

УДК 678.01:54:678.762-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА СЕНСИБИЛИЗАЦИИ
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КАУЧУКАХ*В. Т. Козлов, М. Я. Каплунов, Э. Н. Тарасова,
Б. А. Догадкин*

Известно, что в процессе радиолиза многокомпонентных химических систем различные соединения могут влиять на выход продукта. Это явление связывают с процессами переноса энергии [1, 2], обусловленными реакционной способностью соединений данной системы. Большое значение для понимания радиационно-химических процессов структурирования полимеров, интенсификации этих процессов, а также модификации свойств полимеров вообще и каучуков, в частности, имеет эффект сенсibilизации.

В работе исследованы некоторые закономерности действия ряда галогенсодержащих соединений как ранее использованных в качестве сенсibilизаторов радиационного структурирования [3, 4], так и вновь предлагаемых в каучуках различной структуры.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны алифатические галогенпроизводные (CHCl_3 , CCl_4 , C_2Cl_6 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{Cl}$, $\text{C}_{23-25}\text{H}_{41-45}\text{Cl}$, $\text{C}_{23-25}\text{H}_{28-32}\text{Cl}_{20}$), ароматические и другие циклические замещенные (стирол, метилстирол, монохлорстирол, 2,5-дихлорстирол, 2,5-дифторстирол, пентахлортиофенол, дихлордифенил, гексахлоран). Изучали также влияние акцепторов радикалов, таких как дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) и хлориды металлов (SnCl_2 , SnCl_4 , AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3). Исследовали влияние указанных соединений на эффективность радиационного структурирования систем на основе натурального каучука (НК), различных типов бутадиенстирольного (СКС-30АМ, СКС-30АРМ) и полибутадиенового (СБД) каучуков.

Возникающие при радиолизе исследуемых соединений парамагнитные частицы изучали методом ЭПР при температуре жидкого азота. Идентификацию частиц осуществляли в соответствии с методикой [5] по изменению спектров ЭПР, полученных при воздействии на образец фильтрованного света ($\lambda \geq 5500$, $\lambda \geq 3500$, $\lambda \geq 2200$ Å). Экспозиция светового облучения составляла 5 мин. В качестве источника света использовали лампу ДРШ-250. Источник γ -излучения (Co^{60}) обеспечивал мощность дозы 1—3 Мрад/час.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные, представленные в табл. 1—3 и на рис. 1, 4, 5, показывают, что введение в каучуки многих из исследованных галогенпроизводных соединений вызывает эффект сенсibilизации радиационного структурирования. Анализ данных табл. 1 показывает, что в ряду алифатических хлорпроизводных эффект сенсibilизации возрастает при переходе от молекул с большим числом углеродных атомов к молекулам с меньшим числом атомов углерода. Существенное влияние на

Таблица 1

Влияние хлорированных алканов на выход сшивания* и изменение концентраций поперечных связей при радиоллизе натурального, бутадиенстирольного (СКС-30 АРМ) и полибутадиенового (СКД) каучуков

