

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1970

Том (A) XII

№ 11

УДК 678.742:541.15

РАДИАЦИОННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО
КАУЧУКА В ПРИСУТСТВИИ СЕНСИБИЛИЗАТОРА
N-ФЕНИЛМАЛЕИМИДА

Л. Б. Сметанина, С. С. Лещенко, З. С. Егорова,
Д. С. Стародубцев, Э. Р. Клинштейн, М. Я. Каплунов,
В. Л. Карпов

Изучение свойств резин на основе этиленпропиленового каучука (СКЭП), проведенное в ряде исследований [1—3], позволило сделать вывод, что СКЭП может явиться одним из перспективных каучуков общего назначения. Вулканизаты СКЭП отличаются повышенной тепло- и озоностойкостью, обладают высоким сопротивлением старению и действию водяного пара, превосходными электроизоляционными свойствами, сохраняющими при воздействии влаги, устойчивостью к действию кислот и щелочей и др. Однако их вулканизация с применением перекисей представляет определенные трудности.

В последние годы в печати появился ряд работ по использованию имидов в качестве вулканизующего агента. Установлено, что термические вулканизаты, полученные с использованием вулканизующих агентов малеимидов и дималеимидов, обладают высоким сопротивлением старению [4, 5]. Были проведены работы по использованию малеимидов и дималеимидов в качестве сенсибилизаторов радиационного сшивания ненасыщенных эластомеров [6, 8]. Было показано, что в небольшой степени малеимиды вызывают сенсибилизирование процесса сшивания насыщенных полимеров, в частности поливинилацетата.

В данной работе исследованы возможности применения N-фенилмалеимида (N-ФМИ) в качестве вулканизующего агента при радиационной вулканизации СКЭП и механизм его сенсибилизирующего действия.

Экспериментальная часть

В работе проводили сравнительное исследование особенностей структурирования СКЭП и его смесей с добавками N-ФМИ под воздействием γ -излучения Co^{60} .

В таблице приведены характеристики образцов СКЭП, использованных в данной работе.

В работе использованы химически чистые растворители. Содержание пропиленовых звеньев в СКЭП определяли при помощи ИК-спектров поглощения [9].

Для смесей СКЭП с добавками на 100 вес. ч. каучука было взято 1, 5 и 8 вес. ч. N-ФМИ. Смеси получали вальцеванием СКЭП с N-ФМИ в течение 15 мин. при комнатной температуре. Образцы для исследования получали прессованием смеси под действием 100 атм при 100° с предварительным подпрессованием при 20 атм. Образцы облучали в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ мм) при 20 и —196°. Исследование проводили в диапазоне доз 0—150 Мрад при мощностях дозы 200—500 р/сек.

Содержание гель- и золь-фракций в образцах СКЭП и смесях с добавками N-ФМИ после облучения определяли по растворимости полимера в бензоле при 20° [10—12]. Степень набухания полимера определяли по набуханию геля полимера при 20°. Средний молекулярный вес отрезка цепи M_c между узлами молекулярной сетки облученного полимера находили по формуле Флори — Ренера [13, 14].

Исходную вязкость растворов СКЭП в толуоле и растворимой в толуоле части облученных образцов N-ФМИ определяли на вискозиметре Бишофса [15]. Для расчета

средневязкостного молекулярного веса СКЭП применяли значения констант $k = 9,6 \cdot 10^{-6}$ и $a = 0,63$, выведенных для полипропилена [16].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в области 4000–400 см⁻¹. Для измерения спектров поглощения СКЭП и его смесей с N-ФМИ применяли пленки толщиной 10–250 мк, полученные из бензольного раствора. Спектры N-ФМИ и продуктов его радиолиза были получены в смесях из KBr. Таблетки готовили по методике, описанной в [17].

