

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 9

УДК 541(64+15)

ИЗУЧЕНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ АНТИРАДОВ В БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОМ КАУЧУКЕ СКН-26 ДО БОЛЬШИХ ПОГЛОЩЕННЫХ ДОЗ

Пак Н. И., Дегтева Т. Г., Седов В. В.

Изучены структурные изменения, происходящие в каучуке СКН-26 в присутствии и в отсутствие антирадов (вторичных ароматических аминов) под действием излучения Co^{60} в вакууме при комнатной температуре до поглощенных доз 1000–1500 Мрад. Установлено, что при облучении развивается сопряженный процесс циклизации и сшивания полимерных цепей каучука с участием боковых винильных групп. Показано, что вторичные ароматические амины снижают расход нитрильных групп $-\text{C}\equiv\text{N}$, двойных связей в главных цепях $-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'-$ и тормозят расход двойных связей в боковых винильных группах каучука $-\text{CH}=\text{CH}_2$. В период торможения амины присоединяются к каучуку, причем одни из них (4-оксифенил- β -нафтиламин) – почти полностью, другие (фенил- β -нафтиламин) – только частично. Неполное присоединение фенил- β -нафтиламина к каучуку объясняется образованием из амина олигомерных продуктов. Наибольший эффект защиты каучука наблюдается в период присоединения антирада, который возрастает с ростом концентрации его в каучуке. В связанном состоянии эффективность защитного действия аминов значительно снижается.

Одним из путей защиты эластомеров от действия ионизирующей радиации является применение защитных добавок (антирадов). Этот путь весьма эффективен для резин из СКН-26 [1], так как растворимость в этом каучуке таких антирадов, как вторичные ароматические амины, довольно велика [2].

Известно [3, 4], что добавки электронодонорного и электроноакцепторного типа защищают каучуки от действия ионизирующей радиации в вакууме. Защитное действие такого рода добавок связано с закрытием полимерных «дырок» M^+ и выводом электронов из сферы радиационно-химических реакций в каучуке. При этом эффективность защитного действия добавок, обладающих электронодонорными и электроноакцепторными свойствами, зависит от строения их л-электронной системы, определяющей способность молекул добавок рассеивать энергию возбуждения. Однако указанный механизм защиты каучуков от действия ионизирующей радиации, а также концентрационная зависимость антирадов изучались ранее до поглощенных доз не более 100–200 Мрад. Между тем резиновые изделия могут работать под излучением до значительно больших поглощенных доз.

С целью установления радиационно-защитных свойств добавок в СКН-26 при больших поглощенных дозах (1000–1500 Мрад) в данной работе изучали структурные превращения, происходящие как с каучуком, так и с антирадами, принадлежащими к вторичным ароматическим аминам.

В работе использовали каучук СКН-26, не содержащий стабилизатор неозон Д. Очистку СКН-26 проводили двукратным переосаждением этанолом из 3%-ного раствора в хлороформе.

В качестве антирадов были использованы фенил- β -нафтиламин (неозон Д) и 4-оксифенил- β -нафтиламин (*n*-оксинаэозон), известные как антиоксиданты в резиновой промышленности [5], а также 2-(*n*-бензолсульфоноксифениламино)нафталин и 2-(*n*-толуолсульфоноксифениламино)нафталин. Защитные добавки очищали перекристаллизацией из этанола. Для приготовления пленок каучука 1%-ный раствор СКН-26 в хлороформе выливали на целлофановую подложку. После испарения растворителя получали пленки толщиной ~30 мкм, которые подвергали облучению и использовали для ИК-измерений. При сравнении эффективности действия антирадов защитные добавки вводили в раствор каучука в количестве 0,137 моль/л, что соответствует содержанию неозона Д в техническом СКН-26, равном 3 вес.%.

ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре UR-10 в диапазоне длии волны от 720 до 3600 см⁻¹. Спектры ЯМР высокого разрешения снимали на спектрометре Varian 60 IL при комнатной температуре в CCl₄, химические сдвиги измеряли относительно гексаметилдисилоксана.

Для сравнительной оценки степени спшивания каучука при облучении до больших поглощенных доз определяли величину $1/Q$, где Q – равновесное набухание облученных образцов в хлороформе.

Колориметрическое определение свободного амина в исходных и облученных образцах СКН-26, основанное на свойстве аминов образовывать с диазитированным парапнитроанилином окрашенный раствор, проводили с помощью фотоэлектрокаалориметра ФЭК-56. Извлечение аминов из образцов проводили методом горячей экстракции этиловым спиртом [6]. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре омегатронного типа ИПДО-2А.

