

УДК 541.64:678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССОВ  
РАДИАЦИОННОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ  
КАУЧУКОВ

*В. Т. Козлов, М. В. Гурьев, А. Г. Евсеев,  
Н. Г. Кашевская, П. И. Зубов*

Известно [1], что при радиолизе полимеров происходят различные структурные превращения, в том числе наиболее глубокие — сшивание и деструкция, которые качественно изменяют свойства полимеров. В процессе радиолиза конденсированных систем, к которым относятся полимеры, особенно при переходе к стеклообразному состоянию последних, вероятность распада химических связей по главной молекулярной цепи понижается с увеличением размера осколков. Выход последних из зоны реакции затруднен вследствие эффекта «клетки» [2]. Основным процессом первичного распада связей в конденсированной углеводородной системе будет процесс расщепления связи C—H, при котором возникающие свободные атомы H легко уходят из клетки [3]. При низкотемпературном радиолизе указанный процесс разрыва связей C—H предпочтительней, чем разрыв связей C—C, хотя энергия связи ( $D$ )  $D_{C-H} > D_{C-C}$ . Возникающие при этом свободные валентности (свободные полимерные радикалы  $R^{\cdot}$ ) стабилизируются в условиях низкой температуры. При размораживании движения в системе два  $R^{\cdot}$ , принадлежащих разным молекулам, могут рекомбинировать с образованием межмолекулярной сшивки:



Это не единственный процесс, который приводит к образованию химических связей. В предыдущих работах [4–6] изучались инициируемые при тепловом и фотохимическом возбуждении реакции ионов типа  $R^-$  и  $R^+$  [7], возникающих при захвате зарядов радикалами\*:



В работах [6, 9] было показано, что во фторсодержащих эластомерах при низкотемпературном радиолизе возникают и стабилизуются фоточувствительные парамагнитные центры двух типов, которые по своим свойствам были отнесены к молекулярным анионам  $RF^-$ . Обладая способностью быстро накапливаться при радиолизе, последние, вероятно, вносят вклад в процессы радиационного сшивания. Образование анионов  $RF^-$  в рассматриваемых алкилгалоидах обусловлено наличием в молекуле атома галогена (F) с большим сродством к электрону ( $\sim 4$  эв. для изолиро-

\*  $R^{\cdot}$ , обладая неспаренным спином, имеют повышенную энергию сродства к электрону и пониженную энергию ионизации по сравнению с соответствующими насыщенными молекулами [8].

ванных атомов). Значения радиационных выходов таких молекулярных анионов можно определить из начальных линейных участков кривых накопления [6].

Представляет интерес оценить вклад радикалов и других реакционных центров в процессы радиационно-химического спшивания.