Определение концентрации N-ФМИ в смеси со СКЭП (в процессе прессования при 100° возможна частичная термическая полимеризация N-ФМИ) проводили методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре EPS-3 фирмы «Хитачи». Для этого определяли оптическую плотность пропускания толуольных экстрактов смеси СКЭП

Характеристика образцов СКЭП

| Полимер | Фракция | Содержание пропиленовых звеньев, мол. % | Характеристическая вязкость при температуре, °C | | | M_v |
|---------|---------------------|---|---|------|------|-------------------|
| | | | 25 | 70 | 80 | |
| СКЭП | Технический * | 37 | — | — | — | $0,2 \cdot 10^5$ |
| | Бензольная, при 20° | 43 | 1,27 | 1,1 | 1,1 | $0,07 \cdot 10^5$ |
| | Бензольная, при 80° | 28 | — | 3,81 | 3,65 | $0,48 \cdot 10^5$ |

* ~36% продукта, растворимого в бензоле при 80° и 64% — при 20°.

с добавкой при длине волны 323 мкм и 20°, и по ней находили концентрацию N-ФМИ в растворе, а следовательно, и в исследуемом образце. Калибровочная кривая зависимости оптической плотности пропускания растворов N-ФМИ в толуоле при 323 мкм от концентрации была построена предварительно. В смеси СКЭП с введенными 5 вес. ч. N-ФМИ после прессования было найдено только 3 вес. ч. мономера N-ФМИ. Для смесей СКЭП с добавкой все расчеты вели на реальную концентрацию мономера, хотя введенное количество N-ФМИ указывается.

Концентрацию радикалов в образцах, облученных при -196° в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ л.л.), измеряли на радиоспектрометре РЗ-1301 при -196°. Чувствительность радиоспектрометра составляет 10^{12} спин/э при постоянном времени 10 сек; эталон — CuCl₂·2H₂O.

Изучали концентрацию радикалов в образцах при разогревании до различных температур (от -196° до 20°). Образцы выдерживали при заданных температурах 15 мин., измерения проводили при -196°.

Ранее [18] было показано, что освещение облученного вещества при низкой температуре светом лампы накаливания приводит к высвобождению зарядов из ловушек. Для оптического освобождения электронов из ловушек требуется значительная энергия от 1 до 3 эв. Для оценки вклада захваченных в ловушках электронов на сшивание СКЭП образцы, облученные дозой 0–3 Мрад при -196° в атмосфере гелия (200 л.л.), освещали без разогрева ртутной лампой накаливания ДРП-250 через фильтр ЖС-12 ($\lambda \geq 440$ мкм, $E \leq 1-3$ эв) 15 мин. В диапазоне указанных доз доля захваченных электронов в ловушках созимерима с концентрацией радикалов.

Газы, выделяющиеся при радиолизе СКЭП и смеси СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ, определяли на масс-спектрометре MX-1302.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано изменение степени гелеобразования в образцах СКЭП и его смесях с N-ФМИ при облучении в вакууме при 20° дозами до 100 Мрад. Видно, что 80%-ное содержание гель-фракции, наблюдаемое в СКЭП при его облучении дозой 100 Мрад, в смесях СКЭП с N-ФМИ достигается при 38, 28, 17 Мрад (содержание N-ФМИ 1, 5 и 8 вес. ч. соответственно). Скорость процесса гелеобразования в диапазоне доз до 20 Мрад находится в прямой зависимости от содержания добавки (0,8, 1,4 и 2,5% геля на 1 Мрад соответственно для смесей с 1, 5 и 8 вес. ч. N-ФМИ). Доза облучения, необходимая для достижения одинакового M_c , снижается в присутствии N-ФМИ по сравнению с чистым СКЭП (рис. 2). Отношение вероятности процесса деструкции к вероятности процесса сшивания β / α для СКЭП равно 0,4, а для смеси СКЭП с 8 вес. ч. N-ФМИ $\beta / \alpha = 0,21$.