В ИК-спектре облученного каучука было обнаружено [7] уменьшение оптической плотности полос поглощения, характерных для нитрильных групп $-\text{C}\equiv\text{N}$ (2235 см⁻¹), для двойных связей в главных цепях каучука $-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}-$ (970 см⁻¹) и двойных связей в боковых винильных группах $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (920 см⁻¹). С наибольшей скоростью в процессе облучения исчезает полоса поглощения 920 см⁻¹. Одновременно с этим возрастает интенсивность новой полосы 1660 см⁻¹, которую можно связать с образованием циклических структур (рис. 1). Увеличение интенсивности полос поглощения в области 1640–1670 см⁻¹ в спектрах облученных каучуков НК, СКД, *цис*-1,2ПБ [8, 9], а также в спектре циклополимера изопрена [10, 11] отнесено различными авторами к двойной связи в циклогексеновом кольце. Обнаружение в спектрах ЯМР каучука, облученного до поглощенных доз 50 и 100 Мрад, линий с химическим сдвигом $\delta=1,3$ м.д. также свидетельствует о протекании процесса циклизации полимерных цепей [12].

Тот факт, что интенсивность полос поглощения 920 и 1660 см⁻¹ изменяется симбатно, свидетельствует о том, что в образовании циклических структур принимают участие двойные связи в боковых винильных группах. Обращает на себя внимание одинаковый характер изменения относительной величины оптической плотности полосы 1660 см⁻¹ в ИК-спектре облученного в вакууме каучука СКН-26 (рис. 1) и его степени спшивания (рис. 2), что указывает на существование взаимосвязи между процессами циклизации и спшивания молекулярных цепей каучука.

Введение в каучук указанных выше антирадов уменьшает скорость расхода $-\text{C}\equiv\text{N}$ групп, двойных связей типа $-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}-$ в полимерных цепях и тормозит до поглощенных доз 100–200 Мрад расход двойных связей типа $-\text{CH}=\text{CH}_2$, а также значительно снижает скорость спшивания полимерных цепей (рис. 1, 2). При больших поглощенных дозах происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения 920 см⁻¹ и одновременно возрастает интенсивность полосы 1660 см⁻¹, при этом увеличивается скорость спшивания каучука. Эффективность действия антирадов возрастает в ряду: фенил- β -нафтиламин < 2-(*n*-бензолсульфоноксифениламино)нафталин < 2-(*n*-толуолсульфоноксифениламино)нафталин < 4-оксифенил- β -нафтиламин. Исходя из этого, представлялось целесообразным изучить влияние концентрации двух крайних представителей этого ряда – фенил- β -нафтиламина и 4-оксифенил- β -нафтиламина – на развитие процессов циклизации и спшивания каучука СКН-26 до больших поглощенных доз. Соответствующие данные, представленные на рис. 3, указывают, что с увеличением концентрации амина в каучуке повышается поглощенная

