

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1972

УДК 543.422.4+678.745+541.144.8

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОСТАРЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА СКН-40-1ГП

B. Ж. Кронберг, А. Я. Эйдус, Ю. Г. Бородкин

При эксплуатации kleеных нетканых материалов на основе естественных и синтетических каучуков со временем ухудшаются их физико-химические и физико-механические свойства. Это связано со старением связующего вещества. Как известно, основным связующим веществом в промышленности kleеных нетканых материалов в СССР является синтетический каучук СКН-40-1ГП, являющийся сополимером акрилонитрила, бутадиена и метакриловой кислоты [1], с содержанием значительного количества добавок [2]. Изучение процессов старения этого каучука поэтому представляет несомненный интерес.

Старение полимеров при эксплуатации является весьма сложным процессом, связанным с одновременным действием света, кислорода и озона. Этот относительно длительный процесс можно в некоторой степени ускорить и имитировать при помощи интенсивного светового воздействия на каучук в присутствии кислорода воздуха. При этом основные признаки старения проявляются значительно быстрее, и это обстоятельство используется при изучении старения полимеров [3, 4].

Действие ультрафиолетового облучения на поликарбонитрил [5, 6], на полибутидиен [7–11] и на различные полибутидиеновые каучуки [12–13] исследовали разное ряд авторов, однако сополимер СКН-40-1ГП пока таким образом не изучали.

В работе исследовали каучук СКН-40-1ГП, синтезированный во ВНИИСКе (партия № 504 и 505). Характеристика исследуемого каучука: партия № 504 — на некале 4%; сухой остаток — 32%; поверхностное натяжение — 56,2 дин/см; рН = 4,7; Дефо — 2000 г; партия № 505 — на некале 4%; сухой остаток — 33,7%; поверхностное натяжение 38,7 дин/см; рН = 7,0; Дефо — 3250 г. Образцы каучука готовили в виде пленок из эмульсии латекса при 20°. Пленки каучука облучали УФ-светом от лампы ПРК-2 на расстоянии 30 см от лампы. Температура на облучаемой поверхности — 43°.

Для выявления специфической роли света в процессе облучения ультрафиолетовым светом были проведены параллельные измерения образца, помещенного в термостате при 43° без воздействия света.

ИК-спектры каучука снимали на спектрофотометре ИКС-14 в области частот от 4500–700 см⁻¹ через определенные промежутки времени вплоть до того момента, когда о происшедшем процессе фотодеструкции можно было судить визуально: облученные УФ-светом пленки каучука окрашиваются в желтый цвет, становятся жесткими и хрупкими.

Как видно из рис. 1, основные изменения в спектре происходят в областях 3550–3200, 2920–2852, 2234–2190, 1850–1500, 1350–1000 и 920 см⁻¹. Для более успешной интерпретации спектра в области частот 1850–1500 см⁻¹ была сделана попытка разделения наблюдаемого спектра на составляющие полосы согласно методу, примененному в работе [14] и исходя из предположения, что каждую полосу можно описать контуром Лоренца. В качестве исходных данных для такого разделения использовали полосы, обнаруженные в спектре каучука до облучения, ибо здесь картина спектра более четкая. Пример разделения полос показан на рис. 2.

Заметное изменение спектральной картины в результате облучения свидетельствует о глубоких химических изменениях, происходящих в каучуке. В основном эти изменения сводятся к различным процессам окисления с образованием гидроксильных, карбоксильных, перекисных и

других соединений и частичной циклизации, образованию водородных связей и к спивке полимера через эфирные и сложноэфирные мостики и т. д. Все эти процессы достаточно четко отражаются в спектрах и обсуждаются ниже более детально.

Усиливается поглощение в области колебаний свободных и связанных водородной связью гидроксильных и иминных групп в районе частот 3550—3200 см^{-1} (рис. 3, а, кривая 1). Вместе с тем падает интенсивность полос поглощения в области 2920—2850 см^{-1} (кривая 2), т. е. в области колебаний метильных и метиленовых групп в мономерных звеньях всех

