

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

№ 7

УДК 678.76:678.01:(53+54)

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАУЧУКА ПРИ РАДИОЛИЗЕ И ВЛИЯНИЕ СЕРЫ НА ЭТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*B. T. Жозлов, H. A. Клаузен, Z. H. Тарасова*

Метод ИК-спектроскопии с успехом используется для изучения структурных превращений каучуков, обусловленных радиационно-химическими процессами. Авторы некоторых работ [1, 2] нашли возможным судить по результатам исследований конечных структурных превращений и об их механизме. В этих работах обнаруженные процессы *цис-транс*-изомеризации и циклизации каучуков при радиолизе объясняются протеканием ионно-молекулярных и ионных реакций. В работе [2] изучали структурные изменения в каучуках СКД и НК при облучении их в вакууме при остаточном давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст. на электронном ускорителе. При дозах облучения до 100 Мрад заметных структурных изменений не обнаруживалось, поэтому авторы работы [2] использовали дозы в интервале 800—2000 Мрад. В этих случаях в каучуках происходила существенная *цистранс*-изомеризация виниленовых двойных связей. При облучении НК расход концевых двойных связей винилиденового типа не только не наблюдался совсем, но их количество даже несколько увеличивалось. В случае СКД при дозе 1600 Мрад имел место некоторый расход концевых винильных двойных связей. Поскольку время радиолиза до соответствующих доз на электронном ускорителе в сотни и тысячи раз меньше, чем на источнике  $\text{Co}^{60}$ , вследствие, существенного различия мощностей доз облучения, то интересно было сопоставить структурные превращения при радиолизе каучуков с использованием этих источников излучения.

В нашей работе методом ИК-спектроскопии исследованы структурные изменения в очищенных каучуках НК, СКБМ, СКД и СКС-30АМ при радиолизе под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$ . Каучук СКД содержал 98% двойных связей в положении 1,4 (из них *цис* — 92%, *транс* — 6%) и 2% двойных связей в положении 1,2; каучук СКБМ — 65% связей 1,4 и 35% связей 1,2, а полибутадиеновая часть каучуков СКС-30АМ содержала двойные связи в положениях 1,4 и 1,2 примерно в том же соотношении, что и в случае СКБМ.

Очистку каучуков производили следующим образом: сначала образцы экстрагировали ацетоном в течение 30 час. в среде аргона, затем растворяли в бензоле, фильтровали и высаживали метиловым спиртом. После двухкратной очистки образцы снова растворяли в бензоле и соответствующие количества раствора наносили капельницей на кристаллы хлористого натрия. После удаления следов растворителя вакуумированием на кристаллах образовались пленки толщиной 20—60 мк. Полученные пленки облучали в различных средах, в том числе на воздухе, в инертном газе (гелии) и в вакууме. Остаточное давление газов при исследованиях методом ИК-спектроскопии в основном составляло около  $10^{-4}$  мм и в некоторых опытах —  $10^{-6}$  мм. Изучали также влияние добавок противостарителя и серы. Мощность дозы используемого источника  $\text{Co}^{60}$  составляла около 0,7 Мрад/час. Дозы облучения были различными, однако максимальная доза не превышала 100 Мрад. В случае НК радиолиз производили на воздухе также и на электронном ускорителе, энергия электронов составляла 1,2 Мэв, а используемая мощность дозы — около  $5 \cdot 10^2$  Мрад/час. Кроме ИК-спектроскопии изменение непредельности при радиолизе каучуковых пленок определяли по повышению веса после бромирования последних в среде газообразного брома. В этих опытах вакуум не превышал  $10^{-3}$  мм.

Таблица 1

Изменение непредельности в группах 1,4 и 1,2-полибутадиенового каучука СКБМ в зависимости от дозы облучения на источнике  $\text{Co}^{60}$  в разных условиях

Очищенный			Доза облучения, Мрад	Неочищенный	
доза облучения, Мрад	прозрачность в максимуме при 993 $\text{см}^{-1}$ , %	непредельность в %		прозрачность в максимуме при 993 $\text{см}^{-1}$ , %	непредельность, %
На воздухе					
Исходный	82	1,4—65 1,2—32	Исходный	78	1,4—65 1,2—32
6,2	78	1,4—47 1,2—27	0,5	78	1,4—65 1,2—32
12,2	65,5	1,4—30 1,2—24	1,5	76,5	1,4—65 1,2—32
—	—	—	5,1	76	1,4—62 1,2—31
—	—	—	11,8	72,5	1,4—55 1,2—28
В вакууме					
Исходный	85	1,4—65 1,2—32	Исходный	82	1,4—65 1,2—32
6,7	83,8	1,4—61 1,2—31	6,7	81	1,4—65 1,2—32
12,7	82	1,4—58 1,2—30	6,0*	77	1,4—59 1,2—30
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

\* Облучение проводили при 100°.

