

**ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ
ЭЛАСТОМЕРОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ОТ ДОБАВОК
ХЛОРАЛКАНОВ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ**

***B. T. Козлов, A. Г. Евсеев, Н. И. Зубов,
A. Б. Крюкова, М. В. Зуева, Г. Г. Губанова***

Цель данной работы — изучение закономерностей действия и возможности применения некоторых алифатических хлоралканов в качестве сенсибилизаторов радиационного спшивания эластомеров специального назначения. Ранее [1] с каучуками «общего» назначения (НК, СНД, БСК)

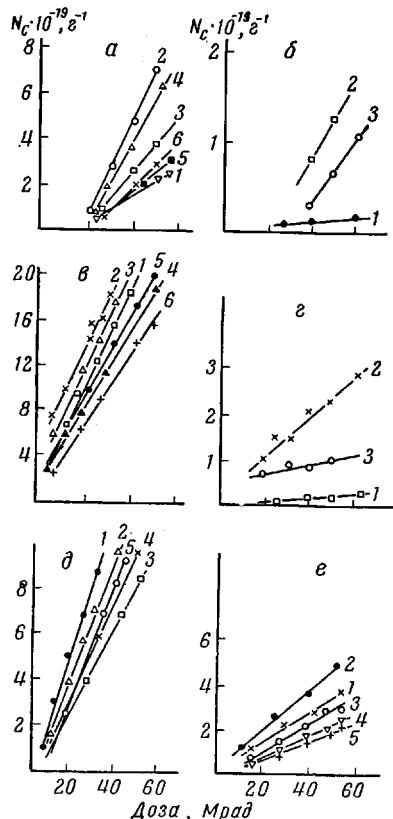


Рис. 1

Рис. 1. Эффективность спшивания каучуков в зависимости от добавок хлоралканов:

а — СКЭП; 1 — без добавки; 2—6 — с добавкой 5 вес. ч. ЦХ-30; CCl_4 ; $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_4$; $\text{C}_{23-25}\text{H}_{41-45}\text{Cl}_1$, соответственно; б — ЭПТ; в — СКТВ; г — СКФ типа Kel-F; 1 — без добавки; 2—6 — с добавкой 5 вес. ч. ЦХ-30; ЦГ-15; $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_4$; C_2Cl_6 ; $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_4$, соответственно; д — наирит Б (пояснение кривых см. а); е — СКФ типа «Вайтон»; 1 — без добавки; 2—5 — с добавкой 5 вес. ч. ЦХ-30; C_2Cl_6 ; $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_4$; $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_4$, соответственно

Рис. 2. Эффективность спшивания [1—3] и деструкции [4] в этиленпропиленовом каучуке от дозы облучения в присутствии добавок гексахлорэтана:

1 — СКЭП; 2 — СКЭП + 5 вес. ч. ГХЭ; 3 — СКЭП + 5 вес. ч. ЦГ-15;
4 — СКЭП и СКЭП + 5 вес. ч. ГХЭ

использовали следующие эластомеры: полидиметилвинилсилоксан (СКТВ-1), сополимеры этилена с пропиленом (СКЭП) и этилена с пропиленом и дициклогентадиеном (ЭПТ), полихлоропрен (наирит Б), сополимеры винилиденфторида с гексафторпропиленом (типа «Вайтон») и винилиденфторида с трифторметилпропиленом (типа Kel-F).

* Эти соединения получены Ю. Н. Ерофеевой.

было проведено детальное исследование сенсибилизирующих свойств различных галогенсодержащих соединений. В данной работе исследовано действие хлоралканов с разной длиной цепи и различной степенью хлорирования: CHCl_3 , CCl_4 , C_2Cl_6 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_4$, $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_4$, $\text{C}_{23-25}\text{H}_{41-45}\text{Cl}_1$.

При введении в каучук низкомолекулярных хлоралканов CHCl_3 и C_2Cl_6 , обладающих высокой летучестью, использовали способ нанесения последних на цеолиты типа NaX методом адсорбции из газовой фазы. В полученных при этом веществах ЦХ-30 и ЦГ-15 * цифры указывают весовые проценты наполнения цеолитов хлороформом и гексахлорэтаном, соответственно. В качестве объектов исследования ис-

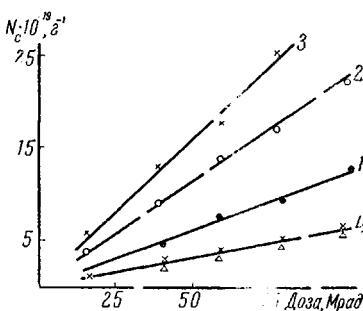


Рис. 2

Из рис. 1, а, б и 2 видно, что при наличии указанных хлоралканов в углеводородных эластомерах СКЭП и ЭПТ в процессе радиолиза наблюдается эффект сенсибилизации. Следует отметить эффективность C_2Cl_6 , вводимого в эластомеры на цеолитах, которая примерно в два раза превосходит эффективность гексахлорэтана, вводимого в виде кристаллического порошка, малорастворимого в эластомерах (рис. 2). В последнем случае сенсибилизатор приходится вводить в количестве 5 вес.% против 0,75 вес.%, вводимого на цеолите. Приведенные результаты соответствуют данным работы [1] для каучуков общего назначения.