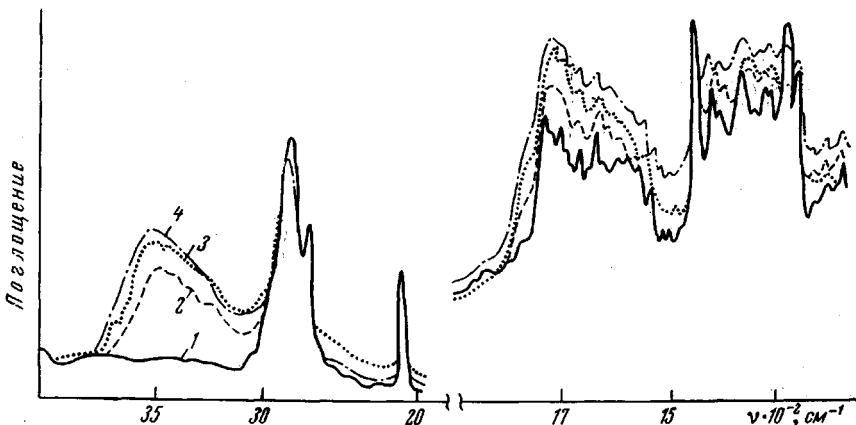


Рис. 1. Инфракрасные спектры синтетического каучука СКН-40-1ГП до облучения (1), после облучения лампой ПРК-2 на воздухе в течение 2—3 (2), 11 (3) и 19 час. (4)

трех компонентов сополимера, что указывает на протекание окислительных процессов за счет этих групп.

Понижается интенсивность полосы колебаний нитрильной группы в области 2234 см^{-1} (рис. 3, а). Вместе с тем появляется полоса поглощения в области 2000 см^{-1} и усиливается поглощение в области колебаний несопряженных и сопряженных азометиновых групп 1610 и 1590 см^{-1} (кривые 9, 10). Возникает появление полос связанных и свободных иминных групп, упомянутых выше, что свидетельствует о превращениях, частично происходящих в участках, состоящих из звеньев акрилонитрила. Эти превращения состоят в образовании циклических структур, причем циклизация происходит как по внутримолекулярному, так и по межмолекулярному механизму, с образованием азометиновых и иминных групп, связанных водородными мостиками. Одновременно могут также образоваться спиртовые структуры в результате реакции между нитрильными группами и карбоксильной группой метакриловой кислоты, на что указывают изменения в области колебаний карбонильной группы.

Область колебаний карбонильной группы является характерным показателем окислитель-

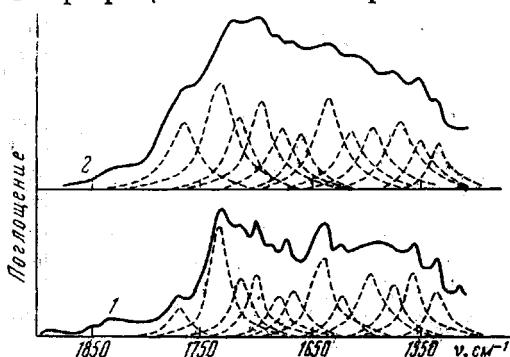


Рис. 2. Пример разделения полос поглощения синтетического каучука СКН-40-1ГП в области спектра 1850—1500 см^{-1} до облучения (1), после облучения лампой ПРК-2 в течение 17 час. (2)

ных процессов. Интенсивность поглощения в той области значительно возрастает в процессе облучения каучука. В спектре наблюдаются четыре полосы, которые следует отнести к колебаниям карбонильной группы: 1765, 1735, 1715 и 1695 см^{-1} . Все четыре полосы усиливаются в процессе облучения (кривые 4—7). Наиболее сильное увеличение интенсивности претерпевает полоса 1765 см^{-1} . Эта полоса, по-видимому, относится к колебаниям сложноэфирной группы. Ее значительное усиление свидетельствует об образовании сложноэфирных мостиков в процессе старения каучука. Усиление колебаний несопряженных и сопряженных кетогрупп (соот-