Для выяснения механизма сенсибилизирующего действия N-ФМИ на радиационное сшивание СКЭП было проведено детальное исследование

образцов смеси СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ. Радиационно-химический выход радикалов в смеси СКЭП с добавкой аддитивно складывается из радиационно-химического выхода радикалов в СКЭП и N-ФМИ. Было найдено, что радиационно-химический выход радикалов в N-ФМИ, облученном при

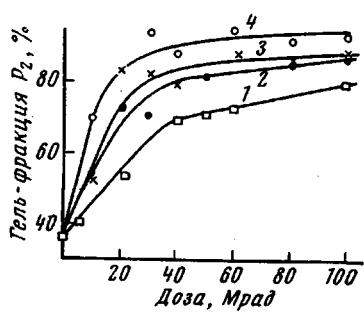


Рис. 1

Рис. 1. Влияние добавки N-ФМИ на степень гелеобразования в этиленпропиленовом каучуке в зависимости от дозы γ -облучения в вакууме при 20°

Количество N-ФМИ на 100 вес. ч. СКЭП: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 8

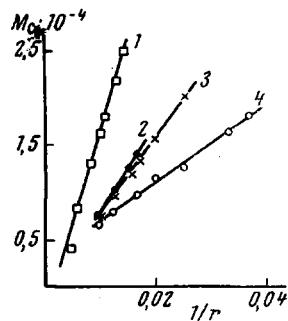


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость среднего молекулярного веса M_c между сшивками молекул от обратной дозы $1/d$ при облучении в вакууме при 20°

Количество N-ФМИ на 100 вес. ч. СКЭП: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 8

-196° в вакууме, на два порядка ниже, чем в СКЭП, и равен 0,026. (Радиационно-химический G выход в СКЭП при дозах до 20 Мрад равен 2,4). Накопление радикалов в N-ФМИ находится в прямой зависимости от дозы облучения. Форма спектров ЭПР в СКЭП и смеси с N-ФМИ (рис. 3) практически одинакова. Скорость рекомбинации радикалов в образцах СКЭП и в смеси СКЭП с добавкой при разогреве идентична. Все эти данные указывают на нерадикальный характер процесса сенсибилизации радиационного сшивания смеси СКЭП с N-ФМИ.

При сравнительном анализе концентраций ион-радикалов в образцах СКЭП и смеси СКЭП с N-ФМИ (рис. 4, кривые 2, 1 соответственно), облученных в диапазоне доз до 3 Мрад и в тех же образцах, но подвергнутых дополнительному освещению при -196° светом с $\lambda \geq 440 \text{ мкм}$ (кривая 3), оказалось, что в смеси с добавкой из ловушек высвобождается вдвое большая часть зарядов по сравнению со СКЭП. По-видимому, N-ФМИ является ловушкой электронов, образующихся при γ -облучении образцов. Данное предположение подтверждается также и тем, что концентрация ион-радикалов в N-ФМИ, облученном при -196° дозой 25 Мрад с последующим освещением светом с $\lambda \geq 440 \text{ мкм}$ при -196° , вдвое меньше, чем в N-ФМИ, облученном в тех же условиях, но без освещения. Освещение при -196° облученного вещества светом с энергией $\leq 3 \text{ эВ}$ приводит к высвобождению электронов, захваченных в ловушках [18]. Нами показано, что освещение при -196° образцов, облученных дозами до 2 Мрад при той же температуре в вакууме, не приводит к изменению сред-

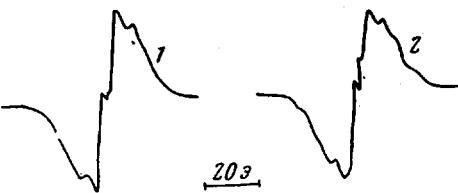


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов этиленпропиленового каучука (кривая 1) и смеси 100 вес. ч. СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ (кривая 2), облученных при -196° до дозы 20 Мрад в вакууме

невязкостного молекулярного веса. Заряды, захваченные в ловушках, не влияют на процесс спшивания. Этот вывод подтверждается и тем, что в образцах смеси СКЭП с N-ФМИ, облученных дозами, превышающими 20 Mrad , M_c между спшивками не зависит от освещения. Таким образом, сенсибилизация процесса радиационного спшивания СКЭП с N-ФМИ не является ионным процессом.