Доза, Мрад	Количество поперечных связей · 10 ⁻¹⁹ /г								
	без добавки	сенсibilизатор							
		CHCl ₃ **	CCl ₄	C ₂ Cl ₆	C ₃ H ₇ Cl ₄	C ₆ H ₅ Cl ₄	C ₁₁ H ₂₃ Cl ₇	C ₂₂₋₂₃ H ₄₁₋₄₅ Cl ₇	C ₂₂₋₂₃ H ₄₁₋₄₅ Cl ₂₀
Натуральный каучук									
5	0,2	3,3	1,0	2,2	1,7	1,1	0,4	0,3	1,4
10	0,8	7,9	2,5	2,7	2,6	2,5	1,0	0,9	2,3
20	1,6	13,0	3,2	7,2	4,9	4,9	—	—	—
30	1,8	21,0	7,6	11,2	7,7	7,5	—	—	—
40	4,4	23,8	9,6	14,3	10,5	9,8	—	—	—
50	6,6	—	9,8	14,5	—	—	—	—	—
Бутадиенстирольный каучук									
5	Гель	—	—	0,7	0,1	0,1	0,05	0,01	0,03
10	~0,1	—	—	1,8	1,0	1,5	0,5	0,2	0,4
20	0,9	—	—	4,4	2,2	2,3	—	—	—
30	1,4	—	—	5,5	4,4	3,9	—	—	—
40	2,2	—	—	6,7	4,9	3,8	—	—	—
50	3,8	—	—	7,4	6,3	4,9	—	—	—
Полибутадиеновый каучук									
5	0,8	2,3	1,4	2,1	1,2	1,4	—	—	—
10	1,4	7,2	3,1	3,5	3,4	3,1	—	—	—
20	2,7	16,8	6,9	6,8	3,9	3,6	—	—	—
30	7,0	24,9	10,7	7,5	7,3	7,5	—	—	—
40	7,3	27,0	18,4	16,0	15,0	11,3	—	—	—
50	7,8	—	22,0	22,0	11,3	11,3	—	—	—

* Значения радиационно-химических выходов сшивков на каждые 100 эв поглощенной энергии (G_x) определены по начальным линейным участкам кривых накопления сшивков с увеличением дозы радиоллиза. Значения G_x для исследуемых исходных каучуков и систем каучук — сенсibilизатор составляют для НК: 1,7; 11,7; 4,3; 6,0; 4,2; 4,0; для БСК: 1,2; 3,0; 2,5; 1,7; для СКД: 3,0; 15,3; 7,3; 7,3; 3,8; 3,6.

** При введении в каучук низкомолекулярных хлоралканов — хлороформа и гексахлорэтана, обладающих высокой летучестью, использовали также способ наполнения последними цеолитов типа NaX. Наполнение производили при комнатной температуре. Количество сорбированных веществ на 100 г цеолита составляло для CHCl₃ 30 г (ЦХ-30), а для C₂Cl₆ — 15—17 г (ЦГ-15). Методика сорбции была разработана и осуществлена Ю. И. Ерофеевой и Т. Н. Бухмит. Используемые цеолиты самостоятельными сенсibilизирующими действиями не обладали.

Таблица 2

Изменение выхода сшивания и количества связанного мономера при облучении системы каучук — мономер

Мономеры	НК		СКС-30АМ	
	G_x	количество связанного мономера, %	G_x	количество связанного мономера, %
Без мономера	1,7	—	1,2	—
Стирол	1,2	4,1	2,3	1,0
Монохлорстирол	3,0	11,0	4,9	15,0
2,5-Дихлорстирол	2,3	7,4	—	10,3
2,5-Дифторстирол	1,2	3,0	—	1,3

эффект сенсibilизации оказывает увеличение степени хлорирования соединений.

Из данных табл. 1 и рис. 1 следует также, что наибольший эффект сенсibilизации оказывает введение низкомолекулярных хлоралканов SnCl_2 и C_2Cl_6 . В особой степени эффект проявляется при введении низкомолекулярных хлоралканов на цеолитах ЦХ-30 и ЦГ-15.

Сравнение данных о действии низкомолекулярных хлоралканов в системах на основе НК и СКД показало (рис. 1), что при одинаковой дозе облучения в системе с НК эффект сенсibilизации в 1,5—2 раза выше, чем в системе с каучуком СКД. Однако степень структурирования и скорость образования пространственной сетки как в СКД ($0,186 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1} \cdot \text{Мрад}^{-1}$ против $0,110 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1} \cdot \text{Мрад}^{-1}$ для НК), так и в системе СКД + гексахлорэтан ($0,40 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1} \cdot \text{Мрад}^{-1}$ и $0,793 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1} \cdot \text{Мрад}^{-1}$ на цеолите против $0,365 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1} \cdot \text{Мрад}^{-1}$ и $0,620 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1} \cdot \text{Мрад}^{-1}$ на цеолите для НК) несколько больше.