### Экспериментальная часть

Исследовали следующие каучуки \*: натуральный — НК (98% связей 1,4-*цис* и 2% связей 3,4); полизопреновые — СКИ-3 (92–99% *цис*-1,4; 0–4% *транс*-1,4; 0–2% связей 1,2 и 1–3% связей 3,4) и СКИ (65% *цис*-1,4; 25% *транс*-1,4; 1% связей 1,2 и 6% связей 3,4); полихлоропреновые — наириты А и Б (ХК-А и ХК-Б), содержащие в основной цепи полисульфидные (2–6 атомов серы) линейные связи при соотношении 1 атом серы на 100 звеньев хлоропрена (причем в ХК-Б серы несколько меньше, чем в ХК-А); полибутадиеновые — СКД (95% *цис*-1,4; 2–3% *транс*-1,4 и 1–2% связей 1,2) и типа «Асаден» (35% *цис*-1,4; 35% *транс*-1,4; 30% связей 1,2); бутадиенстирольные — СКС (~80% *транс*-1,4 и 18–20% связей 1,2 с соотношением дивинил — стирол 76 : 24) и БСК (с соотношением дивинил — стирол 70 : 30), бутадиенметилстирольный — СКМС (с соотношением дивинил —  $\alpha$ -метилстирол 76 : 24); сополимер этилена и пропилена — СКЭП (соотношение мономеров 1 : 1); сополимер этилена, пропилена и дицикlopентадиена — ЭПТ (3–4 двойных связи на 100 этилен-пропиленовых звеньев); полидиметилсиликсан — СКТ, полидиметилметилвиниликсилоксан — СКТВ — 0,1 и 1,0 (1 и 10 винильных групп на 1000 мономерных звеньев соответственно) полидиметилметилфенилсиликсан — СКТФ-2 и СКТФ-6 (2 и 6 фенильных групп на 100 мономерных звеньев соответственно); полидиметилдифенилсиликсан — СКТДФ-25 (25 дифенильных групп на 100 мономерных звеньев); сополимер фтористого винилидена с гексафторпропиленом — эластомер типа «Вайтон» (соотношение мономеров 3 : 1, содержание фтора ~60%; мономерные звенья расположены линейно, но беспорядочно, однако чередование звеньев гексафторпропилена маловероятно [10]); сополимер фтористого винилидена с трифторхлорэтilenом — эластомер типа Kel-F (соотношение мономеров ~1 : 2, содержание фтора ~50%, звенья в цепи расположены линейно с преобладанием структур —  $\text{CF}_2 - \text{ClCF} - \text{CH}_2 - \text{CF}_2$  — [11]); сополимеры фтористого винилидена с перфторметилвиниловым эфиrom при соотношении мономеров: ~2 : 1 — СКФ-201 и ~3 : 1 — СКФ-301.

Образцы каучуков помещали в небольшие стеклянные ампулы (в опытах по ЭПР использовали ампулки из кварца), откачивали до  $10^{-4}$  мм и облучали на источнике  $\text{Co}^{60}$  при температуре жидкого азота. Используемые мощности дозы составляли ~1–2 Мрад/час. Все образцы облучали в одной связке, положение которой в поле излучения строго фиксировали.

Все измерения радикалов производили методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1301 при 77° К, для чего использовали кварцевый сосуд Дьюара с пальцеобразным отростком. Регистрацию спектров ЭПР производили по методикам, приведенным в [4–6, 12].

В качестве стандарта использовали монокристалл  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Количество paramagnитных частиц (ПМЧ) определяли из отношения первых моментов спектров ЭПР для образца и для стандарта.

Концентрации спшивок и деструктивных актов в облученных образцах определяли по величинам предельного набухания (стандартным методом [13]) и содержания золь-фракции [14] в соответствующих органических растворителях. В этом случае использовали приведенную в работе [14] зависимость  $1/M_c = 1/M_{n_0} \left( S + \sqrt{S} - \frac{\beta}{\alpha} \right)^{-1}$ ,

которая позволяет определить концентрацию спицких цепей сетки ( $M_c$  — молекулярный вес цепи, заключенной между узлами) из данных содержания золь-фракции ( $S$ ) и исходного молекулярного веса ( $M_{n_0}$ ). Каждующийся нулевой порядок процессов спшивания и деструкции при радиолизе полимеров позволяет, по-видимому, не прибегать к измерению равновесных свойств вулканизатов ( $\alpha$  и  $\beta$  — константы скорости спшивания и деструкции).

### Результаты и их обсуждение

В таблице сопоставлены значения  $G_R$ ,  $G_c$  и  $G_d$ , определенные по начальным линейным участкам кривых накопления радикалов, спшивок и разрывов соответственно, которые возникают в каучуках при низкотемпературном (77° К) радиолизе. Измерения концентраций радикалов, стабилизированных при температуре жидкого азота, как показано [15], позво-

\* Структурные формулы исследуемых каучуков и их обозначения представлены в таблице.

ляют исключить или существенно ограничить их рекомбинацию. Поскольку  $R^\cdot$  — эффективный акцептор зарядов [8], то возникающие при этом ионы  $R^-$  и  $R^+$  «теряют» нечетность спинов и «закрываются» для определения методом ЭПР. В работе [6] по исследованию фоточувствительности ПМЧ, возникающих при низкотемпературном радиолизе различных каучуков, было показано, что ионизированные состояния типа  $R^-$  и  $R^+$  для многих полимеров составляют около  $1/10$  от общего количества  $R^\cdot$ , фиксируемых при различных дозах, превышающих  $10-20 \text{ Mrad}$ .

