

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1972

УДК 541.(64 + 15)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ЛАТЕКСЕ

З. Н. Тарасова, И. А. Элькина, В. Т. Козлов,
Т. И. Загуменная, М. Я. Каплунов

Вулканизация каучука в латексе под действием ионизирующих излучений дает возможность получения материала, обладающего рядом ценных технических свойств [1, 2]. Однако пленкообразование из вулканизованного латекса с высокой плотностью поперечных связей затруднено. Для обеспечения достаточно хорошего пленкообразования плотность сшивки каучука в глобулах латекса должна быть невысокой. Физико-механические свойства таких пленок уступают свойствам вулканизатов со сплошной сеткой, образованной химическими связями.

С целью получения сплошной в основном межглобулярной поперечной сшивки для обеспечения необходимых физико-механических свойств вулканизата представляло интерес осуществить вулканизацию каучука в две стадии: радиационным облучением латекса для придания вулканизату устойчивости к термоокислительному старению, и затем термической вулканизацией пленок из этого латекса.

В настоящей работе описаны результаты исследования такой двухстадийной радиационно-термической вулканизации полихлоропрена с целью получения вулканизатов, обладающих повышенной стабильностью к различным видам старения, а также хорошими прочностными и эластическими свойствами.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили хлоропреновые латексы двух типов, различающиеся между собой строением полимера: полупродукт производства наирита типа КРА (α-Л), содержащий малоразветвленный и модифицированный серой полимер, и опытный образец хлоропренового латекса (ПВМ) каучука наирита типа П, содержащий разветвленный полимер, молекулярный вес которого регулирован меркаптаном.

Облучение латексов и латексных пленок проводили на установке Co^{60} с мощностью дозы 0,7 $M\text{рад}/\text{час}$ в стеклянных ампулах в воздушной среде при комнатной температуре. Степень структурирования полимеров $1/M_c$ (M_c — молекулярный вес отрезка цепи между двумя поперечными связями) при облучении латекса определяли по величине равновесного набухания в бензole Q_∞ пленок, полученных методом ионного отложения.

Для исследования процессов образования свободных радикалов методом ЭПР проводили низкотемпературный (-196°) радиолиз образцов латексов, пленок и каучуков, загруженных в кварцевые ампулы, вакуумированные до 10^{-2} мм. Последующие измерения методом ЭПР облученных образцов проводили также при температуре жидкого азота. Концентрацию свободных радикалов определяли из отношения первых моментов кривых спектров ЭПР для образца и для стандарта. В качестве стандарта использовали монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Методики низкотемпературного радиолиза и измерений свободных радикалов с помощью радиоспектрометра РЭ-1301 не отличались от описанных ранее [3], за исключением мощности поглощенной дозы облучения, составляющей в данных опытах 4,5 $M\text{рад}/\text{час}$.

Радиационно-химические превращения эластомеров. Результаты исследования кинетики структурирования полихлоропрена при облучении его в латексах α -Л и ПВМ проведены на рис. 1. Скорость структурирования полихлоропрена зависит от химического строения макромолекул каучука и увеличивается в присутствии дисперсионной среды латекса. Данные по влиянию дисперсионной среды на процессы структурирования можно получить, изучая промежуточные превращения реакционных центров, в частности свободных радикалов.

При облучении ряда объектов, в том числе: каучука, выделенного из латекса, пленок, полученных методом ионного отложения, серума (или дисперсионной среды латекса), оставшегося после коагуляции латексов замораживанием, и непосредственно латексов α -Л и ПВМ дозой 10 Мрад при -196° , удалось стабилизовать образовавшиеся при этом свободные радикалы и записать их спектры.