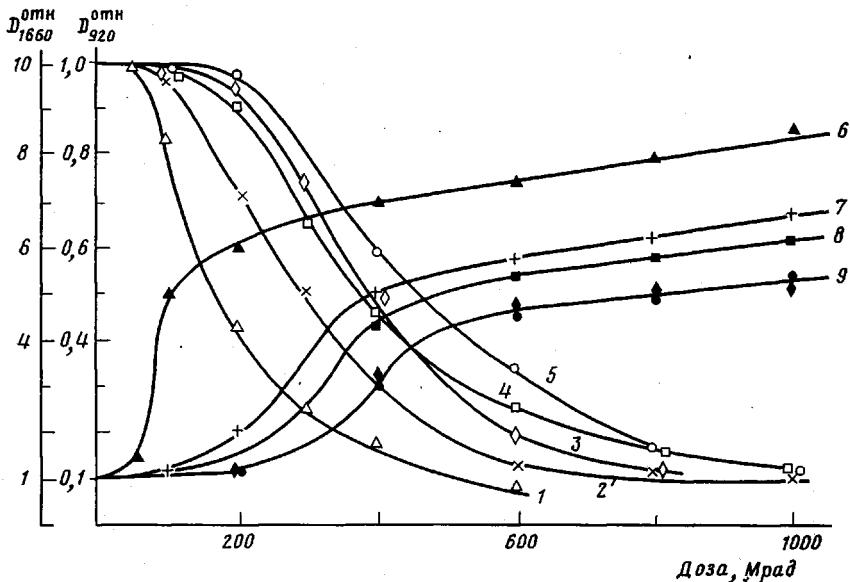


Рис. 1. Изменение оптической плотности полос поглощения $D_{920} \text{ см}^{-1}$ (обл. D_{920}/D_{1450} , исх. D_{920}/D_{1450}) и 1660 см^{-1} (обл. D_{1660}/D_{1450} , исх. D_{1660}/D_{1450}) (6–9) при облучении СКН-26, содержащего защитные добавки:
 1, 6 — без добавки; 2, 7 — фенил- β -нафтиламин; 3, 9 — 2-(*n*-толуолсульфоноксифениламина)нафталин; 4, 8 — 2-(*n*-бензолсульфоноксифениламина)нафталин; 5, 6 — 4-оксифенил- β -нафтиламин.
 Здесь и на рис. 3 $D_v^{\text{отн}} = D_v/D_{1450}$

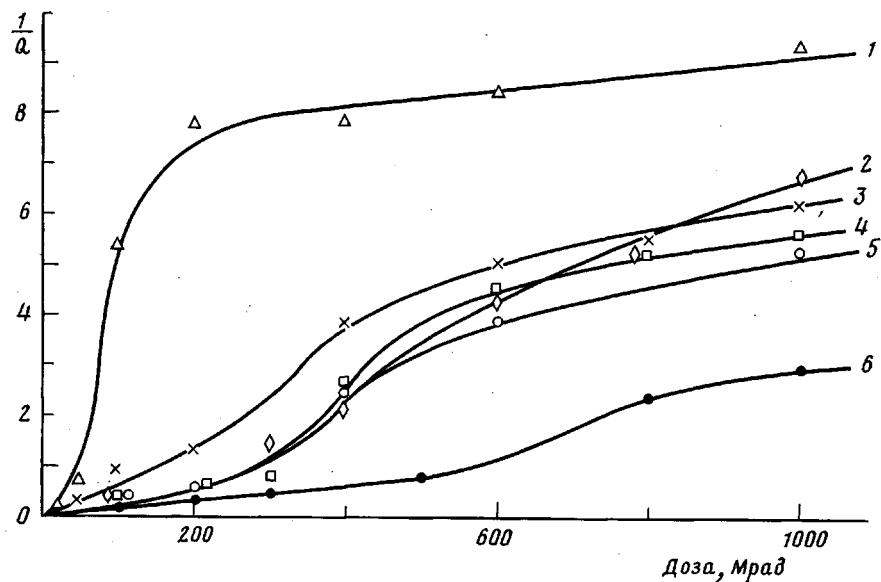


Рис. 2. Влияние защитных добавок на спшивание каучука СКН-26 при облучении в вакууме при комнатной температуре:
 1 — без добавки; 2 — 2-(*n*-толуолсульфоноксифениламина)нафталин; 3 — фенил- β -нафтиламин;
 4 — 2-(*n*-бензолсульфоноксифениламина)нафталин; 5 — 4-оксифенил- β -нафтиламин; 6 — 4-окси-
 фенил- β -нафталамин, 6 вес.%

доза, при которой начинают расходоваться двойные связи в боковых винильных группах. Так, при наличии в каучуке 3, 6 и 8 вес.% 4-оксифенил- β -нафтиламина исчезновение двойных связей типа $-\text{CH}=\text{CH}_2$, наблюдается с заметной скоростью при поглощенных дозах выше 200, 400 и 600 Mrad соответственно. В присутствии амина процесс циклизации на-