Таким образом, за исключением небольшого количества радикалов, закрытых зарядом ( $\sim 10\%$ ), определяемые методом ЭПР величины можно считать для рассматриваемого случая практически полными.

В работах [6, 12] изучалось влияние молекулярной структуры каучуков на процессы образования радикалов при низкотемпературном радиолизе. В этих работах был определен экспериментально и объяснен теоретически ряд радиационных выходов  $G_R$  для каучуков различной структуры. В частности, для исследуемых классов каучуков имеем:  $G_R$  (полисилюксаны)  $> G_R$  (алкилуглеводороды)  $> G_R$  (алкилгалоиды)  $> G_R$  (аллилуглеводороды)  $> G_R$  (аллилгалоиды)  $> G_R$  (аллиларилуглеводороды).

При введении в молекулу каучука замещающих атомов или групп, способных легко возбуждаться, например атомов серы, галогенов (причем Cl возбудить легче, чем F), групп с кратными связями (винильных, фенильных и т. п.), величины  $G_R$  могут существенно уменьшаться [16]. Аналогичное уменьшение  $G_R$  возможно, кроме того, с увеличением симметрии мономерных звеньев даже в пределах одного класса полимеров, что показано в [12]. Как видно из таблицы,

$$\begin{aligned} G_{R(\text{СКТ})} &> G_{R(\text{СКТВ-0,1})} > G_{R(\text{СКТВ-1})} > G_{R(\text{СКТФ-2})} > \\ &> G_{R(\text{СКТФ-6})} > G_{R(\text{СКТДФ-25})}; \\ G_{R(\text{СКЭП})} &> G_{R(\text{ЭПТ})}; \quad G_{R(\text{типа «Вайтон»})} > G_{R(\text{типа Kel-F})}; \\ G_{R(\text{ХК-Б})} &> G_{R(\text{ХК-А})}; \\ G_{R(\text{СКЭП})} &> G_{R(\text{типа «Вайтон»})} > G_{R(\text{НК, СКИ})} > G_{R(\text{ХК-Б, А})} > \\ &> G_{R(\text{СКД})} > G_{R(\text{СКМС})} > G_{R(\text{СКС})}. \end{aligned}$$

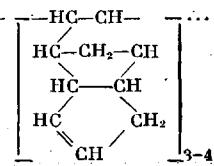
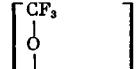
Поскольку содержание радикалов, закрытых зарядами (т. е. ионов  $R^-$  и  $R^+$ ), при дозах свыше  $10 \text{ Mrad}$  [6, 17] составляет  $\sim 10\%$  от общего количества  $R^\cdot$ , то, по-видимому, в таком же ряду располагаются и значения выходов стабилизованных ионов  $R^-$  и  $R^+$ .

Представляет интерес установить, в какой зависимости от структуры исследуемых каучуков составляется ряд величин радиационных выходов сшивок  $G_c$  и какова связь величин  $G_c$  с величинами  $G_R$ .

При расчете величин  $G_c$  следует учесть, что при определении числа сшивок по методу максимального набухания допускается, помимо методических, еще и ряд теоретических погрешностей, из которых наиболее заметными, особенно при достаточно большой густоте сетки ( $-10^{19}-10^{20} \text{ г}^{-1}$ ), считаются две [1]. Во-первых, за счет концевых эффектов происходит занижение концентраций сшивок на 8–10% (сшивки, возникшие вблизи концов молекул, не влияют на набухание и потому не фиксируются). Во-вторых, за счет переплетения молекулярных цепей набухание уменьшается и при этом величина концентрации сшивок завышается примерно на 5%. В конечном итоге полученные нами значения  $G_c$ , очевидно, немногого занижены, хотя указанные выше погрешности частично компенсируют друг друга. Деструкция молекул при радиолизе также приводит к занижению величин  $G_c$ , поэтому при сопоставлении элементарных актов образования радикалов ( $G_R$ ) и сшивания ( $G_c$ ) последнее значение должно быть увеличено на число, соответствующее величине  $G_d$ , т. е. при оценке вклада  $R^\cdot$  в процессе сшивания следует сопоставлять  $G_R$  и  $G_{c+d}$ .