В спектрах ЭПР серума латексов (рис. 2) был обнаружен сигнал с большим значением g -фактора, который характерен для кислородсодержащих продуктов радиолиза [4]. В случае воды этот сигнал, по-видимому, следует приписать радикалам гидроксила или перекисных групп. Такой же сигнал

Таблица 1

Концентрация свободных радикалов с и поперечных сшивок при облучении дозой 10 Мрад хлоропренового латекса

Наименование образца	$c \cdot 10^{-18}$ на 1 г каучука	$c \cdot 10^{-18}$ на 1 г воды	$1/Q_{\text{O}_2} \cdot 10^4$
Каучук-коагулюм α -Л	4,8	—	10,2
Пленки из латекса α -Л	4,78	—	9,1
Латекс α -Л	6,25	1,22	11,8
Дисперсионная среда (серум) латекса α -Л	1,169 *	0,63	—
Каучук-коагулюм ПВМ	7,49	—	17,3
Пленки из латекса ПВМ	7,16	—	14,5
Латекс ПВМ	11,1 *	1,15	18,5
Дисперсионная среда (серум) латекса ПВМ	1,93	0,58	—

* Концентрация свободных радикалов дана в расчете на сухое вещество дисперсионной среды латекса.

наблюдается и в спектрах ЭПР латексов дополнительно к сигналам от свободных радикалов каучука. В спектрах коагулюмов и пленок таких сигналов нет. Появление дополнительного сигнала в спектрах латекса, очевидно, свидетельствует о том, что при облучении латексов свободные радикалы образуются не только в каучуке, но и в дисперсионной среде латексов.

Как следует из табл. 1, количество свободных радикалов в коагулюме и в пленках почти одинаково. В латексах же образуется почти в полтора раза больше свободных радикалов, чем в коагулюме. В связи с тем, что спектры ЭПР латексов содержат два сигнала, относящиеся к каучуку и к воде, то при расчете концентрации свободных радикалов, приходящихся на водную часть спектра ЭПР латекса, оказалось, что она почти в два раза больше, чем в спектрах серума. Этот факт дает возможность предполагать, что при облучении латексов образование свободных радикалов протекает не только в каучуке и в воде, но и в водных растворах эмульгаторов [5]. При этом процессы образования радикалов протекают более интенсивно в присутствии каучука, чем без него.

Таким образом, приведенные данные показывают, что серум латекса, возможно, является эффективным сенсибилизатором процессов образования свободных радикалов в латексе под облучением.

Из табл. 1 видно, что при облучении латексов наблюдается и большая степень спшивания каучука по сравнению с облучением его в блоке, что является одной из особенностей радиолиза каучука в латексе [2]. Наблюдаемый в последнем случае эффект увеличения выходов спшивок и свободных радикалов не может быть одно-

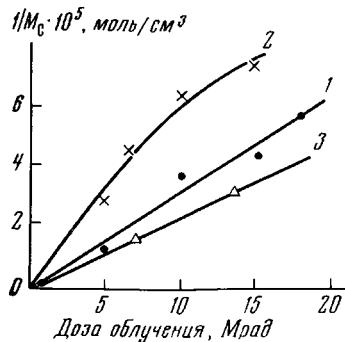


Рис. 1. Кинетика радиационного структурирования полихлоропрена в латексах α -Л (1), ПВМ (2) и в пленке из α -Л (3)

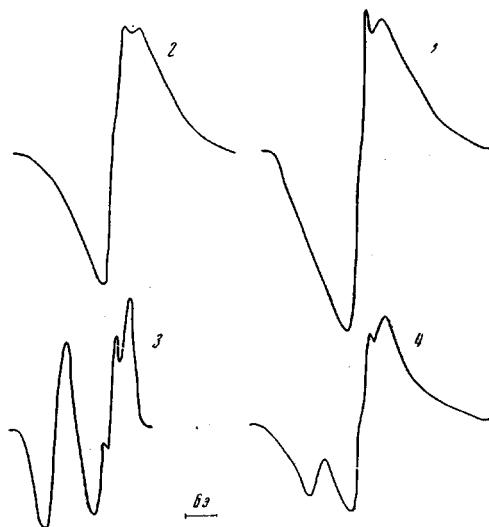


Рис. 2. Спектры ЭПР для каучука-коагулюма (1), пленки (2), серума (3) и латекса α -Л (4)

значно объясняет свободно-радикальным механизмом радиационного спшивания полихлоропренов в латексах. В частности, как следует из табл. 1, возникающих свободных радикалов не хватает для образования спшивок из расчета, что два радикала дают одну спшивку. Поэтому процессы структурирования, возможно, протекают по нескольким механизмам.

