцов каучуков,  $\gamma$ -облученных при  $-196^\circ$ :

1 и 2 — СКД; 3 и 4 — НК; 5 и 6 — НК + S

количество радикалов  $RS_8^{\cdot}$  с количеством молекул серы, присоединенных при этой дозе, можно приблизительно оценить количество ионов  $RS_8^+$ ,  $RS_8^-$ , участвующих в процессах взаимодействия серы с полимером.

Наибольшая концентрация радикалов, которым приписывается формула  $RS_8^{\cdot}$ , в системе НК + S (15 Мрад), регистрируемая в области  $-70^\circ$ , достигает величины  $5,5 \cdot 10^{17} \text{ смоль/г}$ . Содержание серы, рассчитанное из концентрации полимерсульфидных радикалов  $RS_8^{\cdot}$ , составляет  $\sim 0,025\%$ .

Это значение более чем в 4 раза меньше количества серы (0,11%), присоединенной при облучении при  $-196^\circ$  (15 Мрад) и определенной экспериментально в исследуемых системах НК + S методами меченых атомов и обычного химического анализа. По-видимому, количества ионов  $RS_8^+$ ,  $RS_8^-$  в процессах радиолиза каучуков с серой соизмеримы с количеством радикалов  $RS_8^{\cdot}$ . Взаимодействие радикалов и ионов радикального происхождения протекает в одном температурно-временном интервале [12], как предполагалось в работах [7, 5], в результате ряда процессов:



где вместо  $R^{\cdot}$ ,  $R^+$ ,  $R^-$  в серусодержащих системах могут взаимодействовать

вать частицы  $RS_8^+$ ,  $RS_8^-$  и в результате появятся полисульфидные поперечные связи  $RS_8R$  и т. п.\*

Из рис. 7 следует, что если в системе с замороженным движением процессы гибели радикалов инициируются действием света, то реакции I—IV осуществляются в основном внутримолекулярно, по-видимому, с образованием двойных связей, циклов, особенно при наличии серы и т. д.

При размороженном движении (разогрев) ход реакций I—IV, по-видимому, более вероятен в направлении образования спшивок. Как следует из реакций (1) — (3), взаимодействие серы с полимером не уменьшает наличие реакционноспособных частиц, поэтому, вероятно, при размороженном движении участие серы в образовании пространственной сетки преобладает над внутримолекулярным ее присоединением. Следовательно, присоединение к полимеру НК при дозе 15 Мрад 0,11% S, по-видимому, обеспечивает образование  $(1,5—2) \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$  полисульфидных поперечных связей. Поскольку общее количество поперечных связей при данной дозе облучения в системе НК + S составляет  $(6—8) \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ , то соотношение числа поперечных C—C и серных связей в радиационном серусодержащем вулканизате можно представить примерно как 3 : 1.

### Выводы

1. Методом ЭПР было установлено, что спектры смесей каучуков с серой, радиолизованных при  $-196^\circ$ , указывают на наличие для некоторых систем, помимо радикалов полимера с  $G = 2,003$ , еще и других радикалов с  $G = 2,027$ . Это выражено тем в большей мере, чем более сдвинута в сторону низких температур область  $T_c$  каучука. При размораживании движения концентрация радикалов с  $G = 2,027$  возрастает, достигая максимума в области  $T_c$ . Образование этих радикалов рассматривается как результат взаимодействия полимерных радикалов с молекулами серы с образованием полимерсульфидных радикалов.

2. Присутствие серы приводит к расширению температурной области интенсивной гибели радикалов при разогреве. Гибель радикалов заметно начинается значительно ниже  $T_c$ .

3. Под действием света ( $\lambda \approx 7000 — 2200 \text{ \AA}$ ) происходит гибель радикалов, которая интенсифицируется при переходе от красного к УФ-свету. Под лучом света гибнет более половины от исходного количества радикалов, причем в присутствии серы процессы гибели идут заметно эффективней.

4. Приведенные в пп. 2 и 3 результаты объясняются реакциями свободных радикалов с ионами, стабилизованными на радикалах. Процессы миграции таких ионов имеют низкие активационные барьеры (порядка энергии теплового движения  $kT$ ).

5. При инициировании процессов гибели радикалов светом количество фиксируемых спшивок в радиолизованных при  $-196^\circ$  каучуках меньше, чем при инициировании процессов гибели радикалов нагреванием.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
28 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, В. Т. Козлов, Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 2, 1202, 1960.
2. З. Н. Тарасова, М. С. Фогельсон, В. Т. Козлов, А. И. Кашильский, М. Я. Каплунов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 4, 1204, 1962.
3. З. Н. Тарасова, В. Т. Козлов, Б. А. Догадкин, Proc. of the Tihany Symposium on radiation chemistry, 1963; M. Publ., House of the Hungarian Acad. of sci., Budapest, 1964, p. 287.

\* Освободившиеся по реакциям I и II первичные заряды-дырки и электроны могут нейтрализовать друг друга или же вновь могут быть захвачены свободными радикалами.

4. Б. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
  5. Б. Т. Козлов, Высокомолек. соед., А9, 515, 1967.
  6. D. Gardner, J. Frenkel, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3269, 1956.
  7. Б. Т. Козлов, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 220.
  8. Б. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, IV International Symposium on Stabilized Free Radicals, Washington, 1959, p. 22.
  9. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 167.
  10. H. Krebs, E. F. Weber, Z. anorgan. and allgem. Chem., 272, 288, 1953.
  11. Г. П. Миклухин, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, июль, 1955, Изд-во АН СССР, стр. 251.
  12. Е. Л. Франкевич, Б. Л. Тальрозе, Тр. II Всес. совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 651.
- 

## STUDY OF SULPHUR REACTION WITH RUBBER AT RADIOLYSIS WITH FOLLOWING LIGHT ILLUMINATION BY MEANS OF ESR METHOD

*V. T. Kozlov, Z. N. Tarasova, E. R. Klinshpont,  
V. K. Miltinchuk, B. A. Dogadkin*

### Summary

ESR-spectra of the mixtures of rubber with sulphur irradiated at  $-196^{\circ}\text{C}$  point out the presence in some cases together with radicals with  $g = 2,003$  the radicals with  $g = 2,027$ . The phenomenon is expressed to the higher extent the lower is  $T_g$  of the rubber. At rising the temperature the concentration of the radicals with  $g = 2,027$  is increased and attains maximum at  $T_g$ . The absence of sulphur brings widening of the radicals decay region to the lower temperatures than  $T_g$ . Light illumination cause radicals decay being more intense at coming from red to ultraviolet light and in presence of sulphur. The results are explained with the reaction of radicals and ions stabilized on the radicals the latter act as mobile species.