Из таблицы следует, что число сшивок, возникающих при радиолизе полимеров, значительно больше, чем число радикалов, возникающих в тех

**Сопоставление выходов радикалов ( $G_R$ ), спивок ( $G_c$ ) и разрывов ( $G_d$ ) на 100 эв поглощенной энергии при низкотемпературном радиолизе каучуков \***

Обозначение каучука (сополимера)	Структурная формула	$G_R$	$G_c$	$G_d^{**}$	$\frac{G_R}{2(G_c + G_d)}$
СКЭП	...—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>3</sub> )CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —...	1,45	0,9	0,4	0,56
ЭПТ	...—[—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>3</sub> )CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —] <sub>100</sub> — ... — [  ]	0,84	1,3	0,2	0,28
СКФ-301	[  ]	0,73	0,2	0,3	0,73
СКФ-201	...—[CF—CF <sub>2</sub> —] <sub>1</sub> —...—[—CH <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> —] <sub>3</sub> —... . . . . . ...—[CF—CF <sub>2</sub> —] <sub>1</sub> —...—[CH <sub>2</sub> —CF <sub>2</sub> —] <sub>3</sub> —... . . . . . [  ]	0,80	0,6	0,2	0,50
Типа «Вайтон»	...—[—CF <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —] <sub>3</sub> —...—[—CF <sub>2</sub> —CF—] <sub>1</sub> — . . . . . ...—[—CF <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —] <sub>1</sub> —...—[—FCCl—CF <sub>2</sub> —] <sub>3</sub> — . . . . .	0,87	0,3	0,1	1,1
Типа Kel-F	0,55	0,1	0,1	1,4	
НК, СКИ-3, СКИ	...—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>3</sub> )C=CH—CH <sub>2</sub> — . . . . . 0,73	2,0	0,1	0,17	
ХК-А, Б	0,73	1,7	0,1	0,20	
СКД, Типа «Асаден»	...—[CH <sub>2</sub> —CCl=CH—CH <sub>2</sub> —] <sub>100</sub> —...—[—S <sub>2</sub> —до—S <sub>4</sub> —] <sub>2-6</sub> — . . . . . ...—CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> — . . . . .	0,64—0,58	1,3—1,7	0,4—0,5	0,19—0,13
		0,44	3,1	0,2	0,07
		0,60	4,0	0,1	0,07

\* В процессе радиолиза фторкаучуков при 77° К [6, 9] возникают и стабилизируются ионы двух типов с выходами 2–3 и 0,3–0,5.

\*\* В тех случаях, когда величину  $G_d$  не определяли, сопоставляли значения  $G_R$  и  $G_c$ , т. е.  $G_R/2G_c$ .

Продолжение таблицы

Обозначение каучука (сополимера)	Структурная Формула	$G_R$	$G_c$	$G_d$	$\frac{G_R}{2(G_c + G_d)}$
СКМС	...—[—CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —] <sub>70</sub> —...—[—(CH <sub>3</sub> )CH—CH—] <sub>24</sub> —... 	0,35	0,9	0,1	0,17
СКС	...—[—CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —] <sub>70</sub> —...—[—CH <sub>2</sub> —CH—] <sub>24</sub> —... 	0,25	0,9	0,1	0,12
БСК	...—[—CH <sub>2</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> —] <sub>70</sub> —...—[—CH <sub>2</sub> —CH—] <sub>30</sub> —... 	0,22	0,5	0,1	0,18
СКТ СКТВ-0,1 СКТВ-1	... [—Si—O—] <sub>100; 99,9; 99,0</sub> [—Si—O—] <sub>0; 0,1; 1,0</sub> —... 	2,12 2,06 2,03	5,4 5,4 8,5	— 0,5	0,20 0,17 0,13
СКТФ-2 СКТФ-6	... [—Si—O—] <sub>98; 94</sub> [—Si—O—] <sub>2;6</sub> —... 	1,35 0,94	0,8 0,7	— —	0,84 0,67
СКТДФ-25	... [—Si—O—] <sub>4</sub> [—Si—O—] <sub>1</sub> —... 	0,55	0,2	—	1,4