В табл. 1 представлены результаты по изменению непредельности в группах 1,4 и 1,2 при радиолизе СКБМ в зависимости от дозы облучения среды и наличия антиокислителя — фенил-β-нафтиламина. Результаты показывают, что падение непредельности заметно меньше происходит в вакууме и в присутствии антиокислителя. Это находится в соответствии с результатами работы [3] для полибутадиенов СКБ и СКД. Из табл. 1 видно, что даже незначительное уменьшение непредельности связано с уменьшением прозрачности в максимуме при 993  $\text{см}^{-1}$ , что в свою очередь является критерием наиболее раннего окисления [4]. Незначительный расход двойных связей и уменьшение максимума при 993  $\text{см}^{-1}$  и, следовательно, окисление каучука наблюдаются и при радиолизе в условиях используемого в экспериментах вакуума (остаточное давление  $10^{-4}$  мм). Однако в присутствии 2% фенил-β-нафтиламина процессы окисления и расход двойных связей практически не наблюдаются при комнатной температуре радиолиза при небольших дозах ( $\sim 6$ —10 Мрад). В нашей предыдущей работе [5] также было показано, что падение непредельности исследуемых доз до 60 Мрад практически не наблюдается и при наличии антиокислителя. Повышение температуры радиолиза в вакууме до 100 уже при дозе 6 Мрад (табл. 1) вызывает заметное окисление, а содержание двойных связей в положении 1,4 уменьшается от 65 до 59% и связей в положении 1,2 от 32 до 30%. Таким образом, происходящие в некоторых случаях при облучении в вакууме процессы окисления и исчезновения непредельности, по-видимому, являются следствием радиолитических реакций растворенного в каучуке кислорода, который трудно полностью удалить из полимера путем вакуумирования. Это подтверждается также опытами с добавками антиокислителя при радиолизе каучуков. Попытка эва-

куировать растворенный кислород из тонкой каучуковой пленки путем длительной откачки (18–19 час.) с нагреванием образца выше комнатной температуры при глубине вакуума  $10^{-6}$  мм была предпринята для СКД.

На рис. 1. представлен ИК-спектр в интервале 700–1050  $\text{см}^{-1}$  вакуумированной таким путем и облученной до дозы 60 Мрад пленки СКД в сравнении со спектром исходной необлученной пленки. Видно, что после облучения СКД одновременно с появлением в спектре полос, соответствующих транс-виниленным связям в области 970  $\text{см}^{-1}$ , уменьшается интенсивность полос цис-виниленных двойных связей в области 740  $\text{см}^{-1}$ . При этом уменьшение доли цис-изомера количественно соответствует росту доли транс-изомера, поскольку известно [6], что отношение коэффициентов экстинкции цис- и транс-изомеров равно 1 : 4. Таким образом, при облучении СКД до дозы 60 Мрад на источнике  $\text{Co}^{60}$  произошла небольшая (на 1,0–1,5%) цис-транс-изомеризация, подобная наблюдавшейся в работе [2] при облучении на электронном ускорителе до значительно больших доз. В работе [1] было показано, что подобная изомеризация двойных связей в полибутадиеновом каучуке происходит без миграции двойной связи по цепи и объясняется одностадийными ионно-молекулярными процессами первичных ионов. Из рис. 1 следует, что полоса 909  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая наличию винильных групп  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ , не изменяется при облучении до дозы 60 Мрад. Таким образом, результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что радиолиз каучука в бескислородных условиях не вызывает расхода непредельности.