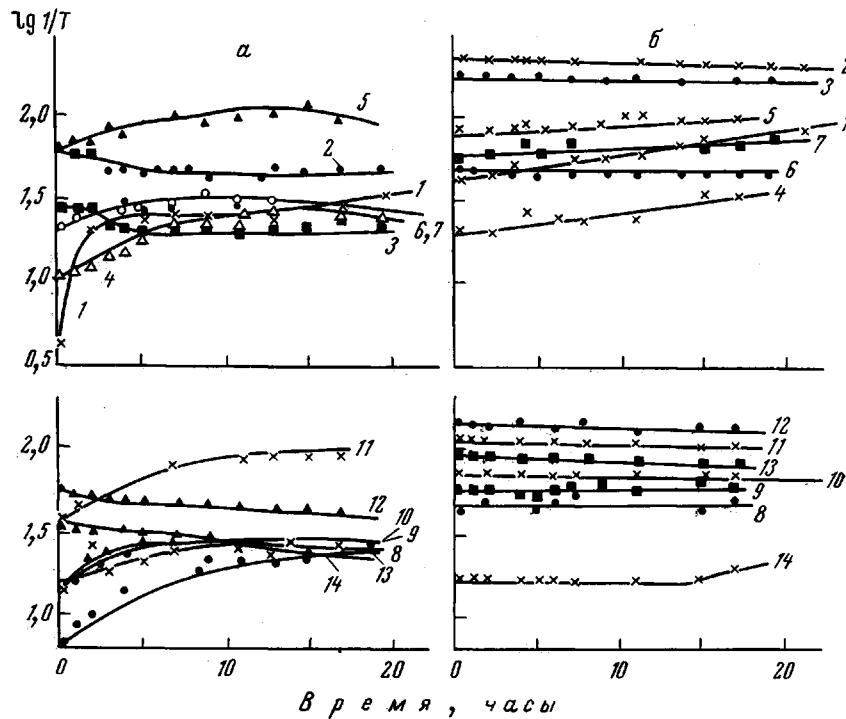
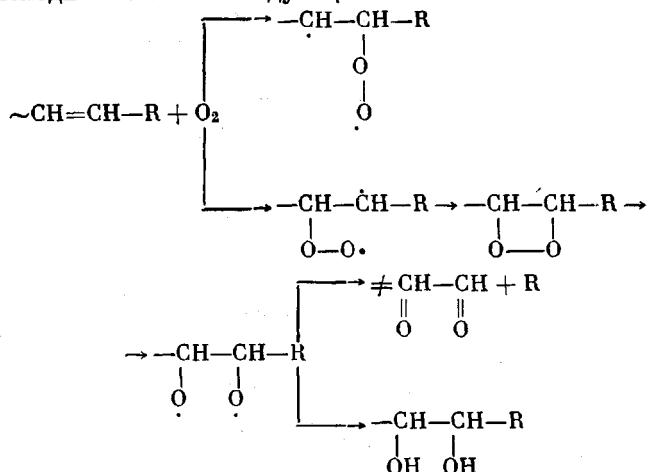


Рис. 3. Ход изменения интенсивности полосы поглощения (см^{-1}): 3300 (1), 2920 (2), 2234 (3), 1765 (4), 1735 (5), 1715 (6), 1695 (7), 1675 (8), 1615 (9), 1595 (10), 1186 (11), 968 (12), 922 (13) и 860 (14) после облучения лампой ПРК-2 на воздухе (а) и после термической обработки при 43° (б)

ветственно 1715 и 1695 см^{-1}) является показателем различных других окислительных процессов, а также служит доказательством образования сопряженных структур, связанных с циклизацией в полиакрилонитрильных участках цепи. Убедительным доказательством такой циклизации с образованием азометиновых групп является сильное возрастание интенсивности полос поглощения 1615 и 1595 см^{-1} (кривые 9 и 10), соответствующих поглощению этих групп.

Сильно уменьшается интенсивность полос колебаний транс-этиленовой группы — 968 см^{-1} (кривая 12), а также интенсивность колебаний боковых винильных групп бутадиеновых звеньев — 921 — 910 см^{-1} (кривая 13). Одновременно проявлялась полоса 860 см^{-1} , соответствующая колебаниям группы — $O—O$ — в перекисях, интенсивность которой возрастает со временем облучения (кривая 14). Эти изменения свидетельствуют о присоединении кислорода к метиленовой группе полибутадиена, находящейся в α -положении по отношению к двойной связи или к боковой винильной группе бутадиеновых звеньев, что приводит к образованию перекиси. Присоединение кислорода к боковой винильной группе

может происходить согласно следующей схеме:



При более продолжительном облучении перекиси могут распадаться, в результате чего образуются свободные гидроксильные группы. Об этом свидетельствует сдвиг полосы поглощения в области 3300 см^{-1} в сторону более высоких частот. Длительное облучение приводит также к усилению поглощения эфирной группы в области $1200-1180 \text{ см}^{-1}$ (кривая 11), что является свидетельством дальнейшей спивки полимера через эфирные мостики. Появляется также полоса 2190 см^{-1} , соответствующая образованию кетонитрильных структур. Все эти процессы сопровождаются повышением жесткости и хрупкости пленки, окрашиванием и, наконец, деструкцией образца.