Приведенные результаты показывают, что эффект сенсibilизированного структурирования зависит от строения и размера молекул исследуемых галогенпроизводных соединений, а также от замещающего галогена и степени галогенирования. Действие алифатических галогенпроизводных в существенной мере зависит от типа каучука: эффект сенсibilизации в случае НК выше, чем в случае СКД.

Поскольку действие сенсibilизаторов при радиолизе обусловлено явлениями образования и гибели в них реакционных частиц, существенный интерес представляет вопрос исследования этих явлений.

На рис. 2 представлены спектры ЭПР облученного в вакууме кристаллического порошкообразного C_2Cl_6 . Спектр облученного при комнатной температуре гексахлорэтана (рис. 2, а) представляет собой секстет (6 ком-

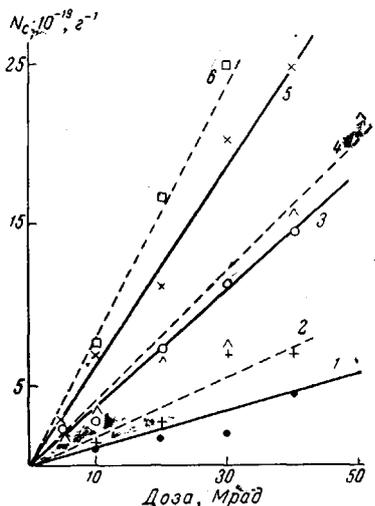


Рис. 1. Сравнение эффектов сенсibilизированного структурирования НК (1, 3, 5) и каучука СКД (2, 4, 6):

1, 2 — каучуки без добавок; 3, 4 — каучуки + 5 вес. % C_2Cl_6 ; 5, 6 — каучуки + 5 вес. % C_2Cl_6 , адсорбированного на цеолите ЦГ-15

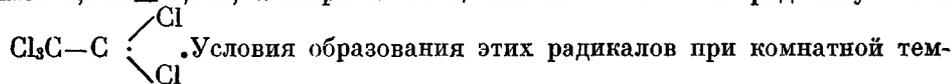
Таблица 3

Выходы сшивания* и изменения концентрации сшивок при радиолизе НК, СКС-30АМ и СКД и их смесей с 5 вес. % SnCl_2 , SnCl_4 , AlCl_3 и ZnCl_2

Доза, Мрад	Число сшивок в 1 г образца ($\times 10^{-19}$)									
	НК	НК+ SnCl_2	НК+ SnCl_4	НК+ AlCl_3	СКС-30	СКС-30+ SnCl_2	СКС-30+ ZnCl_2	СКД	СКД+ SnCl_2	СКД+ SnCl_4
5	0,09	0,2	0,1	1,1	0,07	0,1	0,09	0,1	1,5	3,3
10	0,9	1,2	1,0	1,9	0,2	0,5	0,4	1,2	3,0	3,8
20	1,5	2,4	1,6	4,0	0,35	0,7	0,7	3,4	5,3	7,6
30	3,2	—	—	7,2	1,3	1,2	1,5	5,4	8,8	16,0
40	4,3	6,5	4,5	7,7	2,3	2,5	2,5	7,7	9,1	14,0
50	6,9	9,1	7,1	8,3	3,1	5,1	5,5	7,7	9,9	—
60	7,1	—	—	8,9	4,5	—	—	9,2	16,3	18,9
70	9,0	—	—	10,9	5,0	5,9	6,7	10,2	—	—

* Выходы сшивания для каучука и системы каучук с указанным соединением составляют в случае НК: 1,7; 3,1; 2,0; 3,4; в случае СКС: 1,2; 1,6; 1,6; 1,6; в случае СКД: 3,0; 4,5; 6,1.