На рис. 2 приведены ИК-спектры НК, исходного и облученного в воздухе до дозы 60 Мрад при двух существенно различных значениях мониторности дозы облучения, полученных на источнике  $\text{Co}^{60}$  и электронном ускорителе. Для накопления дозы 60 Мрад на источнике  $\text{Co}^{60}$  потребовалось 86 час. для получения такой же дозы на электронном ускорителе — всего 7 мин. Из рис. 2 видно, что в спектре каучука, облученного на ускорителе за 7 мин., имеются лишь очень слабые полосы поглощения при 1720  $\text{см}^{-1}$

группы  $>\text{C}=\text{O}$  и при 3400  $\text{см}^{-1}$  — группы  $-\text{OH}$ ; а интенсивность полосы 840  $\text{см}^{-1}$ , характеризующей непредельность, немного уменьшается. В спектре каучука, облученного за 86 час., полосы поглощения кислорододержащих групп очень интенсивны, а интенсивность полос непредельности резко падает. Столь сильное окисление в последнем случае вполне очевидно, поскольку кислород за 86 час. может в существенных количествах диффундировать в глубь образца, и, наоборот, при радиолизе в течение 7 мин. кислород воздуха практически не успевает окислить каучук. Замеченное в последнем случае слабое окисление можно объяснить действием растворенного в исходном каучуке кислорода, которое, однако, слабее, чем наблюдаемое в случае радиолиза на  $\gamma$ -источнике в вакууме при  $10^{-4}$  мм (см. табл. 1).

Указанные структурные превращения и влияния на них окислительных процессов исследовались также в присутствии серы. Ранее было показано [7, 8], что сера заметно влияет на радиационно-химические процессы и структурные превращения в каучуках, присоединяясь к последним в виде полисульфидных группировок.

На рис. 3 сопоставляются изменения ИК-спектров при радиолизе на

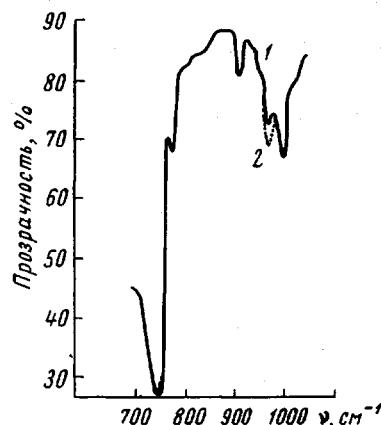


Рис. 1. Изменение ИК-спектра пленки каучука СКД при радиолизе в вакууме:

1 — спектр необлученного каучука;  
2 — спектр каучука, облученного до дозы 60 Мрад

воздухе НК (а) и его смеси с 2 вес. % серы (б). Кроме падения непредельности (максимум при  $840 \text{ см}^{-1}$ ), наблюдается заметное окисление облученных образцов, о чем можно судить по образованию карбонильных групп  $\text{C=O}$  (полоса поглощения  $1720 \text{ см}^{-1}$ ) и групп OH (полоса поглощения  $3400 \text{ см}^{-1}$ ). Все эти эффекты в присутствии серы выражены менее резко. Однако в образцах с серой более заметно уменьшение интенсивности полос поглощения  $2940$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует либо об уменьшении числа групп  $-\text{CH}_2-$ , либо об образовании циклов с малым числом членов [9].

При увеличении содержания серы в каучуке до 5 вес. % при облучении на воздухе до дозы 60 Мрад (рис. 4, а) наблюдается существенное