Большой интерес, на наш взгляд, представляет кинетика основных реакций в каучуке при воздействии ультрафиолетового облучения. В качестве количественного показателя можно взять логарифм поглощения в максимуме полосы и наблюдать зависимость этой величины от времени облучения. Результаты измерений приведены на рис. 3, а. Полученные таким образом данные весьма показательны. Основные изменения происходят в течение первых пяти часов облучения, после чего процессы заметно замедляются и стабилизируются.

Как уже указывалось, процессы окисления, циклизации и спивки происходят за счет нитрильных, метильных, метиленовых, этиленовых и винильных групп. Действительно, ход изменения интенсивности соответствующих полос (рис. 3, а, кривые 2, 3, 12, 13) находится в хорошем согласии с этим предположением. Как видно из рисунка, первыми в реакцию вступают двойные связи $\text{C}=\text{C}$ этиленовых и винильных групп. Вступление в реакцию метильных и нитрильных групп замечается лишь через 2 часа после начала облучения. Этот процесс продолжается около 3 час., в течение которых происходит основная циклизация и остальные реакции, рассмотренные выше. После этого оставшаяся часть акрилонитрильных звеньев в реакциях практически не участвует. К этому времени (примерно 5 час.) заканчиваются также и другие реакции. Можно лишь видеть продолжающееся медленное уменьшение количества двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в этиленовых и винильных группах и медленное нарастание числа азометиновых групп (рис. 3, а, кривые 9 и 10), свободных гидроксильных (рис. 3, а, кривая 1) и эфирных групп (кривая 11). Примечательно, что после резкого увеличения числа карбонильных групп в течение первых 5 час., этот процесс замедляется, и после облучения в течение 17 час. начинается медленное убывание числа групп $\text{C}=\text{O}$. В то же время очень медленно, но непрерывно возрастает число перекисных и эфирных групп, что указывает на усиление окислительных процессов и на продолжающуюся спивку полимера. Интересно также от-

метить, что заметное замедление роста числа азометиновых, перекисных и эфирных групп наблюдается значительно позже, лишь через 7—10 час. облучения.

Спектральная картина, получаемая в результате термообработки каучука при 43° в темноте, представлена на рис. 4. Сравнение со спектром облученного каучука (рис. 1) показывает, что одно лишь тепловое воздействие вызывает некоторые изменения, аналогичные тем, которые происходят при облучении, но более слабые. Однако эти изменения наблюдаются лишь в области 3550—3200 см⁻¹, а также в незначительной мере в области 1850—1500 см⁻¹. Совершенно не меняется спектр каучука в

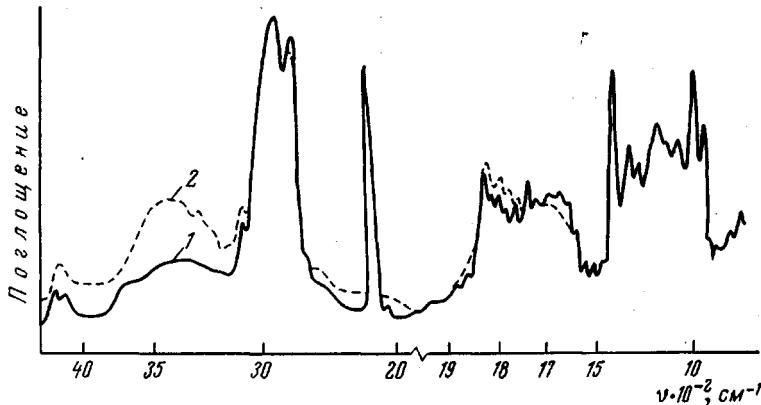


Рис. 4. Инфракрасные спектры каучука СКН-40-1ГП до термообработки (1) и после термообработки в течение 17 час. при 43° в термостате (2)

областях 2920—2850 и 1450—700 см⁻¹. Это позволяет выяснить химические изменения, вызванные специфическим действием света. В частности, воздействие температуры и воздуха даже без света приводит к образованию продуктов окисления с увеличением числа гидроксильных и карбонильных групп (рис. 3, б кривые 4—6). Циклизация и другие рассмотренные выше превращения в участках, состоящих из акрилонитрильных звеньев, практически не наблюдаются (кривые 3, 9, 10), равно как и образование эфирных мостиков (кривая 11), сопряженных систем и выше рассмотренных явлений.