понт с вертонтной структурой) с характерным перепадом около центра, что, вероятно, соответствует взаимодействию неспаренного спина с нечетным числом ядер хлора, т. е. с 5. Этот секстет, g -фактор которого составляет $2,006 \pm 0,003$, а ширина 55 э, можно отнести к радикалу типа



пературе благоприятны, поскольку отщепляемый хлор (см. ниже реакции III и V) в этих условиях легко отводится из «клетки» [6].

При воздействии УФ-света ($\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$) спектр радикалов не изменяется. Устойчивость радикалов, полученных радиолизом при комнатной температуре, объясняется тем, что в этих условиях радикалы застревают

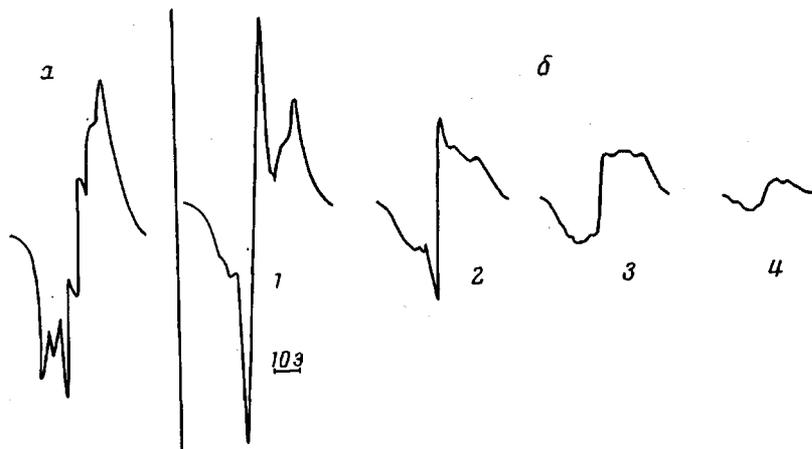


Рис. 2. Спектры ЭПР гексахлорэтана, облученного при комнатной температуре и при -196° , и изменение вида спектров в результате действия фильтрованного света:

а — радиолиз при комнатной температуре, доза 7,5 Мрад; б — радиолиз при -196° , доза 6 Мрад (1); последующее действие света: 2 — $\lambda \geq 5500 \text{ \AA}$, 3 — $\lambda \leq 2200 \text{ \AA}$, 4 — нагревание до комнатной температуры

в кристаллической решетке гексахлорэтана. Решетка также служит препятствием для реакции распада молекул C_2Cl_6 по C—C-связям [7] с образованием радикалов типа CCl_3^* .

В случае радиолиза C_2Cl_6 при температуре жидкого азота в спектре (рис. 2, б, кривая 1) появляется новая резонансная линия, представляющая собой, вероятно, наложение узкого синглета шириной 13 э значительной интенсивности с $g = 2,002 \pm 0,003$ на широкий сигнал радикалов указанного выше типа с $g = 2,006 \pm 0,003$. Под действием света уже в длинноволновой части спектра видимого света ($\lambda \geq 5500 \text{ \AA}$) происходит интенсивная гибель радикалов и первоначальная концентрация уменьшается в 3 раза (рис. 3). Как следует из рис. 2 и 3, в начале светового облучения резкое уменьшение интенсивностей узкой ($g = 2,002$) и широкой ($g = 2,006$) компонент происходит в равной мере. Затем интенсивность широкой компоненты в процессе светового облучения не изменяется, узкая же компонента продолжает заметно уменьшаться. Столь эффективная гибель парамагнитных частиц наблюдалась ранее в других системах [5] и указывает на перераспределение электронов (ионов) по более глу-

* Образование таких радикалов, по-видимому, возможно в случае разрушения решетки гексахлорэтана, например, при переходе из кристаллической в жидкую или газовую фазы, в раствор и т. д. В частности, качественный анализ облученной системы каучук — гексахлорэтан показал наличие следов CHCl_2 , что указывает на возможность образования и взаимодействия радикалов CCl_3 с каучуком.

боким ловушкам [8] и обусловленные этим явлением процессы рекомбинации.