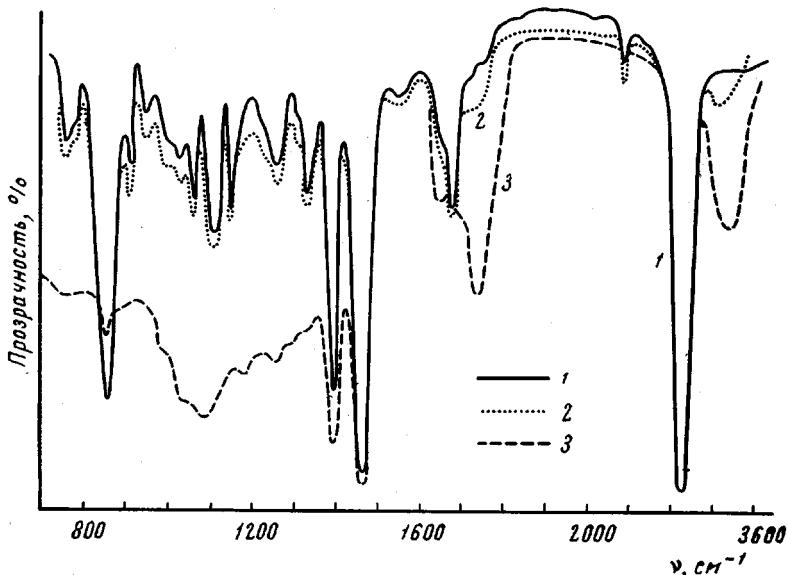


Рис. 2. ИК-спектры НК, исходного и облученного на воздухе на источнике  $\text{Co}^{60}$  и электронном ускорителе до дозы 60 Мрад:

1 — необлученный НК; 2 — НК, облученный на электронном ускорителе на воздухе в течение 7 мин.; 3 — НК, облученный на источнике  $\text{Co}^{60}$  на воздухе в течение 86 час.

уменьшение степени окислительных процессов и падения непредельности. Последнее, в частности, указывает на то, что наблюдалось ранее [7] присоединение серы при радиолизе идет не по двойным связям, что соответствует механизму процесса, предложенному в работе [8], согласно которому присоединение серы к каучуку происходит путем взаимодействия молекул серы с полимерными ионами и радикалами.

При облучении в среде гелия и при увеличении содержания серы в каучуке до 8 вес. % (рис. 4, б) даже при облучении до дозы 100 Мрад падения непредельности вообще не наблюдается (интенсивность полосы поглощения при  $840 \text{ см}^{-1}$  и полос связей С—Н в этом случае не уменьшается).

На рис. 4, б видно, что, как и для полосы  $840 \text{ см}^{-1}$ , интенсивности полос  $1130$ ,  $1315$  и  $1665 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих изопреновым группам  $\text{R}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHR}'$  [10], не уменьшаются. При этом нет заметных признаков появления полосы  $970 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей, как указывалось выше (см. рис. 1 для случая СКД), внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н в транс-винилевых группах  $\text{RCH}=\text{CHR}'$ . Таким образом, в присутствии серы в каучуке НК при облучении до дозы 100 Мрад не наблюдаются процессы миграции двойных связей и увеличение транс-конфигураций связей 1,4, которые характерны для термической серной вулканизации каучуков НК и СКД [11], и, кроме того, имеют место при облучении до больших доз НК без серы на электронном ускорителе [2].

В табл. 2 приведены результаты измерений непредельности при радиолизе каучуков СКС-ЗОАМ, СКД, НК и их смесей с 1 вес. % серы до доз 50 и 100  $Mrad$  в вакууме при  $10^{-3}$  мм. Непредельность определяли по реакции бромирования с газообразным бромом. Эти результаты подтверждают данные ИК-спектроскопии о защитной роли серы в процессах расхода непредельности при радиолизе каучуков, в которых основная роль,

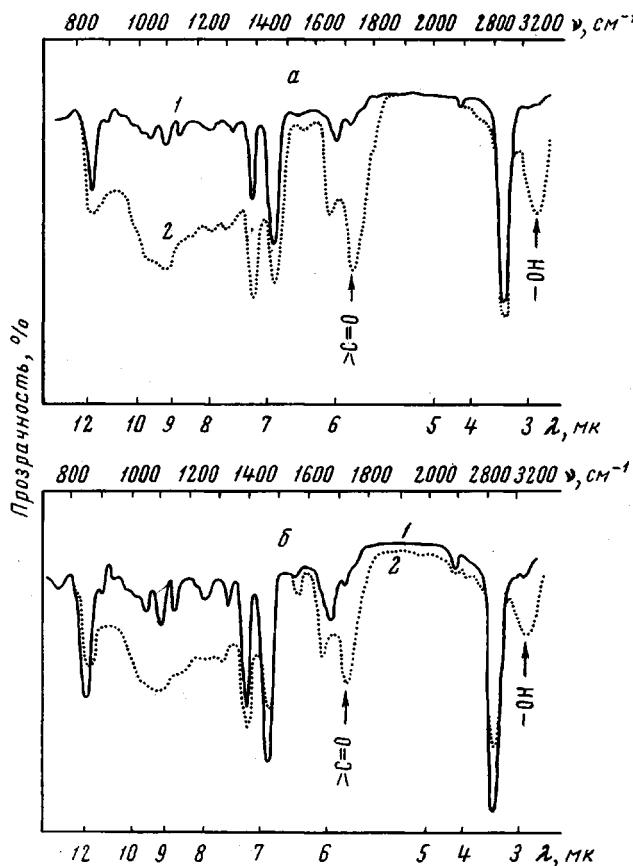


Рис. 3. Влияние добавки 2 вес. % серы на ИК-спектр натурального каучука при его радиолизе на воздухе:

