Том (А) XX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 1
1978

УДК 541(64+15)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОРООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Козлов В. Т., Пашинин В. И., Евсеев А. Г., Ершов Б. Г., Тарасова З. Н.

Исследованы структурные радиационно-химические превращения порофоров 2,2-азо-*бис*-изобутиронитрила, азодикарбонамида, динитрозопентаметилентетрамина, бензолсульфогидразида (БСГ), а также силоксановых каучуков СКТ, СКТВ-1, СКТФВ в присутствии этих порофоров. Методом ЭПР показано, что порофоры существенно влияют на выход промежуточных реакционных парамагнитных центров (ПМЦ) и на процесс радиационного сшивания исследованных каучуков, однако влияние порофоров различно и определяется их строением. Показано, что выход ПМЦ в каучуках в присутствии порофоров в 5—10 раз ниже выхода сшивок, при этом выход возрастает с увеличением количества порофора. На основании полученных данных делается вывод о том, что большая часть сшивок образуется непосредственно в процессе радиолиза (при 77° К).

Результаты исследований в области радиационной вулканизации полиорганосилоксанов [1—3] позволили разработать эффективный технологический процесс изготовления резино-технических изделий из полисилоксановых эластомеров [4]. Дальнейшие исследования привели к разработке пористых полиорганосилоксановых резин, изготовленных методом радиационной вулканизации [5]. Исследования физико-химического аспекта радиолиза полиорганосилоксановых смесей, содержащих порообразующие соединения, необходимы не только для управления радиационной стадией процесса структурирования, но и с целью регулирования самого процесса порообразования — получения пор заданного типа. Характер последних определяется степенью радиационной вулканизации, т. е. конечными структурными превращениями — сшиванием и деструкцией, которые в свою очередь определяются процессами образования и взаимодействия промежуточных активных центров — радикалов, ионов и т. п.

В качестве объектов исследования использовали полидиметил-, полидиметилвинил-, полидиметилвинилфенилсилоксаны, в которые вводили различные пороформы: 2,2-азо-*бис*-изобутиронитрил (ЧХЗ-57), азодикарбонамид (ЧХЗ-21), динитрозопентаметилентетрамин (ЧХЗ-18), бензолсульфогидразид (БСГ). Эластомеры выбирали из очень широкого класса полиорганосилоксанов, выпускаемых в промышленном масштабе. Органические порофоры выбирали из основных классов химических соединений, выпускаемых в промышленном масштабе в СССР.

В качестве источников γ-излучения использовали установки Co^{60} с мощностью дозы 0,5—2,5 *Мрад/час*. Образование и идентификацию активных центров исследовали методом ЭПР. Радиолиз и измерение спектров ЭПР проводили при температуре жидкого азота по описанной ранее [6] методике. Выход сшивок определяли методом равновесного набухания и рассчитывали по уравнениям из работ [7, 8].

Методика очистки эластомеров состояла в экстрагировании измельченных образцов эластомеров горячим ацетоном в атмосфере азота в течение 16 час. при последующем двукратном переосаждении каучука метанолом из бензольного раствора.

Рис. 1. Спектры ЭПР исследованных порофоров в процессе низкотемпературного (77° К) радиолиза: *1* — ЧХЗ-21; *2* — ЧХЗ-18; *3* — БСГ; *4* — ЧХЗ-57; доза облучения 1 (*а*) и 10 *Мрад* (*б*)

Рис. 2. Спектры ЭПР каучуков СКТ, СКТВ-1 и СКТФВ и влияние на них добавок порофоров при низкотемпературном (77° К) радиолизе:

1 — СКТ или СКТВ-1; *2—4* — то же с добавками 5 вес. ч. одного из порофоров: ЧХЗ-21, ЧХЗ-18, ЧХЗ-57 (*2*); 10 (*3*) и 20 вес. ч. ЧХЗ-21 (*4*); *5* — СКТФВ; *6* — СКТФВ+5 вес. ч. ЧХЗ-18 или ЧХЗ-57. Доза облучения 1 (*а*), 5 (*б*) и 10 *Мрад* (*в*)