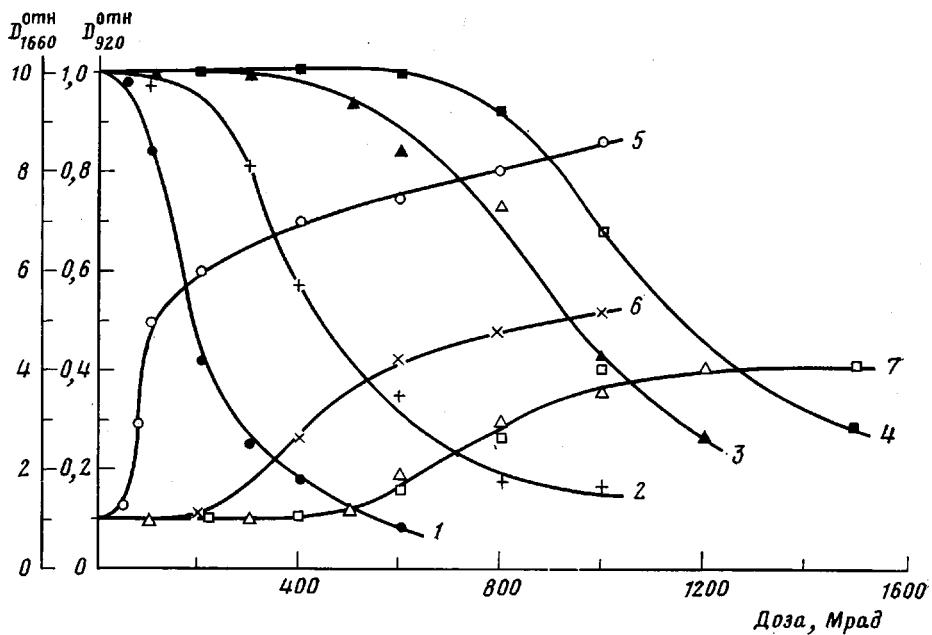


Рис. 3. Влияние концентрации 4-оксифенил-β-нафтиламина на изменение оптической плотности полос 920 (1-4) и 1660 см^{-1} (5-7) в каучуке СКН-26 при облучении в вакууме: 1, 5 — без добавки; 2, 6 — 3; 3, 7 — 6; 4, 7 — 8 вес. %

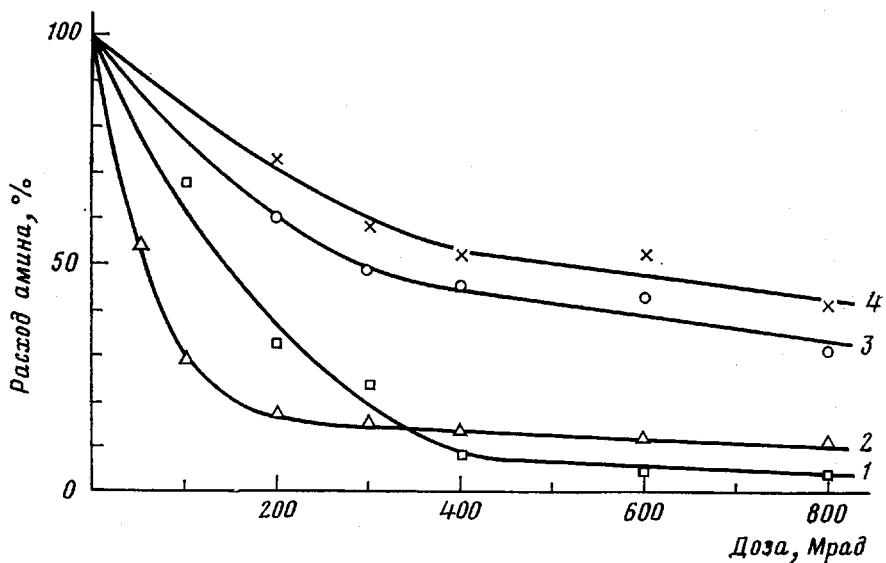


Рис. 4. Изменение содержания свободного амина в каучуке СКН-26 при облучении в вакууме при комнатной температуре:

1, 2 — 4-оксифенил-β-нафтиламина; 3, 4 — фенил-β-нафтиламина, исходная концентрация амина 6 (1, 4) и 3 вес. % (2, 3)

чинает развиваться при дозах выше 200 (3 вес. %) и 600 $Mrad$ (6, 8 вес. %). При одном и том же количестве израсходованных связей $-\text{CH}=\text{CH}_2$ степень циклизации в каучуке, содержащем амин, значительно меньше (табл. 1).

Методом колориметрии было установлено, что после облучения амины полностью не извлекаются из каучука. Количество экстрагированного амина зависит от поглощенной дозы, химической структуры и концентрации