же условиях. Подобные результаты для отдельных эластомеров были получены в работах [18, 19]. Если полагать, что в процессе рекомбинации двух  $R^\cdot$  по реакции (1) образуется одна сшивка, то предполагаемый вклад этой реакции в процессе сшивания мог бы составить для ненасыщенных каучуков (аллилуглеводородов) от  $1/10$  до  $1/20$ , для алкилгалоидов — от  $1/6$  до  $1/10$ , для полностью насыщенных (алкилуглеводородов) и частично ненасыщенных — от  $1/2$  до  $1/4$ , для алкилгалоидов —  $\sim 1$ . Отсюда следует, что в случае углеводородов реакция (1) практически не может вносить заметного вклада в процессы образования сшивок в условиях низкотемпературного радиолиза, что соответствует данным работы [15]. Даже при последующем размораживании движения в системе эта реакция не является определяющей [4–6]. Очевидно, основную роль в этих процессах играют другие реакции.

Можно предположить, что при температуре жидкого азота истинный выход радикалов значительно выше, чем измеряемый экспериментально, и часть радикалов гибнет. Одним из механизмов их гибели может быть следующий. Известно [20], что в радикалах, «закрытых» зарядами, миграция заряда происходит с малой энергией активации. Таким образом, заряды «передвигают» свободную валентность. Встреча ионов  $R^-$  и  $R^+$  с радикалом может привести к указанным выше реакциям (3) и (4), т. е. к образованию химической связи и освобождению заряда. Свободный заряд может присоединиться к другому радикалу и т. д. до обрыва этой цепи.

Однако наличие различных механизмов гибели радикалов должно было бы привести к сильной температурной зависимости экспериментально замеряемого выхода радикалов. Такие зависимости изучались в ряде работ [4, 21]. Из этих работ следует, что по мере понижения температуры выходы радикалов стремятся к постоянному пределу, который, обычно достигается при температурах выше  $77^\circ\text{K}$ . Таким образом нет оснований считать, что экспериментальные выходы радикалов сильно занижены.

Экспериментальные результаты показывают, что выходы сшивания в большинстве случаев возрастают у таких полимерных структур, у которых выходы образования радикалов понижаются. Исключение составляют арилзамещенные, ароматические группы которых способны в значительной мере акцептировать из системы и рассеивать поглощенную энергию, что приводит к понижению величин  $G_R$  и  $G_c$ .

В общем случае вероятность процессов сшивания уменьшается при переходе от ненасыщенных полимеров к насыщенным. Указанные выше ряды значений  $G_R$  для полимеров различной структуры антибатны соответствующим рядам значений  $G_c$ . Например  $G_{c(\text{СКТВ-1,0})} > G_{c(\text{СКТВ-0,1})} > G_{c(\text{СКТ})}$ , что также наблюдалось для некоторых полисилоксановых полимеров в работе [22]. Далее:  $G_{c(\text{ХК-А})} > G_{c(\text{ХК-Б})}$ ;  $G_{c(\text{ЭПТ})} > G_{c(\text{СКАП})}$ ;  $G_{c(\text{СКД})} > G_{c(\text{НК, СКИ})} > G_{c(\text{алкилгалоиды})} > G_{c(\text{СКЭП})}$ . Увеличение значений  $G_R$  в соответствующем ряду молекулярных структур указывает на увеличение содержания в системе реакционных частиц типа  $R^\cdot$ ,  $R^-$ ,  $R^+$ , образование и активность которых связаны со способностью соединения к образованию радикалов. При этом должна возрасти вероятность процессов сшивания в рассматриваемых выше реакциях (1)–(4). Однако экспериментальный факт антибатности рядов  $G_R$  и  $G_c$  может указывать на существование других — эффективных реакций сшивания.