Атомы серы в макромолекулах каучука латекса α -Л являются эффективными акцепторами как энергии электронного возбуждения, так и заряженных частиц. Такое свойство серусодержащих соединений обусловлено пониженным значением у них потенциалов ионизации и возбуждения по сравнению с соответствующими углеводородами [6, 7]. Поэтому, с одной стороны, понижается радиационный выход свободных радикалов в каучуке, пленке, и в латексе α -Л по сравнению с образцами латекса ПВМ, с другой стороны, заметно снижается скорость спшивания каучуков (рис. 1).

Процессы деструкции макромолекулярных цепей полихлоропрена при облучении латекса α -Л протекают в значительно меньшей степени по сравнению с латексом ПВМ. Так, величина отношения констант скоростей деструкции и спшивания для полихлоропрена, облученного в латексе α -Л, значительно меньше (0,003), чем в латексе ПВМ (0,15). Возможно, что атомы серы в α -Л, акцептируя поглощенную энергию излучения, подавляют процессы деструкции.

Радиационно-термическая вулканизация полихлоропрена. Действие ионизирующих излучений было использовано для вулканизации каучука в латексе до образования редкой сетки, не препятствующей коалесценции глобул, с целью сообщить полихлоропрену устойчивость к термоокислительному старению при дальнейшей термической вулканизации пленок из вулканизованного латекса.

Воздействие облучения на хлоропреновый латекс интегральными дозами до 2 Мрад вызывает незначительные изменения коллоидно-химических свойств, аналогичные уже рассмотренным нами изменениям свойств для других синтетических латексов [2] (рис. 3). При облучении латекса α -Л дозами большими, чем 2 Мрад, в латексе постоянно накапливается

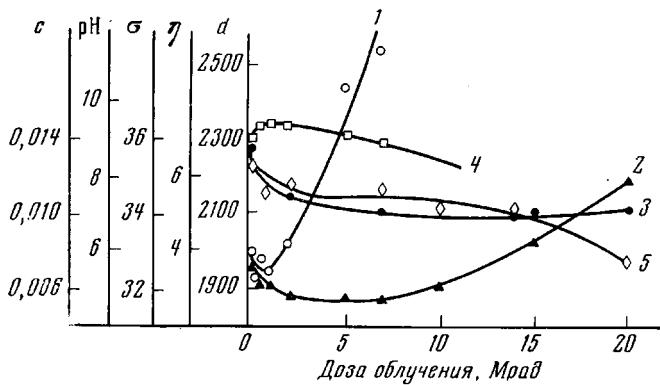


Рис. 3. Изменение диаметра частиц d , Å (1), вязкости η , спуазы (2), поверхностного натяжения σ , дин/см (3), pH (4) и порога коагуляции c , мг-экв/л (5) латекса α -Л от дозы облучения

хлористоводородная кислота за счет радиационного отщепления аллильного хлора в каучуке. В этом случае уменьшение pH, увеличение размера частиц и вязкости латекса, уменьшение поверхностного натяжения и порога коагуляции является результатом дестабилизации латекса хлористоводородной кислотой. При облучении хлоропреновых латексов дозами выше 20 Мрад наблюдается их желатинирование.

В связи с изложенным, при предварительной радиационной вулканизации полихлоропрена следует облучать латексы дозами не выше 20 Мрад. Некоторая дестабилизация латекса в этом случае облегчает получение пленок из этого латекса методом ионного отложения. Полученные таким образом пленки после высушивания подвергали термической вулканизации при 120°.

Предварительная радиационная вулканизация каучука в латексе увеличивает скорость последующей термовулканизации и степень спшивания полихлоропрена (рис. 4). Вулканизаты, полученные последовательным действием радиации и нагревания, обладают повышенными прочностными и эластическими свойствами (табл. 2).

Такое положительное действие предварительной радиационной вулканизации каучука, очевидно, объясняется подавлением процессов деструкции полихлоропрена при термовулканизации, а также разрушением полисульфидных связей, которые содержатся в каучуке α -Л (последнее показано методом, описанным в [8]).