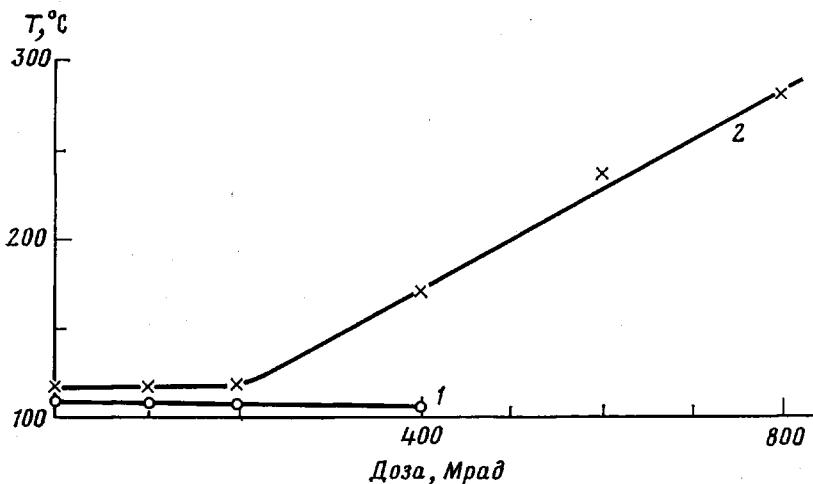


Рис. 5. Зависимость температуры максимального улетучивания аминов из каучука СКН-26 от поглощенной дозы: 1 – 4-оксифенил- β -нафтиламин; 2 – фенил- β -нафтиламин; исходная концентрация аминов 6 вес. %

его в каучуке (рис. 4). При одной и той же концентрации и поглощенной дозе 4-оксифенил- β -нафтиламин извлекается из СКН-26 в значительно меньшей степени, чем фенил- β -нафтиламин. Так, из облученных дозой 400 Mrad пленок каучука, содержащих соответственно 3 и 6 вес. % 4-оксифенил- β -нафтиламина, извлекается в среднем 10 % от его исходного содержания в каучуке, а фенил- β -нафтиламина — ~50 %.

Таблица 1

Влияние концентрации амина на образование циклических структур в каучуке СКН-26 при облучении в вакууме

Амин	Концентрация амина в каучуке, вес. %	Доза *, Mrad	Образование циклических структур, %
Без добавки	—	300	65
4-Оксифенил- β -нафтиламин	3	700	45
	6	1200	35
	8	1600	35
	3	430	52
Фенил- β -нафтиламин	6	650	50

* Доза поглощения, при которой расходуется 75 % двойных связей $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Возникает вопрос, присоединяется ли амин к каучуку при облучении? ИК-спектры экстрагированных необлученных пленок каучука показали отсутствие полос поглощения, характерных для исходных аминов *, что свидетельствует о полном удалении их из каучука. В ИК-спектрах облученных пленок каучука (200 Mrad), содержащих 4-оксифенил- β -нафтиламин в количестве 6 вес. %, была обнаружена до экстракции полоса поглощения 1520 cm^{-1} , а после экстракции — 1510 cm^{-1} (меньшей интен-

* В ИК-спектре исходного каучука СКН-26 при наличии в нем аминов обнаруживаются следующие полосы поглощения: 1505 и 3375 cm^{-1} (для фенил- β -нафтиламина) и 1520 , 3380 cm^{-1} (для 4-оксифенил- β -нафтиламина). Полосы поглощения 1505 и 1520 cm^{-1} характерны для валентных колебаний С–С-связей бензольных колец аминов, а полосы — 3375 и 3380 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям $-\text{NH}-\text{OH}$ -группами, образующими водородные связи с $-\text{C}\equiv\text{N}$ -группами каучука [13].

сивности, чем 1520 см^{-1}). При большей поглощенной дозе (400 Mrad) в спектре каучука до и после экстракции есть только полоса поглощения 1510 см^{-1} , интенсивность этой полосы после экстракции несколько уменьшается. В спектре облученного каучука (200 и 400 Mrad), содержащего фенил- β -нафтиламин, до экстракции обнаруживаются полосы поглощения 1505 и 3375 см^{-1} , а после экстракции — 1500 и 3380 см^{-1} (табл. 2). Нали-

Таблица 2

Изменение оптической плотности полос поглощения, характерных для аминов, при облучении каучука СКН-26 в вакууме

Доза поглощения, Mrad	Оптическая плотность полос поглощения D^* , см^{-1}			
	1505	1500	1520	1510
	фенил- β -нафтиламин	4-оксифенил- β -нафтиламин		
0	0,25 —	— —	0,675 —	— —
200	0,245 —	— 0,036	0,525 —	— 0,183
400	0,225 —	— 0,12	— —	0,378 0,343
600	— —	— —	— —	0,376 0,334

* Верхняя строка — до экстракции, нижняя — после экстракции.

чие в ИК-спектре облученных экстрагированных пленок каучука полос поглощения, характерных для аминов, а также смещение этих полос свидетельствует о присоединении антирадов к каучуку.