Некоторые галогенпроизводные ароматических соединений также проявляют эффект сенсibilизации [9]. Введение атомов галогена в структуру ароматических соединений приводит к резкому повышению эффективности структурирования каучуков. Сопоставляя данные об эффективности структурирования НК и бутадиенстирольного каучука в присутствии различных ароматических и галоидароматических соединений (рис. 4) с результатами химического анализа о количестве связанного с каучуком мономера (табл. 2), можно видеть, что в процессе сенсibilизации наблюдается тем большее присоединение мономера, чем больше эффект сенсibilизации. По сравнению со стиролом в присутствии хлорстирола и 2,5-дихлорстирола имеет место увеличение выхода сшивания и количества связанного мономера.

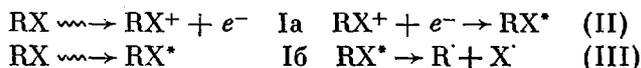
Сопоставление данных о выходе сшивания и количестве связанного мономера в присутствии 2,5-дихлорстирола и 2,5-дифторстирола показывает существенное различие в действии этих соединений: 2,5-дифторстирол понижает эффективность структурирования каучука.

Ранее в работе [4] в качестве сенсibilизаторов радиационного структурирования каучуков были предложены хлориды поливалентных металлов. Данные табл. 3 указывают на сенсibilизирующее действие исследованных хлористых и хлорных солей металлов, в частности металлов переменной валентности. Последние являются эффективными акцепторами свободных радикалов [10]. Следует обратить внимание на тот факт, что в случае НК эффектом сенсibilизации обладает SnCl_2 , а не SnCl_4 , в то время как в случае каучука СКД SnCl_4 имеет наибольший сенсibilизирующий эффект.

Введение в каучук 1,25 вес. % ДФПГ (рис. 5) ускоряет радиационное структурирование. Увеличение содержания ДФПГ до 10 вес. % несколько замедляет процесс, что, по-видимому, связано с увеличением рассеяния части поглощенной энергии фенильными кольцами при увеличении содержания их в системе. При введении 16 вес. % метилстирола, который не является акцептором радикалов, радиационное структурирование замедляется в той же мере. Следует отметить, что содержание фенильных колец в расчете на 100 вес. % каучука при использовании как 10 вес. % ДФПГ, так и 16 вес. % метилстирола практически одинаково ($\sim 6-8 \cdot 10^{22} \text{ г}^{-1}$).

Приведенные результаты позволяют сделать некоторые выводы о механизме сенсibilизирующего действия исследованных соединений.

Прежде всего следует иметь в виду, что поскольку количество применяемых сенсibilизаторов в полимерах обычно составляет несколько процентов, то соответственно будет невелика и доля продуктов, образовавшихся в результате первичных процессов ионизации и возбуждения по реакциям:



где R^{\cdot} — радикал, X^{\cdot} — атом галогена.

Следовательно, большее значение должны иметь процессы, где особое место занимают реакции отрицательных ионов [11]. Наличие в молекулах RX атомов хлора или другого галогена, кислорода гидроксильной группы, обладающих большим сродством к электрону, и наличие в облучаемой си-

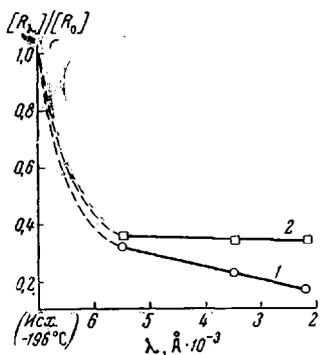
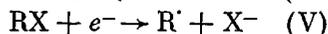
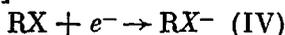


Рис. 3. Фотолиз образовавшихся в гексахлорэтаноле при радиоллизе (доза 6 Mrad при -196°C) парамагнитных частиц:

1 — изменение интенсивности узкой компоненты (синглета);
2 — изменение интенсивности широкой компоненты

стеме большого числа термализованных электронов позволяет предполагать образование значительных количеств стабильных отрицательных ионов [12]:



Для протекания реакции IV необходимо, чтобы прочность любой связи была больше, чем сродство к электрону для любого отрицательного иона, который образуется при разрыве этой связи. Например, энергия связи C—F (~104—121 ккал/моль) * превосходит энергию электронного сродства атомов F (~80—83 ккал/моль).