Интерес представляет кинетика процессов, протекающих при термообработке без воздействия света (рис. 3, б). Сравнение с кинетическими кривыми облученных образцов показывает, что целый ряд полос (рис. 3, кривые 2, 3, 11—13), интенсивность которых значительно изменяется при облучении, при воздействии лишь небольшого нагрева на воздухе практически не меняется. Это относится, в частности, к полосам колебаний нитрильных, метильных и метиленовых групп, эфирных мостиков, транс-этиленовой и винильной групп. Интенсивность других полос, например полос гидроксильных, карбонильных и перекисных групп (рис. 3, кривые 1, 4—7, 14), меняется значительно медленнее и не так сильно, как при освещении. Лишь полоса 1675 см⁻¹ (рис. 3, кривая 8), которую трудно отнести достаточно однозначно, меняется одинаково как при облучении, так и без облучения, что позволяет отнести связанные с этим процессы к чисто термическому воздействию в присутствии воздуха. Это дает некоторое основание отнести полосу 1675 см⁻¹ к колебаниям сопряженной карбонильной группы и связать наблюденный процесс с окислением в бутадиеновых звеньях.

Выражаем благодарность А. Б. Пейзнеру за любезное предоставление образцов каучука СКН-40-1ГП.

Выводы

1. Показаны следующие превращения в каучуке СКН-40-1ГП, вызванные облучением ультрафиолетовой радиацией: окисление с образованием связанных или слабосвязанных групп ОН, ООН и СО; частичная циклизация полиакрилонитрила (ПАН) по внутримолекулярному и межмолекулярному механизму с образованием сопряженных и несопряженных азометиновых и иминных групп; сшивание молекул каучука через эфирные и сложноэфирные связи.

2. Упомянутые превращения происходят главным образом в течение первых 5 час. облучения, после чего наступает относительно малоизменяющееся состояние с медленным нарастанием количества перекисных и эфирных групп и медленным убыванием числа сложноэфирных групп.

3. При воздействии на каучук СКН-40-1ГП температуры (43°) в присутствии воздуха в темноте происходит небольшое окисление с увеличением числа карбонильных и гидроксильных групп; циклизация ПАН, сшивание молекул и образование сопряженных структур не наблюдаются; эти процессы являются специфическим результатом светового воздействия при данных температурах; кинетика изменения характеризуется значительно более медленным протеканием процессов.

Латвийский государственный
университет им. Петра Стучки

Поступила в редакцию
26 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Тихомиров, Нетканые клееные материалы, Изд-во «Легкая индустрия», 1967, стр. 96.
2. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Аntonovich, Ю. О. Аверко-Аntonovich, Химия и технология синтетического каучука, изд-во «Химия», 1970, стр. 432.
3. В. Л. Вакула, Э. Б. Орлов, Высокомолек. соед., А12, 2662, 1970.
4. Г. П. Фраткина, Э. И. Кирилова, Высокомолек. соед., А12, 2199, 1970.
5. C. V. Stephenson, B. C. Moses, W. S. Wicox, J. Polymer Sci., 55, 451, 1961.
6. C. V. Stephenson, J. C. Lacy, Jr. W. S. Wicox, J. Polymer Sci., 55, 477, 1961.
7. J. E. Field, D. E. Woodford, G. D. Gehman, J. Polymer Sci., 45, 51, 1955.
8. М. А. Салимов, А. Ф. Постовская, В. М. Постовский, А. С. Кузьминский, Вестник МГУ, 3, 259, 1957.
9. M. A. Golub, J. Polymer Sci., 25, 373, 1957.
10. M. A. Golub, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5093, 1960.
11. M. A. Golub, C. L. Stephen, J. Polymer Sci., C16, 765, 1967.
12. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Ж. физ. химии, 25, 863, 1951.
13. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
14. S. Havriliak, Polymer Preprints, 2, 253, 1965.

SPECTROSCOPIC STUDY OF LIGHT AGEING OF SYNTHETIC RUBBER SKN-40-1GP

V. Zh. Kronberg, Ya. A. Eidus, Yu. G. Borodkin

Summary

The light ageing of synthetic rubber SKN-40-1GP has been studied by IR-spectroscopy. The effect of temperature 43° on the rubber in the presence of air in the dark has been also studied. The chemical processes occurring in rubber due to light ageing and low-temperature exposure have been considered as well as the kinetics of these processes.