На рис. 5 показана зависимость оптической плотности полосы 890 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям СН в винилиденовой группе $-\text{C}=\text{CH}_2$ образцов СКЭП и смеси СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ от дозы облучения. Из рисунка видно, что с возрастанием дозы облучения в образ-

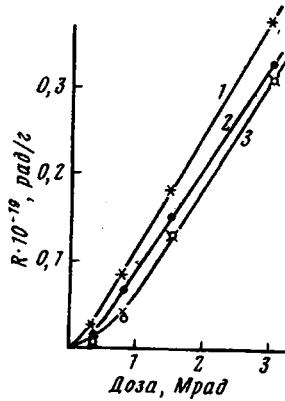


Рис. 4

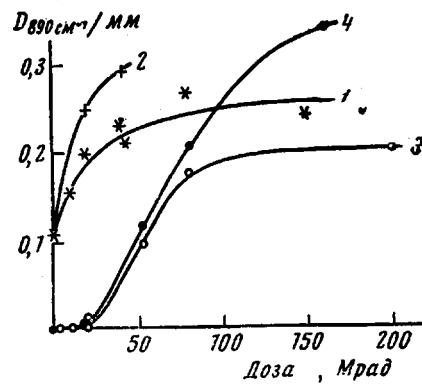


Рис. 5

Рис. 4. Влияние дозы облучения на выход ион-радикалов в облученных при -196° в атмосфере гелия (200 мм) образцах:

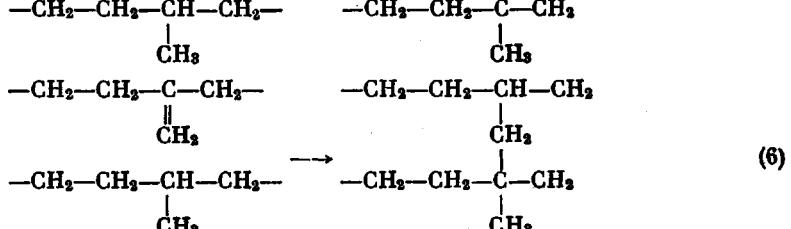
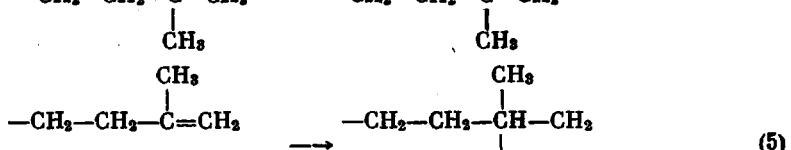
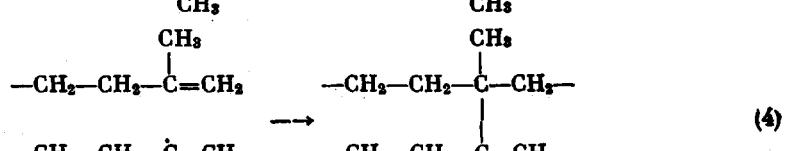
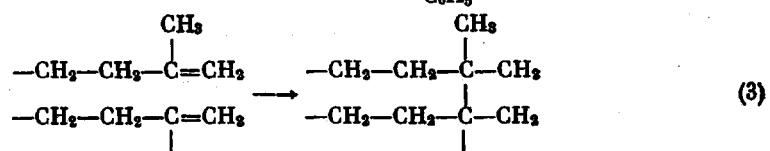
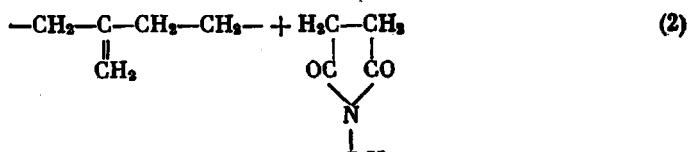
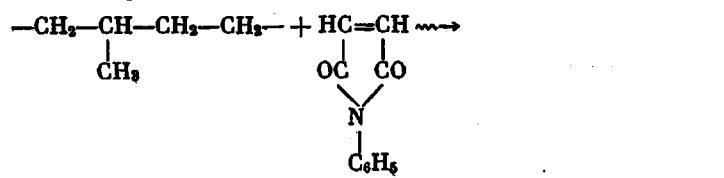
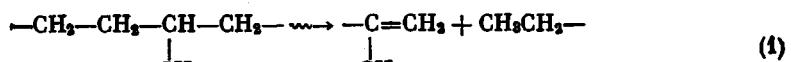
1 — смеси 100 вес. ч. СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ; 2 — СКЭП; 3 — в тех же образцах СКЭП (O) и смеси 100 вес. ч. СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ (\times), но подвергнутых освещению при -196° светом с энергией $\leq 3 \text{ эВ}$.

