

УДК 541(64+15)

**МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННОГО СШИВАНИЯ СКН-26
И ЗАЩИТЫ ЕГО С ПОМОЩЬЮ ДОБАВОК**

Дегтева Т. Г., Пак Н. И.

Показано, что механизм радиационного сшивания каучука СКН-26, не содержащего добавок, в вакууме при комнатной температуре складывается главным образом из процессов межмолекулярной циклизации с участием винильных, *транс*-виниленовых и нитрильных групп. Защита СКН-26 с помощью вторичных ароматических аминов осуществляется в две стадии. На первой наиболее эффективной стадии происходит миграция полимерной «дырки» к двойной связи, находящейся у α -углеродного атома нафтильного кольца амина. При этом π -связь раскрывается, один из ее электронов переходит к «дырке», в результате чего амин присоединяется к каучуку и приостанавливает процессы циклизации и сшивания СКН-26. На второй стадии защита сводится к рассеиванию энергии электронного возбуждения присоединившейся добавкой.

Известно, что под действием ионизирующего излучения бутадиен-нитрильный каучук СКН-26 интенсивно сшивается [1, 2]. Однако до настоящего времени механизм сшивания этого, как и других каучуков, оставался неясным.

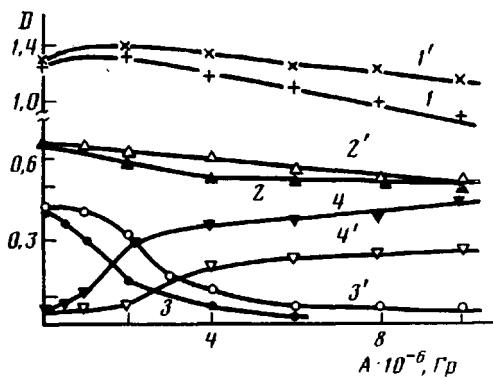
Несмотря на это, в литературе уделялось немало внимания изучению защитного действия антирадов в СКН-26 [3–5]. Механизм защитного действия вторичных ароматических аминов в СКН-26 был сформулирован на основе экспериментальных данных, полученных при облучении СКН-26 и СКД в вакууме при -196° [5]. Согласно этому механизму, защитное действие добавок электронодонорного типа обусловлено, с одной стороны, их способностью отдавать электрон стабилизированной в полимерной матрице «дырке» (M^+), а с другой — с различной способностью молекул добавок принимать и рассеивать энергию возбуждения благодаря строению их π -электронной системы. При этом, по спектрометрическим данным, при -196° до поглощенной дозы $200 \cdot 10^4$ Гр амины не расходятся. Исходя из этого механизма нельзя было объяснить следующие факты: возрастание радиационной стойкости каучука и резин с увеличением в них концентрации амина и снижение радиационно-защитных свойств аминов с увеличением поглощенной дозы излучения при комнатной температуре [6, 7].

Результаты изучения радиационно-химических изменений, происходящих при облучении СКН-26 в вакууме в широком интервале поглощенных доз при комнатной температуре в отсутствие и в присутствии аминов различной концентрации, свидетельствуют о более сложном механизме защиты каучука с помощью добавок [7, 8].

В настоящей работе на основе полученных нами ранее экспериментальных данных рассмотрен возможный механизм радиационного сшивания СКН-26 и механизм защитного действия вторичных ароматических аминов в этом каучуке¹.

Было установлено [7, 8], что при действии излучения на СКН-26, не содержащего защитных добавок, протекают процессы циклизации и сшивания полимерных цепей с участием двойных связей в главных цепях и боковых винильных группах, а также нитрильных групп. Об этом свидетельствует уменьшение оптической плотности полос поглощения в

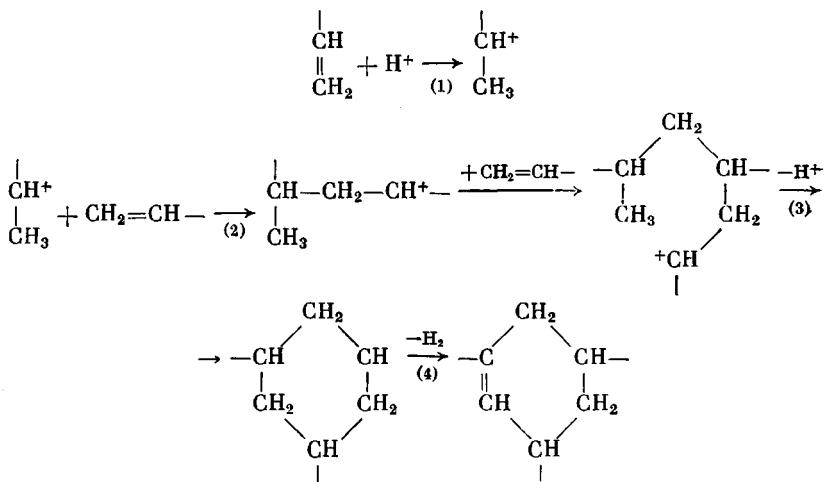
¹ Объекты и методы исследования описаны в работе [7].



