

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО- И ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ ЦИКЛОКАУЧУКА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*A. B. Олейник, Л. Н. Каракина*

Циклокаучуки (ЦК) обладают светочувствительностью, но одновременно они и термореактивны. Облучение и нагревание приводит к увеличению молекулярного веса ЦК и в конечном счете к потере растворимости. Вместе с тем ЦК применяются в полиграфии и микроэлектронике, поэтому сравнительное исследование механизмов превращений ЦК при облучении УФ-светом и при термообработке представляет как теоретический, так и практический интерес.

В литературе имеются данные о спшивании ЦК при облучении в присутствии азидов [1, 2], однако фотохимические процессы, протекающие в самом циклокаучуке, практически не изучены.

Исследованный в данной работе ЦК (производство ГИПИ-4, ВТУ-П-192-64) представляет собой циклизованный натуральный полизопреновый каучук (ПК) с остаточной неизненностью 42%. (Непредельность определяли титрованием раствором пербензойной кислоты [3].)  $M$  ЦК (15 000) определен методом статической осмометрии (толуол, 30°, мембрана ультрацеллафильтр, степень проницаемости 3). Наличие максимума поглощения раствора ЦК при 276  $\text{nm}$  свидетельствует о том, что ЦК содержит связанный фенол в количестве 1,5–2,0%, который использовался при циклизации.

Для выяснения механизмов процессов, протекающих при облучении и нагревании ЦК, снимали ИК-спектры пленок на спектрофотометре ИКС-14А. Для получения пленок толщиной 15–20  $\mu\text{m}$  раствор ЦК в толуоле наносили на крышку NaCl и сушили при 80–90° в течение 2 час. под вакуумом, что вполне достаточно для полного удаления растворителя. Облучение проводили под лампой СВД-120А на расстоянии 10 см.

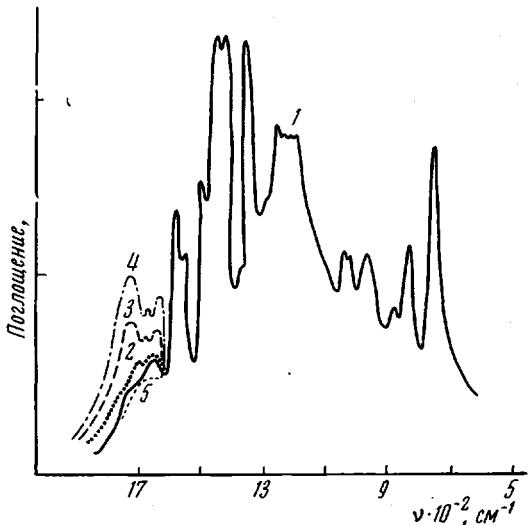
ИК-спектры пленок ЦК до и после облучения приведены на рисунке. Поглощение при 1460  $\text{cm}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ -группы. Эта полоса появляется в виде дублета, расщепление ее возникает в результате напряжения цикла в молекуле ЦК [4]. Полоса поглощения при 1370  $\text{cm}^{-1}$  соответствует симметричным деформационным колебаниям  $\text{CH}_3$ -групп, присоединенных к углероду циклогексанового кольца. Полосы 1610, 1600, 1510, 820 и 740  $\text{cm}^{-1}$  относятся в соответствии с литературными данными [3] к фенолу, присоединенному к ЦК в *o*- и *n*-положениях. Поглощение при 1660  $\text{cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  в циклогексеновом кольце [4].

Как видно из рисунка, при облучении пленки циклокаучука УФ-светом в течение 1, 2, 3 и 4 час. увеличивается интенсивность поглощения при 1660  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о протекании процессов деструкции, приводящих к появлению двойных связей в полимере, и структурных изменениях, в результате которых циклокаучук теряет свою растворимость в толуоле. Кроме того, появление пика 1710  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующего  $\text{C}=\text{O}$ -группе, указывает на то, что при облучении ЦК идут процессы его окисления.

Окисление ЦК может происходить как с поверхности пленки озоном, образующимся при работе ртутной лампы СВД-120А, так и в результате фотоокисления кислородом, находящимся в пленке. Для выяснения этого пленку ЦК облучали в атмосфере гелия. Появление полосы поглощения 1710  $\text{cm}^{-1}$  той же интенсивности при облучении в гелии свидетельствует о том, что в пленке в основном идет процесс фотоокисления по всему ее объему.

Термообработка пленки ЦК при температурах до ~130° в течение 2 час. не приводит к каким-либо изменениям в ИК-спектрах и растворимости ЦК. Начиная с ~150° нагревание пленки ЦК делает ее практичес-

ски нерастворимой в толуоле. Исчезновение поглощения при  $1660 \text{ см}^{-1}$  (рисунок) указывает на протекание процессов дальнейшей циклизации ЦК с образованием более сложных полициклических структур. При нагревании наряду с внутримолекулярной циклизацией протекают межмолекулярные процессы. Эти процессы могут протекать с участием фенола, орто- и пара-положения которого могут алкилироваться двумя молекулами



ИК-спектры пленок циклокаучука:

1 — исходная, 2 — после облучения в течение 1, 3 —  
2, 4 — 4 час., 5 — после нагревания в течение 2 час.  
при  $150^\circ$

цикlopолиизопренов [5]. Возможно также непосредственное образование поперечных связей С—С за счет участия в циклизации двойных связей соседних молекул.

В отличие от спшивания под действием УФ-света при термообработке нами не наблюдались процессы окисления в пленке ЦК.

Таким образом, термосшивание и фотосшивание ЦК идут по разным механизмам, хотя в обоих случаях в результате этих процессов пленка ЦК теряет свою растворимость.

Горьковский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
14 IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Эфрос, Т. А. Юрре, Высокомолек. соед., A12, 2211, 1970.
2. Т. А. Юрре, Л. С. Эфрос, Сб. Способы записи информации на бессеребряных носителях, вып. 2, Киев, 1970, стр. 45.
3. И. А. Туторский, В. В. Марков, Э. Г. Бойкачева, Б. А. Догадкин, Сб. Полимеры, Изд-во МГУ, 1965, стр. 44.
4. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971.
5. И. А. Туторский, В. В. Марков, О. И. Федюк, М. Б. Вицнудель, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 953, 1965.