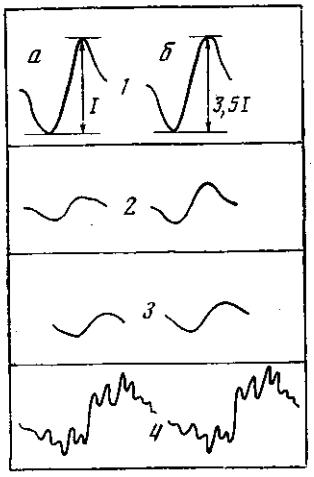


Рис. 1

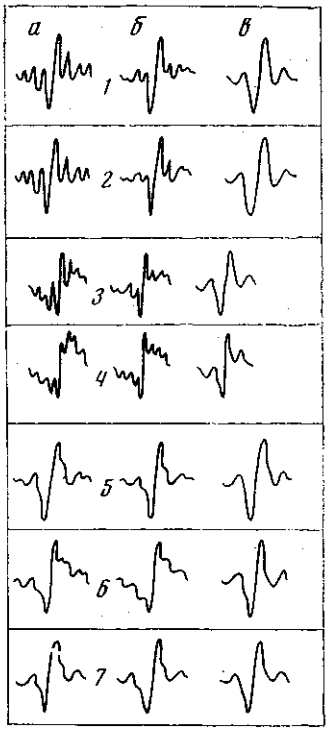
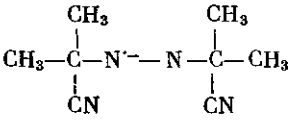


Рис. 2

Спектры ЭПР порофоров (рис. 1) с увеличением дозы облучения до 35 *Мрад* мало изменяются, возрастает лишь интенсивность сигнала.

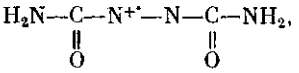
Спектры порофоров ЧХЗ-21, ЧХЗ-18, БСГ (рис. 1) представляют собой синглетные линии или линии со слаборазрешенной сверхтонкой структурой (СТС) с шириной ~70±1,0; 30±1,0 и 60±1,0 *э* соответственно; спектр ЭПР ЧХЗ-57 — квинтет с расщеплением 24±1 *э*, каждая компонента которого имеет триплетную СТС с расщеплением ~14±1 *э* и может быть обусловлен анион-радикалом типа



с квинтетной структурой спектра ЭПР с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 2 : 1, что видно из рис. 1 (спектр 4).

Дополнительное расщепление каждой из компонент, по-видимому, является следствием расщепления на атоме азота CN-группы.

Спектр ЭПР ЧХЗ-21 представляет собой широкую (~70 *э*) синглетную линию, характерную для парамагнитных центров (ПМЦ), в которых неспаренный электрон эффективно делокализован по молекуле. Из работ [9, 10] следует, что подобные структуры имеют низкий потенциал ионизации и способны легко отдавать электроны с образованием катион-радикалов типа



в которых неспаренный электрон делокализован по молекуле в результате π—σ-сопряжения.

Сопоставление радиационных выходов радикалов G_R и сшивок G_c в СКТВ-1 в присутствии порофоров
(радиолиз при 77° К)

Каучук / порофор	G	Концентрация порофора в смеси (вес. ч.)					
		0	1,5	5	10	15	20
СКТВ-1 / ЧХЗ-21	G_R	1,2 / 5,3	1,2	1,4	1,7	–	2,2
СКТВ-1 / ЧХЗ-57		1,2 / 2,5	1,1	1,0	0,8	0,7	–
СКТВ-1 / ЧХЗ-18		1,2 / 0,6	–	0,9	–	–	—
СКТВ-1 / БСГ		1,2 / 0,3	0,9	0,7	0,6	–	0,5
СКТВ-1 / ЧХЗ-21	G_c	6,3	6,3	6,3	6,2	–	6,1
СКТВ-1 / ЧХЗ-57		6,3	5,8	3,8	2,5	1,3	—
СКТВ-1 / ЧХЗ-18		6,3	–	3,8	–	–	–
СКТВ-1 / БСГ		6,3	4,8	1,6	1,1	–	0,9
СКТВ-1 / ЧХЗ-21	$G_R/2G_c$	0,1	0,1	0,11	0,14	–	0,18
СКТВ-1 / ЧХЗ-57		0,1	0,09	0,13	0,16	0,26	–
СКТВ-1 / ЧХЗ-18		0,1	–	0,12	–	–	–
СКТВ-1 / БСГ		0,1	0,09	0,22	0,27	–	0,28

В случае ЧХЗ-18 и БСГ, вероятно, свободные радикалы возникают в результате отщепления атомов водорода от групп CH_2 и NH соответственно.