Изменение оптической плотности D основных полос поглощения при облучении СКН-26 в зависимости от дозы A в отсутствие добавки (1-4) и в присутствии фенил- β -нафтиламина (1'-4'). Представленные данные относятся к полосам при 970 (1, 1'), 2235 (2, 2'), 920 (3, 3') и 1660 см⁻¹ (4, 4')

ИК-спектрах (970, 920 и 2235 см⁻¹), характерных для указанных групп, и появление полосы поглощения в области 1660 см⁻¹, относящейся к двойным связям в циклических структурах (рисунок).

Известно, что циклизация ненасыщенных эластомеров при действии химических агентов [9, 10] и ионизирующей радиации [11, 12] развивается с участием ионов карбония, возникающих в результате присоединения протона к двойным связям. Образование циклических структур в СКН-26 происходит, вероятно, следующим образом. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что наиболее чувствительны к действию излучения двойные связи боковых винильных групп. Поэтому первичный ион карбония образуется, вероятно, в результате присоединения протона к двойной связи боковой винильной группы (реакция 1). Образовавшийся таким образом ион карбония может поляризовывать двойные связи винильных групп других макромолекул каучука с раскрытием π -связей (реакция 2). Депротонизация с образованием циклических структур (реакция 3) и отщепление водорода с образованием двойной связи в цикле (реакция 4) завершают процесс межмолекулярной циклизации с участием двойных связей винильных групп СКН-26



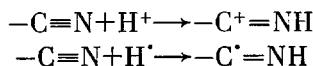
Доказательством протекания реакции циклизации служит появление полосы поглощения с максимумом при 1660 см⁻¹, характерной для двойных связей в циклических структурах [12, 13].

Если судить по уменьшению интенсивности полосы поглощения 920 см⁻¹ в ИК-спектре облученного СКН-26, то видно, что процесс циклизации с участием двойных связей боковых винильных групп в основном заканчивается при поглощенных дозах 250·10⁴ Гр. В этот период облуче-

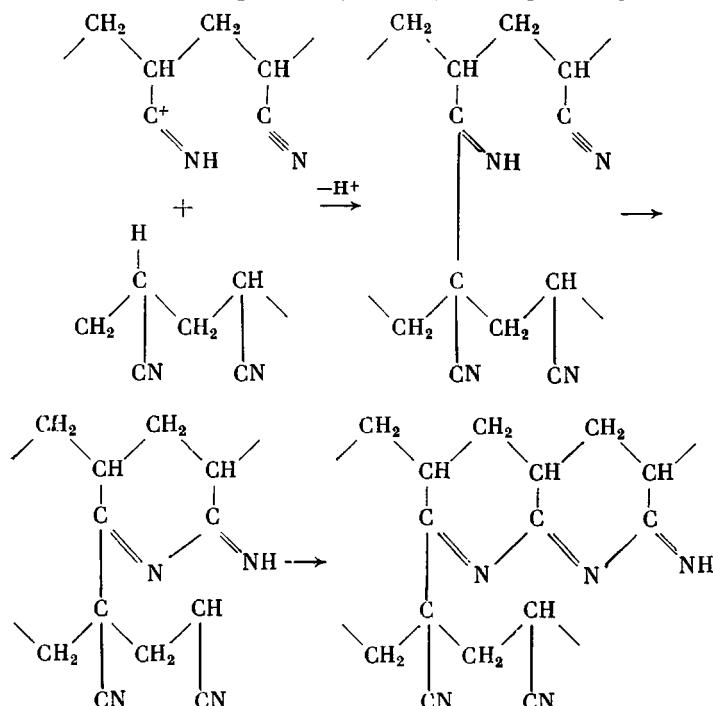
ния увеличивается незначительно интенсивность полосы 970 см^{-1} , что свидетельствует о *цис-транс*-изомеризации виниленовых двойных связей [14]. При больших поглощенных дозах (до 10^7 Гр) в ИК-спектре наблюдается непрерывное уменьшение этой полосы поглощения, свидетельствующее о снижении содержания в облученном каучуке *транс*-виниленовых двойных связей. Расходование этих связей может происходить в реакциях сшивания и внутримолекулярной циклизации полимерных цепей [14, 15].