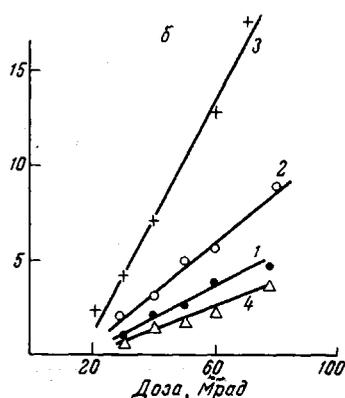
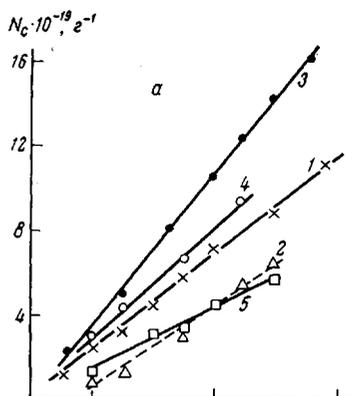


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика структурирования НК (а) и бутадиенстирольного каучука (б) в присутствии 16 вес.% различных ароматических галогензамещенных соединений:

а: 1 — без добавки, 2 — 2,5-дифторстирол, 3 — хлорстирол, 4 — 2,5-дихлорстирол, 5 — стирол; б: 1 — без добавки, 2 — 2,5-дихлорстирол, 3 — хлорстирол, 4 — 2,5-дифторстирол

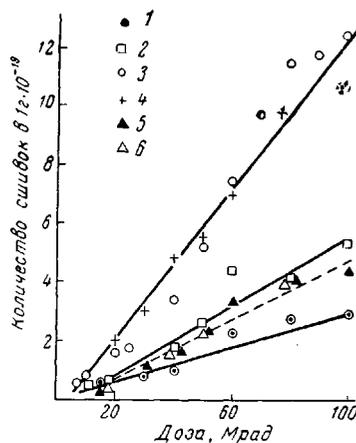


Рис. 5

Рис. 5. Изменение кинетики радиационного структурирования НК при введении различных количеств добавок:

1 — соль-фракция НК; 2 — соль НК с 1,25 вес.% ДФПГ; 3 — НК; 4 — НК с 10 вес.% С₆H₅Cl; 5 — НК с 10 вес.% ДФПГ; 6 — НК с 16 вес.% метилстирола

В случае реакции V энергия электронного сродства, например, атомов Cl (~85—88 ккал/моль) превосходит энергию разрываемой связи C—Cl ~67—73 ккал/моль. У Br и I эта разница в энергиях еще больше, чем у Cl. Таким образом, хлорпроизводные должны обладать большим радиационным выходом, чем соответствующие фторпроизводные, что и следует из экспериментальных результатов (рис. 4, а, табл. 2). Очевидно, наиболее благоприятный случай реализации диссоциативного захвата по реакции V — это процессы в изолированных друг от друга молекулах сенсibilизатора: в газовой фазе, в растворе и т. д. При переходе к конденсированным состояниям возникающие реакционные частицы в значительной мере застревают в кристаллической решетке и рекомбинируют. Этим объясняется пониженный в 2—3 раза эффект сенсibilизации гексахлорэтана (во-

* Указанные здесь и далее интервалы величин энергий связи и электронного сродства взяты из работы [13] и характеризуют верхнюю и нижнюю границы соответствующих значений энергий в исследуемом классе галогенсодержащих соединений. По-видимому, это указывает на общий характер предлагаемого механизма процесса.