Рассмотрим возможные процессы образования сшивок без промежуточного образования стабильных свободных радикалов и других активных частиц. В масс-спектрометрии известно, что при столкновении электронов с молекулами часто (если не в большинстве случаев) образуются перегруппировочные ионы [23]. Основной особенностью таких ионов является то, что атомы в них связаны новыми связями, которых не было в исходной молекуле. Новые связи образуются за счет электронного возбуждения молекулярного иона. Процесс происходит так, что электронное возбуждение захватывает не связанные друг с другом, но находящиеся близко в

пространстве атомы. Такие процессы являются максимально быстрыми и происходят за время  $\sim 10^{-16}$  сек. (время электронного перехода) [24]. При этом важно, чтобы соответствующие атомы находились достаточно близко и были ориентированы благоприятно для образования связи. Необходима также достаточная энергия. В процессе образования связи (нового распределения электронов) атомы (точнее, их ядра) находятся в прежних положениях (принцип Франк-Кондона). Однако прежние межатомные расстояния в общем случае уже являются неравновесными для новых связей. В результате новые связи будут колебательно возбуждены. Вследствие взаимодействия колебаний в молекуле это возбуждение за время порядка периода колебания распределится по другим связям, точнее говоря, по другим нормальным колебаниям. В конце концов, колебательное возбуждение рассеется в тепло. Миграция энергии возможна как в нейтральной молекуле, так и в молекулярном ионе. В первом случае говорят о движении экситона по молекуле; во втором процесс описывается как движение «дырки» с кинетической энергией. Хорошо известно, что электронное возбуждение (экситон или дырка с кинетической энергией) может переходить с молекулы на молекулу [25]. Потери электронной энергии связаны, в основном, с безызлучательными переходами. Многие из них не приводят к химическим превращениям — разрывам или образованию связей, а сводятся лишь к деградации электронной энергии в колебательную и затем в тепло.

В настоящее время невозможно определить, с какими возбужденными состояниями связано образование «быстрых» сшивок — с нейтральными или с ионными. Возможность установить это, используя различные добавки — акцепторы заряда (например амины) или акцепторы возбуждения (например бензол), является недостаточно надежной. Следует иметь в виду, что акцепторы зарядов и возбуждения должны иметь пониженные потенциалы ионизации и возбуждения соответственно, нежели окружающие молекулы исследуемого вещества. При этом в большинстве случаев соединения с низким потенциалом ионизации имеют и пониженные потенциалы возбуждения, т. е. являются одновременно как акцепторами зарядов, так и возбуждения.

Такими акцепторами — ловушками возбуждения или заряда могут быть также все включения в молекулярную цепь (атомы, группы атомов, кратные связи, ароматические группы и т. п.), имеющие пониженные уровни возбуждения и ионизации по сравнению с аналогичными энергетическими уровнями основной цепи. Локализация энергии будет происходить именно в области таких включений. Наличие последних создает в общей цепи с определенным положением энергетических уровней потенциальные ямы, где будет сосредоточиваться делокализованная по цепи энергия. Ловушками энергии излучения — зарядов и возбуждения — являются и возникающие при радиолизе свободные радикалы. Последние обладают сродством к зарядам обоего знака. Молекулы примесей или включения в цепь, обладающие сродством к отрицательному заряду, захватывая электроны, способствуют локализации где-то в системе и положительных зарядов. Области сближенных участков различных полимерных цепей, в которых атомы соседних молекул расположены близко и действуют друг на друга, обладают сродством к положительному заряду и способны легче возбуждаться. Очевидно, и протекание процессов сшивания в этих областях предпочтительней. Ловушки энергии излучения оказывают направляющее действие на электронные процессы сшивания как на «быстрые» ( $\sim 10^{-16}$  сек.), так и более «медленные», связанные с миграцией экситона или возбужденной дырки. Такие процессы происходят «под лучом». При этом агрегатное состояние не имеет решающего значения, а роль разогрева состоит в том, что с увеличением амплитуды и частоты тепловых колебаний (в интервале  $10^{-12} — 10^{-13}$  сек.) возрастает вероятность возникновения сближенных участков молекул, на которых реализуются электронные

процессы ( $\sim 10^{-16}$  сек. и др.  $\sim 10^{-13}$  сек.). Ранее было показано [26], что с повышением температуры радиолиза эффективность сшивания возрастает. Можно также ожидать, что повышение внешнего давления на систему, приводящее к сближению различных молекулярных цепей, увеличит радиационный выход сшивок.