Для ответа на вопрос, почему 4-оксифенил- β -нафтиламин присоединяется почти полностью к каучуку, а фенил- β -нафтиламин только частично, был проведен термический масс-спектрометрический анализ облученных образцов каучука. Масс-спектры регистрировали изменение улетучивания фенил- β -нафтиламина с $m/e=218$ и 4-оксифенил- β -нафтиламина с $m/e=234$ от температуры нагревания исходных и облученных образцов каучука в вакууме (10^{-6} torr). На спектральных кривых для образцов каучука, облученных различными дозами, фиксировали температуру, при которой наблюдается максимальное улетучивание амина. Полученные при этом данные, представленные на рис. 5, показывают, что температура максимального улетучивания 4-оксифенил- β -нафтиламина из каучука не меняется с ростом поглощенной дозы до 400 Mrad . При больших поглощенных дозах улетучивания амина из каучука не наблюдается. Соответствующая температура для фенил- β -нафтиламина возрастает линейно с поглощенной дозой в интервале 200 – 800 Mrad . Это может указывать на образование олигомеров из молекул фенил- β -нафтиламина при облучении (преимущественно при дозах выше 200 Mrad). Образование олигомеров при термическом окислении вторичных ароматических аминов показано в работе [14].

Как следует из вышеприведенных данных по колориметрии и ИК-спектрометрии облученных образцов каучука до и после экстракции, $-\text{NH}$ -группы и фенильные кольца аминов не принимают участие в образовании олигомерных продуктов. Вероятно, укрупнение молекул фенил- β -нафтиламина происходит путем образования C–C-связей между нафтильными кольцами амина. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Загородский филиал научно-исследовательского института резиновой промышленности
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
8 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пак, Т. Г. Дегтева, Каучук и резина, 1975, № 8, 24.
2. Л. С. Фельдштейн, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1970, № 10, 16.
3. М. М. Зигмунт, З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, Т. Г. Дегтева, Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по прикладной радиационной химии, Черкассы, 1973, стр. 49.
4. С. И. Больщакова, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1977.
5. Л. Г. Ангерт, Справочник резинщика, «Химия», 1971, стр. 327.
6. И. М. Коренман, Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений, «Химия», 1975, стр. 34.
7. Н. И. Пак, Т. Г. Дегтева, Каучук и резина, 1975, № 12, 29.
8. З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 244.
9. З. Ф. Ильчева, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969.
10. И. Кесслер, М. Штолка, К. Мах, Химия и технология полимеров, 1964, № 2, 99.
11. И. А. Тугорский, Э. Г. Бойкачева, Г. С. Польсман, А. Н. Шабодаш, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 1394, 1965.
12. И. А. Тугорский, И. Я. Слоним, Э. Г. Бойкачева, О. А. Мочалова, Л. В. Соколова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А10, 592, 1968.
13. Л. С. Фельдштейн, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972.
14. А. А. Берлин, А. А. Иванов, И. И. Миротворцев, Г. К. Горячева, Высокомолек. соед., Б12, 563, 1970.

THE STUDY OF THE PROTECTIVE ABILITY OF ANTRADS IN A SKN-26 GRADE BUTADIENE-NITRILE RUBBER UP TO LARGE ABSORBED DOSES

Pack N. I., Degteva T. G., Sedov V. V.

Summary

Structural variations that take place in a SKN-26 grade rubber in the presence and absence of antirads (the secondary aromatic amines) under the action of Co^{60} radiation in vacuo at the room temperature have been studied up to absorbed doses of 1000–1500 Mrad. It has been found that under irradiation the joint process of cyclization and crosslinking of rubber polymeric chains with the participation of side vinyl groups is developed. It is shown that secondary aromatic amines decrease the consumption of $-\text{C}\equiv\text{N}$ nitrilic groups, double bonds in the main chains $-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}-$ and decelerate the consumption of double bonds in side binyl rubber groups $-\text{CH}=\text{CH}_2$. During the deceleration period, amins are chemically attached to rubber, ones of these, 4-oxyphenyl- β -naphthylamin doing it almost completely, another, phenyl- β -naphthylamin – only partially. The incomplete binding of phenyl- β -naphthylamine to rubber can be explained by the formation of oligomeric products from amine. The most effective rubber protection is observed in the period of antirad binding, which increases along with the increase of concentration in the rubber. In the boundel stste the efficiency of the protecion ability of amints is considerably decreased.