димого в систему в виде кристаллического порошка, растворимость которого в каучуке весьма низка) по сравнению с эффективностью ЦГ-15 (рис. 1). В последнем случае количество вводимого в каучук C_2Cl_6 составляло всего 0,75 вес. % против 5 вес. % вводимых без цеолита. Возникающие по реакции V ионы $X^-(Cl^-)$ обладают в обычных условиях радиолитического каучука высокой подвижностью. Их реакция с каучуком служит дополнительным эффективным источником реакционных частиц, например, в процессе нейтрализации молекулярных ионов полимера (R_1H): $R_1H^+ + X^- \rightarrow R_1 + HX$ (VI), при этом выход полимерных радикалов примерно удваивается, что было показано ранее [14]. При -196° диссоциативный захват по реакции V в силу эффекта клетки [6] практически не реализуется. Процесс электронного захвата проходит по реакции IV с образованием отрицательных молекулярных ионов RX^- , как это и следует из спектров ЭПР.

Качественный вывод для электронного захвата в общем случае будет состоять в том, что захваченные электроны стремятся распределиться на большее число атомов. Следовательно, силы, изменяющие межатомные расстояния, должны воздействовать на большее количество связей; поэтому в случае больших алифатических или ароматических молекул диссоциация менее вероятна. В этом смысле реакция IV в случае, если энергия сродства близка или лишь немного превосходит энергию разрываемой связи. При нейтрализации отрицательных ионов, образуемых по реакции IV, происходит процесс типа $R_1H^+ + RX^- \rightarrow R_1R + HX$ (VIIa). В этом случае образование и поведение отрицательных ионов сказывается в том, что полимерная молекула модифицируется в результате прививки к ней некоторых групп или атомов мономера (табл. 2). Однако чаще всего при нейтрализации отрицательных ионов, возникающих по реакции IV (случай дифторстирола), не происходит химического изменения таких отрицательных ионов $RX^+ + RX^- \rightarrow RX + RX^*$ (VIIб).

Приведенные предположительные схемы реакций сенсibilизации указывают, что процессы сенсibilизированного сшивания обусловлены реакциями ионов и свободных радикалов. Реакция электронного захвата вносит, по-видимому, существенный вклад в эффект сенсibilизации радиационно-химических процессов. Ранее, в работе [15] на основании результатов сопоставления радиационных выходов радикалов (G_R) и сшивков (G_x) (G_x больше G_R в 10—20 раз) был сделан вывод о значительной доле нерадикальных (ионных) реакций в процессе радиационного сшивания каучуков. В частности, предполагали существенный вклад ионно-молекулярных переходов первичных ионов (дырок) с образованием сшивков и молекул водорода. В этом случае захват электронов акцепторами увеличивает вероятность ионно-молекулярных переходов первичных ионов до их нейтрализации. Вероятность электронного захвата будет, очевидно, возрастать с увеличением содержания в молекулах сенсibilизатора атомов с электронным сродством, поскольку увеличивается сечение захвата электрона (сравнение $SnCl_2$ и $SnCl_4$). Таким образом, в процессе радиационного структурирования роль изучаемых сенсibilизаторов (в том числе хлоридов поливалентных металлов и ДФПГ) как акцепторов электронов [16] заключается в общем случае (кроме увеличения выхода радикалов в присутствии некоторых органических галогенпроизводных) в увеличении выхода ионно-молекулярных реакций сшивания. В работе [17] было определено положение каучуков в ряду устойчивости их макромолекул к распаду на радикалы; в частности, при переходе от НК к СКД выход радикалов уменьшается, в то время как выход сшивания увеличивается [15]. Такая антибатность объясняется тем, что образование радикалов как ловушек зарядов [18] уменьшает вероятность ионно-молекулярных переходов. Отсюда, по-видимому, возникают различия в эффективности сенсibilизации радиационного сшивания НК и СКД с галоидалканами и солями $SnCl_2$ и $SnCl_4$.