Ранее [27] на примере полибутадиенов было показано, что стабилизованные после низкотемпературного радиолиза ионизированные состояния ответственны за образование  $\sim 1/4$  всех сшивок. Фотостимулированные процессы гибели таких стабилизованных при радиолизе в твердом эластомере ионизованных состояний, по-видимому, отображают картину некоторых электронных процессов, происходящих под лучом и связанных с переносом энергии.

Галоидсодержащие эластомеры типа «Вайтон», Kel-F, СКФ-201 и 301, как видно из таблицы, имеют отношение  $G_R / 2G_c \approx 1$ . Можно думать, что роль быстрых процессов в образовании сшивок в этих случаях невелика. Этот факт находит свое объяснение при исследовании галоидопроизводных парафинов методом масс-спектроскопии. В масс-спектрах веществ, близких по структуре к звеньям изучаемых эластомеров, наиболее распространенные перегруппировки связаны с образованием новых C—H и разрывом C—C-связей. Ясно, что в конденсированной фазе такие процессы могут скорее приводить к деструкции, а не к сшивкам. Это согласуется с относительно большой величиной отношения  $G_R / 2G_c$ .

Предложенный механизм электронных процессов сшивания состоит как из быстрых ( $\sim 10^{16}$  сек.) процессов, протекающих непосредственно в области сближенных участков различных молекул после электронного возбуждения или ионизации, так и несколько «замедленных» электронных процессов, связанных с миграцией экситона или возбужденной дырки в области возможного сшивания молекул. В последнем случае перенос энергии, например ионизированного состояния, может сопровождаться захватом последнего ловушкой, в которой заряд находится вплоть до соответствующего возбуждения (теплового или фотохимического). Акцептированием ионизированных состояний и экситонов объясняется полученный в работе [19] результат зависимости выхода сшивок от добавок в полибутадиены, так называемых «радикальных» акцепторов. Последние в рассматриваемых случаях конденсированных или твердых систем являются, прежде всего, ловушками зарядов и возбуждения.

В предыдущих работах [27] именно в полибутадиенах прямыми экспериментами (фотопроводимость, термостимулированный ток и др.) было показано существенное участие ионизированных состояний в процессах сшивания, по-видимому, по электронному механизму с переносом энергии. Одной из особенностей быстрых электронных процессов сшивания является независимость последних от добавок в систему различных акцепторов энергии. Например добавка акцептора радикалов в каучук СКТ не вызывает существенных изменений выхода сшивок [19]. Следует подчеркнуть определяющую роль молекулярной структуры эластомеров в процессах радиационного сшивания. В быстрых электронных процессах направление перегруппировок зависит от строения молекул (сравните алканы и галоидалканы). В процессах, замедленных переносом энергии, важная роль выпадает на долю акцептирующих атомов, групп или молекул примесей.

## Выходы

1. Исследовали механизм низкотемпературного (77° К) радиационного сшивания 22 эластомерных соединений различной структуры, в том числе: насыщенных, ненасыщенных, ароматических и галоидзамещенных углеводородов и полисилоксанов с боковыми группами  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$  в разных сочетаниях и соотношениях.

2. Почти во всех исследованных эластомерах выход сшивок ( $G_c$ ) в зна-

чительной мере превосходит половинный выход радикалов ( $G_R / 2$ ) из расчета, что два радикала могут образовать спшивку. Исключение составляют алкилгалоидные эластомеры, в которых соотношение  $G_R / 2G_c \approx 1$ . В ряду углеводородных эластомеров увеличение способности молекул к образованию радикалов приводит к понижению выхода спшивания, причем соотношение  $G_R / 2G_c$  может меняться от  $1/20$  до  $1/2$ . В ряду полисилоксанов эти соотношения меняются в зависимости от наличия соответствующих боковых углеводородных групп. В общем случае наличие изолированных двойных связей понижает значение  $G_R$  и повышает  $G_c$ . Ароматические группы значительно уменьшают значения  $G_R$  и  $G_c$ , причем  $G_c$  уменьшается в большей мере.