Рис. 5. Влияние дозы облучения на оптическую плотность полосы 890 cm^{-1} в облученных при 20° в вакууме образцах:

1 — СКЭП со средневязкостным молекулярным весом $M = 0,07 \cdot 10^6$; 2 — смеси 100 вес. ч. СКЭП с $M = 0,07 \cdot 10^6$ и 5 вес. ч. N-ФМИ; 3 — СКЭП с $M = 0,48 \cdot 10^6$; 4 — смеси 100 вес. ч. СКЭП с $M = 0,48 \cdot 10^6$ и 5 вес. ч. N-ФМИ

цах с добавкой наблюдается более высокий выход винилиденовых связей. Таким образом, введение N-ФМИ в СКЭП приводит к дополнительному образованию винилиденовых связей в образце, и их накопление тем больше, чем выше доза облучения. Нулевое значение оптической плотности в области доз до $20-30 \text{ Mrad}$ связано, по-видимому, с тем, что образующиеся винилиденовые группы тут же расходуются, участвуя в процессе спшивания. Как видно из данных рис. 1, ускоренный процесс гелеобразования в СКЭП и смеси СКЭП с N-ФМИ наблюдается в области до $20-30 \text{ Mrad}$.

Известно [19], что в изотактическом полипропилене основная часть межмолекулярных связей при облучении образуется при участии двойных связей, главным образом винилиденовых, наиболее подвижных и наиболее реакционноспособных из-за наличия четвертичного углеродного атома, способствующего локализации энергии возбуждения на двойной связи. Подобный механизм спшивания, несомненно, может проявиться и в СКЭП, содержащем 37% пропиленовых звеньев. Увеличение содержания винилиденовых двойных связей при дальнейшем облучении связано, по-видимому, с образованием пространственной сетки, что затрудняет передачу энергии возбуждения по цепи, и часть винилиденовых групп уже не может принять участия в процессе спшивания в полимере. Процесс образования межмолекулярных связей с участием винилиденовых групп в СКЭП в присутствии N-ФМИ можно представить следующими схемами:



Достоверность протекания реакции (2), согласно которой сенсибилизирующее действие N-ФМИ на спшивание СКЭП объясняется дополнительным образованием винилиденовых групп в СКЭП в присутствии добавки, подтверждается уменьшением радиационно-химического выхода водорода в смеси СКЭП с N-ФМИ (при 80 Мрад в 2 раза по сравнению с G_{H_2} , наблюдаемым в СКЭП, рис. 6) и образованием N-фенилсукцинимида (N-ФСИ).