В таблице приведены данные по радиационным выходам ПМЦ и сшивок при низкотемпературном радиолизе (77° К) порофоров. Наибольший выход парамагнитных центров, рассчитанных из начальных линейных участков кривых накопления ПМЦ, наблюдается при радиолизе порофоров ЧХЗ-21 и ЧХЗ-57 ($G_{ПМЦ}$=5,3 и 2,5).

Для порофоров ЧХЗ-18 и БСГ выход ПМЦ значительно ниже и составляет 0,6 и 0,3 соответственно.

Симметричная и циклическая структура с группами — NO в случае ЧХЗ-18 и наличие ароматической и SO_2-группы в случае БСГ позволяет предполагать заметную радиационную устойчивость этих соединений. Таким образом, существенно снижается выход различных продуктов радиолиза в полимерной системе, и в том числе — радиационный выход структурирования [11].

В случае соединений ЧХЗ-21 и ЧХЗ-57 предполагается способность преимущественного образования промежуточных реакционных центров — катион-радикала у первого и анион-радикала у второго соединения, которые, по-видимому, могут повлиять на выход конечного продукта радиолиза — структурирование полимерной системы при введении в нее таких соединений.

В системе СКТВ-1 и порофора ЧХЗ-21 наблюдается линейное увеличение выходов ПМЦ с ростом количества введенного порофора, т. е. наблюдается аддитивность выхода парамагнитных центров в полимерной системе, что указывает на отсутствие взаимодействия ПМЦ, образующихся в порофоре и каучуке при низкотемпературном радиолизе.

При введении в каучук СКТВ-1 порофора ЧХЗ-57, в котором величина $G_{ПМЦ}$ вдвое больше, чем в каучуке, наблюдается уменьшение выхода ПМЦ. Это может быть объяснено эффективным протеканием реакций взаимодействия ПМЦ каучука и порофора даже в условиях низкотемпературного радиолиза. По-видимому, предполагаемый анион-радикал в случае радиолиза ЧХЗ-57, являясь хорошей ловушкой для положительно заряженных дырок полимерной системы, снижает выход продуктов радиолиза, в том числе и сшивания.

Вид спектров ЭПР каучуков в присутствии порофоров (рис. 2) подтверждает это предположение о возможной нейтрализации анион-радикалов положительными дырками из полимерной системы, поскольку даже при значительных концентрациях (15 вес. ч.) порофора ЧХЗ-57 в смеси не наблюдается сигнала ЭПР, характерного для чистого порофора ЧХЗ-57 (рис. 1, 2) и приписанного нами анион-радикалу.

Такая интерпретация полученных результатов согласуется также с предположением о преимущественном образовании катион-радикалов при радиолизе ЧХЗ-21. В этом случае катион-радикалы ЧХЗ-21 не препятствуют ион-молекулярным реакциям в полимерной системе: захватывая термолизованные электроны, они даже способствуют более эффективному протеканию таких реакций непосредственно «под лучом», как это было рассмотрено ранее [12].

Спектры каучуков СКТВ-1, СКТ, СКТФВ с добавками порофоров ЧХЗ-18, ЧХЗ-21, СХЗ-57 и БСГ в количестве до 5 вес. ч. близки спектрам чистого каучука (рис. 2), за исключением смеси СКТФВ с 5 вес. ч. ЧХЗ-21, где наблюдается наложение синглета ЧХЗ-21 на спектр каучука, что также подтверждает аддитивность выхода ПМЦ в каучуке в присутствии ЧХЗ-21.

При введении в каучук СКТВ-1 порофора ЧХЗ-21 в количестве 10 вес. ч. вид спектра изменяется (рис. 2). При дозе облучения 1 *Мрад* наблюдается наложение синглета порофора ЧХЗ-21 на спектр чистого каучука. При дозах выше 20 *Мрад* спектры смесей каучук + порофор уже аналогичны спектрам чистых каучуков.