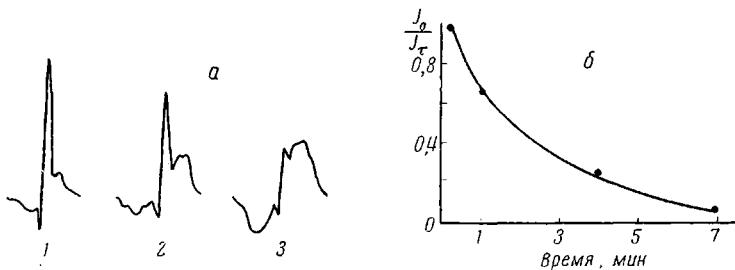


Рис. 3. а — Спектры ЭПР хлоралканов, облученных дозой 1 Мрад, снятые при температуре жидкого азота: 1 — CCl_4 ; 2 — $C_3H_8Cl_4$; 3 — $C_5H_8Cl_4$; б — изменение интенсивности фоточувствительного сигнала ЭПР, облученного дозой 1 Мрад гексахлорэтана в процессе фотолиза ($\lambda \geq 5000 \text{ \AA}$), I_0 — до фотолиза; I_t — в процессе фотолиза

В случае СКТВ-1 и эластомера типа Kel-F (рис. 1, в, г), эффект сенсибилизации соблюдается в случае применения низкомолекулярных хлоралканов ЦХ-30, ЦГ-15, C_2Cl_6 . Другие соединения незначительно ингибируют процессы радиационного сшивания. Исследования показали, что почти все изучаемые хлоралканы обладают ингибирующим действием в случае таких галогенсодержащих эластомеров, как наирит Б и эластомер типа «Вайтон» (рис. 1, д, е.). При этом ингибирование радиационного сшивания возрастает с увеличением размера молекул хлоралканов. Методом ЭПР (рис. 3) в условиях низкотемпературного радиолиза исследуемых хлоралканов зафиксировано значительное содержание электронов, стабилизированных на молекулярных ловушках по реакции I [2]: $RX + e^- \rightarrow RX^{\cdot}$, где X — атом галогена; R — углеводородный радикал. С увеличением молекулы хлоралкана в спектрах ЭПР интенсивность фоточувствительной (~20 э) компоненты в центре сигнала свободного радикала, отнесенной к стабилизированному на молекуле электрону (RX^{\cdot}), снижается, в то же время возрастает интенсивность сигнала, соответствующего алкильному радикалу. На примере СКЭП было обнаружено, что при равных степенях сшивания в каучуке при наличии сенсибилизатора степень деструкции заметно меньше, чем в каучуке без сенсибилизатора.

Полученные результаты служат подтверждением сделанному ранее [1] выводу о большом значении реакций электронного захвата в процессах радиационной сенсибилизации. В числе указанных реакций, кроме реакции I, входит реакция диссоциативного захвата (II) $RX + e^- \rightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot}$. Для протекания этой реакции необходимо, чтобы прочность связи была меньше, чем сродство к электрону (I_{R-X}) для любого отрицательного иона, который образуется при разрыве этой связи (D_{R-X}). Например, $I_{Cl} \sim 85-88 \text{ ккал/моль} > D_{C-Cl} \sim 67-73 \text{ ккал/моль}$. Наиболее благоприятный случай реализации диссоциативного захвата II — процессы в изолированных друг от друга молекулах сенсибилизатора: в газовой фазе, в растворе и т. п. Этим обстоятельством объясняется эффективность действия сенсибилизаторов на цеолитах.

Учитывая реакции электронного захвата, можно объяснить отсутствие или малое значение эффекта сенсибилизации хлоралканами в галогенсодержащих эластомерах, поскольку последние сами интенсивно захватывают электроны при радиолизе.

Выводы

Исследовано действие хлоралканов с разной длиной цепи и различной степенью хлорирования на скорость радиационного структурирования каучуков специального назначения. С помощью метода ЭПР и фотолиза показано большое значение реакций электронного захвата в процессах радиационной сенсибилизации.

Протеканием этих реакций можно объяснить эффекты сенсибилизации или ингибиции процессов структурирования изученных эластомеров.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
28 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Козлов, М. Я. Каплунов, З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., A10, 987, 1968.
2. Б. В. Котов, А. Н. Праведников. Сб. радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 218.

УДК 678.44:537.533.35

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖЕСТКИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

*Л. Г. Хроменков, Г. С. Радовский, Р. В. Джагаццанян,
С. Г. Шагина, И. Ф. Розен*

Структура вулканизатов каучуков в настоящее время изучается весьма широко. Интерес, проявляемый к надмолекулярным структурам, образуемым каучуками и их вулканизатами, связан с возможностью создания материалов с заданным комплексом физико-механических свойств путем подбора нужных надмолекулярных структур. В работе [1], например, показана возможность структурной модификации поверхности кристаллических полимеров.

Каргин с сотрудниками показали, что вулканизаты сохраняют надмолекулярные структуры, присущие каучукам, по крайней мере при небольших степенях вулканизации [2] и, следовательно, процесс вулканизации является гетерогенным на надмолекулярном уровне. Нет оснований предполагать изменение характера вулканизации в зависимости от ее глубины. Это значит, что глубоко завулканизованные, жесткие продукты, содержащие максимальное количество серы (32 вес. %), должны обладать элементами надмолекулярной структуры. В работе [3] показано, что при механической деструкции вулканизатов в продуктах разрушения вновь протекают процессы структурообразования. Вновь образованные структуры соответствуют таковым в исходном каучуке.

Промышленные жесткие вулканизаты — эbonиты широко применяются в изготовлении гуммированной химической аппаратуры, работающей при сравнительно высоких температурах под действием сильно агрессивных сред. Химическое, а также термическое воздействие на материал может