3. Предлагается механизм радиационного спшивания, происходящего «под лучом» и протекающего через ряд электронных процессов. В их число входят быстрые процессы ( $\sim 10^{-16}$  сек.), следующие непосредственно за ионизацией или возбуждением областей, сближенных и ориентированных для спшивания молекул; и процессы, «замедленные» переносом в эти области экситона или возбужденного заряда.

Имеют вклад процессы взаимодействия свободных радикалов и ионов, возникающих при захвате зарядов радикалами. Соотношение вкладов указанных процессов в общий выход спшивания определяется молекулярным строением эластомера.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности  
Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11 III 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарльзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. J. F. Грант, E. Rabinowitch, Trans. Faraday Soc., **30**, 120, 1934.
3. V. V. Voevodsky, The V International Symposium on Free Radical Uppsala, 1961.
4. В. Т. Козлов, Высокомолек. соед., **A9**, 515, 1967.
5. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **A9**, 1541, 1967.
6. В. Т. Козлов, А. Г. Евсеев, Высокомолек. соед., **A11**, 467, 1969.
7. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, **35**, 1161, 1966.
8. В. Л. Тальзорез, Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 369.
9. В. Т. Козлов, А. Б. Крюкова, М. В. Зуева, Химия высоких энергий, **1**, 504, 1967.
10. R. C. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2446, 1960.
11. Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., **5**, 1485, 1963.
12. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., **8**, 943, 1966.
13. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
14. А. С. Лыкин, Диссертация, 1966.
15. Сб. Образование и стабилизация свободных радикалов, под ред. А. Басса и Г. Брайда, Изд-во иностр. лит., 1962.
16. Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Е. Н. Каплан, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **3**, 674, 1962.
17. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 163.
18. D. Ogle, A. Charlesby, Polymer, **4**, 459, 1963.
19. Т. С. Федосеева, Диссертация, 1968.
20. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Сб. Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 167.
21. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 194, 202.
22. И. Я. Поддубный, С. В. Аврельянов, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 306.
23. Дж. Бейон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, изд-во «Мир», 1964.
24. М. В. Гурьев, Л. В. Сумин, С. А. Волков, Химия высоких энергий, **1**, 40, 1967.

25. F. Wilkinson, Adreances in Photochemistry, 3, 241, 1964.  
26. В. Т. Козлов, А. Г. Евсевев, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А11, 2230, 1969.  
27. Г. Ф. Новиков, В. Т. Козлов, Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, Тезисы Всесоюзного совещания по радиационному модифицированию полимеров, изд-во «Наука», 1968, 80; Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1842.
- 

## STUDIES OF MECHANISM OF RADIATION STRUCTURATION OF SOLID RUBBERS

*V. T. Kozlov, M. V. Gur'ev, A. G. Evseev,  
N. G. Kashevskaya, P. I. Zubov*

### Summary

On the example of 22 compounds radiation crosslinking and degradation have been studied. Radiation yields of radicals, crosslinks and ruptures at 77° K have been measured. In hydrocarbons yields of radicals and crosslinks are changed in opposite way in dependence on molecular structure. Yield of crosslinks in nearly all cases exceeds one half of the radical yield that is probably due to direct «under beam» rising of some of the crosslinks. The process occurs on mechanism similar to rearrangement. The excitation involves neighbouring atoms belonging to different molecules (during  $\sim 10^{-16}$  sec), the novel equilibrium positions are established (during  $\sim 10^{-13}$  sec). Electron excitation is localized on the traps which may be impurities, closely situated segments of chains. As far as electron processes of crosslinking are related to transfer of excitation or «hole» they depend on presence of atoms of radicals which can accept as excitation energy or charge.

---