Образование N-ФСИ доказывается анализом ИК-спектров сухих остатков толуольных экстрактов облученных и необлученных образцов смеси СКЭП с N-ФМИ. Толуольные экстракты получали экстрагированием образцов в толуоле при 20° в течение 40 час. Экстракты освобождали от СКЭП и продуктов его радиолиза осаждением их метанолом и вакуумировали ($2 \cdot 10^{-3}$ мм) при 20°. В толуольных экстрактах исключено присутствие поли-N-фенилмалеимида (П-N-ФМИ), образование которого возможно в образцах смеси СКЭП с добавкой под действием γ -излучения. Как и в [20], в данной работе найдено, что при действии γ -излучения в вакууме на N-ФМИ образуется линейный П-N-ФМИ, полностью растворимый в диметилформамиде, но не растворимый в толуоле. Облученные в вакууме образцы N-ФМИ частично растворяются в толуоле при 20°. Растворимая

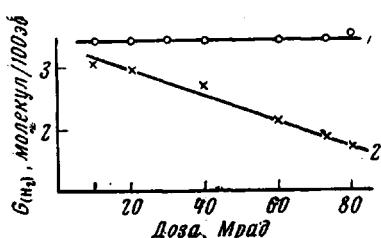


Рис. 6. Влияние дозы облучения на радиационно-химический выход водорода в облученных при 20° в вакууме образцах:

1 — СКЭП, 2 — смеси 100 вес. ч.
СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ

N-ФСИ. Спектры поглощения N-ФМИ и N-ФСИ очень похожи и отличаются только интенсивностью полос поглощения. ИК-спектры N-ФМИ были сняты (рис. 7), а для N-ФСИ взяты из работы [21]. По изменениям оптических плотностей ряда полос поглощения в сухих остатках толуольных экстрактов образцов смеси СКЭП с добавкой в зависимости от дозы облучения был проведен расчет содержания N-ФМИ и N-ФСИ (рис. 8). Предполагалось, что оптическая плотность смеси данных веществ линейно зависит от их концентрации. Все расчеты отнеслись к внутреннему эталону, за который была принята оптическая плотность полосы при 760 cm^{-1} , соответствующей колебаниям монопроизводных бензола. Рост концентрации N-ФСИ с дозой облучения (рис. 8, кривая 2) согласуется с данными

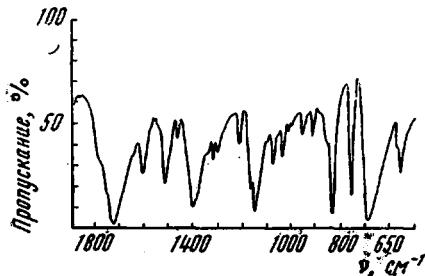


Рис. 7

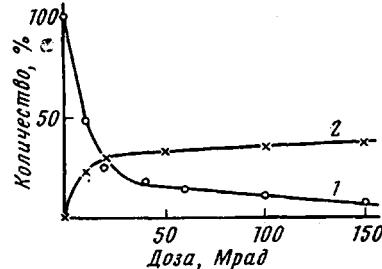


Рис. 8

Рис. 7. ИК-спектр N-ФМИ

Рис. 8. Влияние дозы облучения на содержание N-ФСИ (кривая 2) и N-ФМИ (кривая 1) в толуольных экстрактах, облученных при 20° в вакууме образцов смеси 100 вес. ч. СКЭП с 5 вес. ч. N-ФМИ

по уменьшению при облучении G_{H_2} в смеси СКЭП с N-ФМИ. На основании кривой 1 рис. 8 можно предположить, что часть N-ФМИ (~50%) оказалась химически связанный с молекулами СКЭП. По-видимому, эта часть добавки участвует в образовании разветвленных и спиральных структур, образующихся при раскрытии двойной связи N-ФМИ и последующим присоединением его к макрорадикалам СКЭП, возникающим при облучении (7). Кроме того, возможна радиационная полимеризация N-ФМИ в П-Н-ФМИ.

Выводы

1. Исследован процесс радиационного структурирования этиленпропиленового каучука (СКЭП) и его смесей с добавками N-фенилмалеимида (N-ФМИ).

2. Показано, что N-ФМИ является сенсибилизатором радиационного сшивания СКЭП, причем скорость гелеобразования находится в прямой зависимости от количества введенной добавки (при дозах до 20 Мрад).