а — спектры НК; б — спектры смеси НК + 2 вес. % серы: 1 — спектры необлученных образцов; 2 — спектры образцов, облученных на воздухе до дозы 84  $Mrad$

как было показано выше (см., табл. 1, рис. 1, 2), отводится действию кислорода.

По-видимому, большему вкладу окислительных процессов обязаны в основном более заметные структурные изменения каучуков при радиолизе на источнике  $\text{Co}^{60}$ , чем при радиолизе на электронном ускорителе при дозах до 100  $Mrad$  [12].

Приведенные результаты полностью подтверждают сделанное ранее [5] заключение, что в безкислородных условиях радиолиза при дозах до 100  $Mrad$  в каучуках НК, СКД и СКС не происходит заметный расход непредельности. В свою очередь, из этого заключения можно предположить, что не происходит гидрирования двойных связей атомами Н, которые отщепляются при образовании свободных радикалов в каучуках [13]. Известно [14], что каучук можно гидрировать путем облучения до значительного уменьшения и даже до полного исчезновения непредельности, поскольку, вероятно, в этом случае под действием излучения молекула

водорода может распадаться на «горячие» атомы. Таким образом, отсутствие реакций присоединения атомов Н к двойным связям, по-видимому, указывает на отсутствие в этих случаях горячих атомов Н в существенных концентрациях. Это соответствует выводам работы [13], согласно ко-

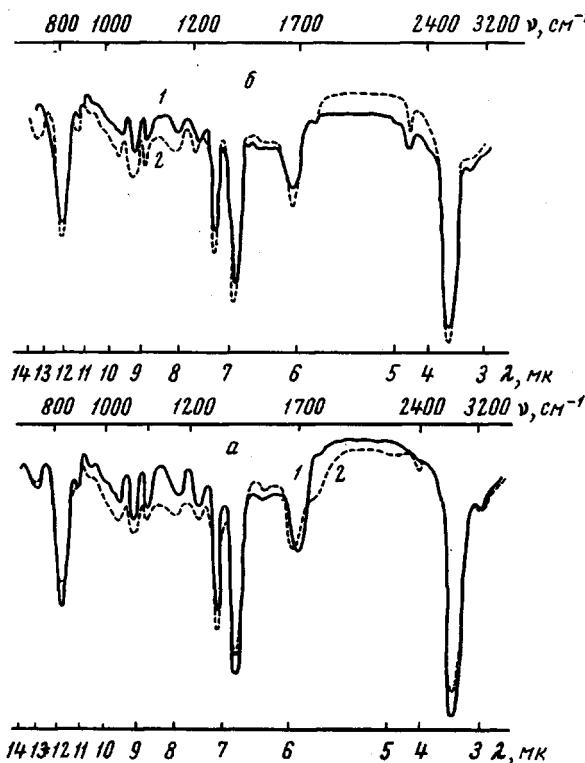


Рис. 4. Влияние больших добавок серы (5 и 8 вес.%) на ИК-спектры при радиолизе натурального каучука в инертном газе и на воздухе:

а — спектры смеси НК + 5 вес.% серы + 1,5 вес.% ДФГ: 1 — необлученная, 2 — облученная на воздухе до дозы 60 Мрад, б — спектры смеси НК + 8 вес.% серы + 2 вес.% ДФГ: 1 — необлученная, 2 — облученная в среде до дозы 100 Мрад

Таблица 2

**Изменение непредельности при облучении каучуков и их смесей с серой в вакууме при остаточном давлении  $10^{-3}$  мм  
(Непредельность определяли методом газообразного бромирования)**