При облучении латекса α -Л полисульфидные связи разрушаются в меньшей степени, возможно, они превращаются в связи с меньшей сульфидностью. По этой причине при последующей термовулканизации пленок из облученного латекса практически не наблюдается изменений этих свя-

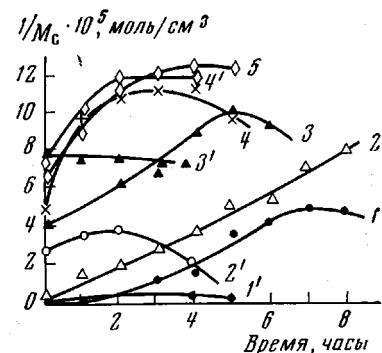


Рис. 4. Кинетика радиационно-термической вулканизации пленок из хлоропреновых латексов α -Л (1-5) и ПВМ (1'-5'), необлученных (1, 1'), облученных дозой 5 (2, 2'), 10 (3, 3'), 15 (4, 4') и 18 Мрад (5)

Таблица 2

**Влияние радиационной вулканизации хлоропренового латекса α -Л
на кинетику термовулканизации латексных пленок и свойства
вулканизаторов**

Доза облучения, Мрад	Время термической вулканизации, часы	Количество разрушенных полисульфидных связей, % к исходному	Сопротивление разрыву, кг/см ²	Константа скорости релаксации напряжения, мин ⁻¹
0	2	82,6	—	0,899
	4	80,4	35	0,642
	7	48,4	90	0,549
	8	—	65	
5	2	71,4	—	0,459
	4	55,3	90	0,459
	7	29,7	—	0,316
10	2	41,0	—	0,270
	4	33,7	100	0,257
	5	32,0	—	0,246
15	2	43,4	110	0,247
	4	48,4	110	—
	5	43,6	80	0,246
18	2	48,5	115	—
	4	31,2	120	0,240
	5	32,8	100	0,279

зей. Кроме того, предварительное введение связей —С—С— в каучук, обеспечивающих термоокислительную устойчивость каучука при термовулканизации, значительно понижает процессы деструкции макромолекул.

Пленки, вулканизованные последовательным действием ионизирующих излучений и нагревания, обладают повышенной стойкостью к термоокислительному старению (см. величины констант скоростей релаксации напряжения в пленках, рассчитанных по кривым релаксации при 130° в воздушной среде, табл. 2).

Выходы

1. Исследован радиолиз хлоропреновых латексов α -Л и наирита ПВМ. Показано, что дисперсионная среда латексов эффективно сенсибилизирует процессы образования свободных радикалов и спивок при радиолизе латексов.

2. Исследована радиационно-термическая вулканизация полихлоропрена. Показано, что предварительная радиационная вулканизация каучука в латексе способствует увеличению скорости и степени структурирования каучука в пленках, полученных из облученного латекса, и улучшает механические свойства вулканизаторов и устойчивость их к термоокислительному старению.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Д. М. Сандомирский, В. Л. Карпов, В. Г. Юркевич, Высокомолек. соед., 4, 1064, 1962.
- И. А. Элькина, Д. М. Сандомирский, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 32, 124, 1970.
- В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966; А9, 515, 1967; А11, 467, 1969.
- Ю. Н. Молин, Ю. Д. Цветков, Ж. физ. химии, 23, 1968, 1959.
- И. А. Элькина, Диссертация, 1970.

6. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962.
 7. В. И. Трофимов, М. И. Чхеидзе, А. Н. Беленький, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 7, 540, 1966.
 8. V. Saville, A. Watson, Rubber Chem. and Technol., 40, 100, 1967.
-

STUDY OF THE RADIATION-INDUCED CROSS-LINKING OF POLYCHLOROPRENE IN LATEX¹

Z. N. Tarasova, I. A. El'kina, V. T. Kozlov,
T. I. Zagumennaya, M. Ya. Kaplunov

Summary

The vulcanization of polychloroprene has been carried out by γ -irradiation of the chloroprene latex with subsequent heat-treatment of the films prepared from this latex. The preliminary irradiation of the latex increases the rate and degree of cross-linking of the rubber in heat-treated films and improves their mechanical properties and stability towards thermal-oxidative ageing.