Из таблицы видно, что выход ПМЦ в каучуках в присутствии порофоров в 5—10 раз ниже выхода сшивок, причем доля предлагаемого вклада ПМЦ в процесс сшивания возрастает с увеличением количества порофора. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при радиолизе систем полисилоксан + порофор большая часть сшивок образуется непосредственно в процессе радиолиза, т. е. «под лучом». Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами количественных определений сшивок, образующихся в пострадиационных реакциях [13, 14]. В частности, в случае радиолиза полисилоксанов СКТВ и СКТ [14] «под лучом» возникает 75—90% сшивок. При этом одним из важнейших процессов, протекающих непосредственно при радиолизе, является, как указывалось в [11], ионно-молекулярная реакция перегруппировочных ионов [15] с образованием новых химических связей — сшивок.

При введении в каучук СКТВ-1 порофора ЧХЗ-57 в количестве 1,5—15 вес. ч. (таблица) наблюдается снижение выхода ПМЦ пропорционально содержанию порофора ЧХЗ-57. Выход сшивок также линейно уменьшается с увеличением содержания порофора ЧХЗ-57.

Эти данные подтверждают сделанное выше предположение о перераспределении энергии излучения между компонентами смеси в результате акцептирования положительно заряженных «дырок» полимерной системы анион-радикалами порофора ЧХЗ-57.

В связи с этим процессом, с одной стороны, происходит нейтрализация анион-радикалов порофора и уменьшение общего количества ПМЦ в системе с увеличением содержания порофора ЧХЗ-57 в каучуке (таблица); с другой — акцептирование положительных «дырок» из полимерной системы анион-радикалами порофора приводит к снижению выхода ион-молекулярных реакций сшивания, что выражается в уменьшении величин G_c с увеличением содержания порофора ЧХЗ-57.

Увеличение количества порофора ЧХЗ-21 в каучуке СКТВ-1 приводит к увеличению общего количества ПМЦ. Выход сшивок при этом практически не изменяется (6,3 без ЧХЗ-21; 6,1 с 20 вес. ч. ЧХЗ-21). В этом случае, как указывалось выше, образуются катион-радикалы, которые, очевидно, не препятствуют ион-молекулярным реакциям полимерной системы, что находит свое выражение в неизменности величин G_c с увеличением содержания порофора ЧХЗ-21. Существенным обстоятельством является отсутствие растворимости порофора ЧХЗ-21 в эластомерах, что обусловливает взаимодействие его с эластомером лишь по межфазной поверхности.

В результате проведенных экспериментов были установлены закономерности влияния исследованных порофоров на процессы образования и взаимодействия промежуточных реакционных центров (ПМЦ) и на процессы образования конечных продуктов радиолиза (сшивок).

Научно-исследовательский институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию 28 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ф. А. Галил-Оглы, А. М. Чебышева,* Каучук и резина, 1972, № 4, 24.
2. *A. Charlesby,* J. Polymer Sci., *17*, 349, 1955.
3. *И. Л. Поддубный, С. В. Аверьянов,* Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 306.
4. *В. Т. Козлов, Е. Н. Смагин, А. Г. Евсеев, А. Н. Пономарев, В. Н. Оськин, В. Л. Тольрозе,* Каучук и резина, 1970, № 12, 7.
5. *А. Г. Евсеев, В. И. Пашинин, З. Н. Тарасова,* Производство шин, РТИ и АТИ, 1973, № 10, 14.
6. *В. Т. Козлов, Н. Г. Кашевская,* Высокомолек. соед., *Б14*, 315, 1972.
7. *А. Г. Шварц,* Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
8. *А. С. Лыкин,* Кандидатская диссертация, Москва, НИИШП, 1966.
9. *Р. Ф. Хайрутдинов, К. Н. Замараев, Б. Н. Шелимов,* Химия высоких энергий, *4*, 378, 1970.
10. *Х. С. Багдасарьян, В. Н. Кондратьев,* Кинетика и катализ, *6*, 777, 1965.
11. *В. Т. Козлов, М. В. Гурьев, А. Г. Евсеев, Н. Г. Кашевская, П. И. Зубов,* Высокомолек. соед., *А12*, 592, 1970.
12. *В. Т. Козлов, В. И. Пашинин, Н. Г. Кашевская,* Химия высоких энергий, *7*, 85, 1973.
13. *Г. Ф. Новиков, В. Т. Козлов, Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич,* Химия высоких энергий, *4*, 337, 1970.
14. *Г. Ф. Новиков, В. Т. Козлов, Е. Л. Франкевич,* Химия высоких энергий, *7*, 51, 1973.
15. *М. В. Гурьев, Л. В. Сумин, С. А. Волков,* Химия высоких энергий, *1*, 40, 1967.