Тип каучука	Состав смеси	Доза облучения Мрад	Непредельность, % от теоретич.	Тип каучука	Состав смеси	Доза облучения Мрад	Непредельность, % от теоретич.
СКС-30 АМ	Без добавок	0	94	СКД	1 вес. % серы	0	94,5
		50	90,3			50	93,6
		100	75,6			100	—
	1 вес. % серы	0	98,8	НК	Без добавок	0	98,0
		50	97,2			50	68,1
		100	82,4			100	61,1
СКД	Без добавок	0	94,4		1 вес. % серы	0	98,0
		50	64,4			50	84,6
		100	60,5			100	80,0

торым меньшая вероятность образования радикалов в ненасыщенных полимерах (каучуках) по сравнению с насыщенными обусловлена меньшей разницей между энергией первого возбужденного уровня ( $E_1$ ) и энергией разрываемой связи ( $D_{\text{CH}}$ ) по схеме работы [15]. В каучуках величина  $E_1 - D_{\text{CH}} \sim 1-2 \text{ эв}$ . Поскольку часть этой энергии остается на матрице, то избыточная энергия у отщепляемых при радиолизе каучуков атомов Н лишь немного превосходит тепловые энергии.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии изучены радиационно-химические превращения в каучуках НК, СКБМ, СКД и СКС-ЗОАМ и влияние серы на эти превращения.

2. Показано, что наибольшее влияние на изменение углеводорода каучука, в том числе на изменение непредельности при радиолизе на источнике  $\text{Co}^{60}$  оказывает кислород и, в частности, кислород, растворенный в образце. Наличие серы в каучуке заметно затрудняет окисление.

3. При радиолизе НК на электронном ускорителе экспозиция облучения соответствующими дозами составляла время в 100 раз меньшее, чем на источнике  $\text{Co}^{60}$ . В результате наблюдалось сравнительно весьма слабое окисление углеводорода каучука.

4. В бескислородных условиях в НК, СКД и СКС при дозах до 100 Mrad не происходит заметного расхода непредельности. Из этого факта можно предположить, что не происходит заметного гидрирования двойных связей атомами Н, отщепляемыми при образовании свободных радикалов.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности  
Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
11 IX 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Golub, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5093, 1960.
2. З. Ф. Ильичева, Н. А. Словохотова, Л. А. Васильев, В. А. Каргин. Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 244.
3. А. С. Кузминский, Е. В. Журавская, Э. З. Новгородова, Л. В. Чепель, Б. А. Чапыжников, там же, стр. 238.
4. Н. А. Клаузен, Диссертация, 1958.
5. В. Т. Козлов, Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 220.
6. R. R. Hampton, Analyt. Chem., 21, 923, 1949.
7. З. Н. Таракова, М. Я. Каплунов, В. Т. Козлов, Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 2, 1201, 1960.
8. В. Т. Козлов, З. Н. Таракова, Б. А. Догадкин, Химия высоких энергий, 1, 136, 1967.
9. J. G. Roberts, V. C. Chambers, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5030, 1951.
10. J. L. Binder, J. Polymer Sci., A1, 37, 1963.
11. F. J. Linnig, J. E. Stewart, J. Res. Natl. Bur. Standart, 60, 9, 1958.
12. D. J. Fischer, V. Flegel, Rubber Age, 88, 5, 1961.
13. В. Т. Козлов, З. Н. Таракова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
14. M. Dole, D. S. Miller, T. F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1580, 1958.
15. Ю. Н. Молин, Н. И. Чхеидзе, Е. П. Каплан, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 3, 674, 1962.

### STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN RUBBERS AT RADIOLYSIS AND ROLE OF SULPHUR BY INFRARED SPECTROSCOPY

V. T. Kozlov, N. A. Klauzen, Z. N. Tarasova

Summary

Structural transformations in rubbers NK, SKD, SKBM and SKBM-30AM at irradiation with  $\text{Co}^{60}$  have been studied by infrared spectroscopy at doses up to 100 Mrad. Addition of antioxidants and sulphur inhibits oxidation and decreases double bonds expenditure if irradiation is carried in air or in poor vacuum. Sulphur also decreases other structural changes (e. g. *cis-trans*-isomerization). At radiolysis with lower oxygen content both oxidation processes and unsaturation expenditure are inhibited. Basing on the absence of disappearance of double bonds minor role of reactions of «hot» hydrogen atoms decreasing unsaturation is suggested.