Выводы

1. При радиоллизе каучуков эффект сенсibilизации в ряду галогеносодержащих органических веществ увеличивается при переходе от сложных ароматических структур с большим числом атомов к линейным структурам без кратных связей и с малым числом атомов. Эффект сенсibilизации возрастает при переходе от фторзамещенных к хлорзамещенным соединениям и с увеличением степени галогенирования.

2. В общем случае сенсibilизирующий эффект проявляют соединения, молекулы которых содержат атомы с высоким электронным сродством (галогены) и обладают способностью акцептировать термолизированные электроны.

3. При радиоллизе соответствующего сенсibilизатора один из наиболее важных процессов — отщепление галогена, причем значительный вклад вносит реакция диссоциативного захвата электрона. Методом ЭПР в условиях низкотемпературного (-196°) радиолиза гексахлорэтана установлено содержание значительных количеств стабилизированных электронов ($g = 2,002 \pm 0,003$), по-видимому, захваченных молекулярными ловушками.

4. Сделано предположение, что процессы электронного захвата увеличивают вероятность ионно-молекулярных реакций первичных ионов (дырок) с образованием сшивок. Этим объяснена сенсibilизация радиационного структурирования каучуков акцепторами электронов (в том числе хлоридами поливалентных металлов, дифенилпикрилгидразилом и др.).

Научно-исследовательский институт
пищевой промышленности

Поступила в редакцию
12 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Носверзи и Ад. Своллоу, Успехи химии, **34**, 2251, 1965.
2. П. Дж. Дайн и др. Тезисы доклада на XX конгрессе ИЮПАК, Москва, 1965; *Canada. J. Chem.*, **40**, 1616, 1962; *Disc. Faraday Soc.*, **36**, 135, 1963.
3. D. T. Turner, *Polymer*, **1**, 27, 1960.
4. М. Я. Каплунов, В. Т. Козлов и др., Авт. свид. 132795: Бюлл. изобретений, 1960, № 20.
5. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова и др., *Высокомолек. соед.*, **A9**, 1541, 1967.
6. J. Frank, E. Rabinowich, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 120, 1934.
7. В. В. Воеводский, *The V International Symposium on Free Radicals*, Uppsala, 1961.
8. Е. Л. Франкевич, В. С. Яковлев, *Элементарные процессы химии высоких энергий*, изд-во «Наука», 1965, стр. 167.
9. В. Г. Никольский, В. А. Гочин, Н. Я. Бубен, там же, стр. 163. A. Charigo, *J. Chim. phys.*, **47**, 747, 764, 1950.
10. В. Ф. Евдокимов, Н. Я. Поддубный, Н. А. Кузин, *Докл. АН СССР*, **141**, 1097, 1961.
11. J. P. Guarino, M. R. Ronaune W. H. Hamill, *Rad. Res.*, **17**, 379, 1962; J. Roberts, W. H. Hamill, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2446, 1963.
12. J. L. Magee, M. Burton, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 523, 1951.
13. *Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
14. З. Н. Тарасова, М. С. Фогельсон и др., *Высокомолек. соед.* **4**, 1204, 1962.
15. В. Т. Козлов, *Элементарные процессы химии высоких энергий*, изд-во «Наука», 1965, стр. 220.
16. Дж. Вейс. Тезисы доклада на XX конгрессе ИЮПАК, Москва, 1965.
17. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, *Высокомолек. соед.* **8**, 943, 1966.
18. В. Л. Тальрозе, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.* 1959, 369.

STUDY OF SENSITIZATION OF RADIATION-CHEMICAL PROCESSES IN RUBBERS

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

Summary

Radiation crosslinking of rubbers is sensitized by addition of halogenated alkanes. The effect is increased with smaller alkane molecules and higher degree of halogenation and also at coming from fluorene to chlorine derivatives. Considerable amounts of stabilized electrons have been detected at low temperature radiolysis of hexachloroethane by means of ESR. Electron acceptors such as chlorides of polyvalent metals, DFPN etc sensitize radiation crosslinking of rubbers. Therefore sensitizing effect with halogencontaining compounds is mainly related to their ability to electron capture.