3. Сенсибилизирующее действие Н-ФМИ на процесс радиационного спшивания не является свободнорадикальным: введением Н-ФМИ в СКЭП не влияет на радиационно-химический выход радикалов, механизм рекомбинации свободных радикалов, образующихся при облучении СКЭП в присутствии Н-ФМИ, не отличается от аналогичного механизма в СКЭП без добавки.

4. Показано, что сенсибилизирующее действие Н-ФМИ на процесс радиационного спшивания СКЭП не является ионным: высвобождение захваченных в ловушках зарядов в облученных образцах смеси СКЭП с Н-ФМИ освещением их при -196° светом с энергией 3 эв не влияет на радиационно-химический выход процесса спшивания.

5. Высказано предположение, что сенсибилизирующее действие Н-ФМИ на процесс радиационного спшивания СКЭП обусловлено тем, что Н-ФМИ при облучении становится акцептором водорода: Н-ФМИ превращается в Н-фенилсукицинимид, тем самым способствуя образованию в молекуле СКЭП дополнительных винилиденовых связей. Увеличение концентрации винилиденовых связей приводит к ускорению процесса радиационного спшивания СКЭП.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Кацова

Поступила в редакцию
10 VI 1969

Литература

1. А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Ф. Е. Фрадкина, Т. М. Сухотина, Л. С. Фомина, Каучук и резина, 1962, № 7, 1.
2. J. J. Verbrugans, M. S. Eawcett, E. J. Goldberg, Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development., 1, 70, 1962.
3. W. F. Tisbher, I. H. Staib, Wire and Wire Prod., 38, 214, 218, 278, 1963.
4. P. Kovacic, R. W. Hein, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1187, 1959.
5. P. O. Tawney, W. I. Wenisch, S. van der Burg, D. J. Relyea, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2281, 1964.
6. S. M. Miller, M. W. Spindler, R. L. Vale, J. Polymer Sci., 58, 737, 1962.
7. S. M. Miller, M. W. Spindler, R. L. Vale, Industrial Uses of Large Radiation Sources, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1963, 329.
8. S. M. Miller, M. W. Spindler, R. L. Vale, J. Polymer Sci., 1, 2537, 1963.
9. P. I. Corish, M. E. Tippincliffe, J. Polymer Sci., C7, 187, 1964.
10. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова. Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 113.
11. G. Alliger, J. M. Wills et al., Rubber World, 134, 549, 1956.
12. J. R. Purdon, Jr., R. D. Mate, J. Polymer Sci., B1, 541, 1963.
13. D. E. Holly, J. Polymer Sci., A2, 5267, 1964.
14. D. E. Holly, J. Polymer Sci., B2, 541, 1964.
15. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 11.
16. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 322.
17. M. M. Stimson, M. J. O'Donnell, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1805, 1952.
18. В. Г. Никольский, Химия высоких энергий, 2, 271, 1968.
19. Р. А. Веселовский и др., Высокомолек. соед., А10, 760, 1968.
20. В. С. Иванов и др., Высокомолек. соед., 7, 193, 1965.
21. P. Bassignana, C. Cogrossi, G. Polla Mattiot, M. Gillio-Tos, Spectrochim. Acta, 18, 809, 1962.

RADIATION STRUCTURATION OF ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER IN PRESENCE OF SENSITIZER (N-PHENYLMALIMIDE)

*L. B. Smetanina, S. S. Leshchenko, Z. S. Egorova,
D. S. Starodubtsev, E. R. Klinshpont, M. Ya. Kaplunov, V. L. Karpov*
Summary

N-phenylmalimide (NPMA) is sensitizer of radiation crosslinking of ethylene-propylene rubber (SKEP). The effect is neither ionic, nor radical. It has been proposed that NPMA is acceptor of hydrogen at γ -irradiation and thus is reduced into N-phenylsuccinimide. Thus NPMA facilitates rising of vinylidene bonds in SKEP. Increase of vinylidene bonds concentration accelerates radiation crosslinking of SKEP.