Наряду с указанными радиационно-химическими изменениями при облучении каучука наблюдается заметное уменьшение полосы поглощения при 2235 см^{-1} , характерной для нитрильных групп. Облученные при комнатной температуре пленки СКН-26 приобретают слабо-желтую окраску, что может свидетельствовать об образовании сопряженных двойных

связей типа $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}- \end{array}$ [16, 17], для которых также характерно поглощение в области 1660 см^{-1} . Предполагается, что возникновение таких связей при облучении СКН-26 происходит в результате протекания процесса циклизации полимерных цепей с участием нитрильных групп. Эти группы каучука могут взаимодействовать как с H^+ , так и H^\cdot по реакции



В этом случае реакции сшивания могут идти с участием заряженных частиц и радикалов, а процесс циклизации протекает, вероятно, благодаря передаче атомов H от группы $=\text{NH}$ к близко расположенной группе $-\text{C}\equiv\text{N}$ этой же или соседней макромолекулы каучука [18, 19]



Об участии нитрильных групп в сшивании каучуков говорит тот факт, что с повышением содержания акрилонитрила в сополимере повышается скорость радиационного сшивания бутадиен-нитрильных каучуков при дозах выше $5 \cdot 10^5 \text{ Гр}$ [20]. Образование конденсированных колец может способствовать также и неоднородность структуры СКН, т. е. существование микрообластей, состоящих из акрилонитрильных звеньев [21].

При введении вторичных ароматических аминов в СКН-26, как показывают ИК-спектры, заметно снижается расход нитрильных групп, существенно уменьшается расход *транс*-виниленовых двойных связей, практи-

тически прекращается расход двойных связей в боковых винильных группах и образование циклических структур до определенных поглощенных доз излучения, зависящих от химической природы и концентрации антирада.

При проявлении защитного действия амины присоединяются к каучуку, причем одни из них (*n*-оксифенил- β -нафтиламин) практически полностью, другие (фенил- β -нафтиламин) — только частично. Наибольший эффект защиты СКН-26 наблюдается в период присоединения амина. Радиационно-химический выход сшивания в присутствии такого эффективного антирада, как *n*-оксифенил- β -нафтиламин в количестве 3 вес. ч., снижается в ~10 раз при поглощенной дозе 1·10⁶ Гр.

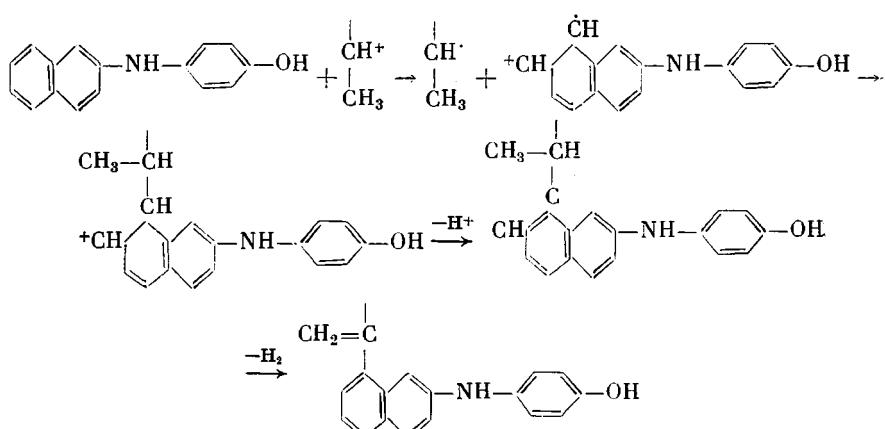
В ИК-спектрах экстрагированных в этиловом спирте облученных пленок СКН-26 сохраняются полосы поглощения, характерные для групп NH и $-\text{OH}$ в молекулах добавок, т. е. эти группы не участвуют в реакциях присоединения аминов к каучуку.

Известно, что в нафтильном кольце α -углеродные атомы отличаются особой активностью к электрофильным атакам и к тем типам присоединения, к которым способны диеновые углеводороды [22]. Поэтому предполагается, что молекулы вторичных ароматических аминов присоединяются к каучуку через углеродный атом в α -положении.

Исходя из того, что потенциал ионизации вторичных ароматических аминов ниже потенциала ионизации двойных связей каучука [12, 23], а двойные связи винильных групп наиболее чувствительны к излучению, предполагается, что полимерный карбониевый ион $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{CH}}^+$ мигрирует

к двойной связи нафтильного кольца и поляризует ее. В результате этого π -связь раскрывается, один из ее электронов переходит к карбониевому иону. При этом образуется радикал со свободной валентностью у бокового

подвеска цепи $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{CH}}$, а также радикал со свободной валентностью у углеродного атома нафтильного кольца в α -положении. Эти радикалы взаимодействуют между собой с образованием связи $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$ между нафтильным кольцом амина и каучуком



Протекание реакции депротонизации ведет к восстановлению двойной связи в нафтильном кольце молекул амина. Конечной стадией присоединения амина к СКН-26 является отщепление водорода от группы $\text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{CH}}$ с образованием двойной связи, сопряженной с соответствующей связью нафтильного кольца. Правомерность последней реакции под-

тврждается тем фактом, что число двойных связей в боковых винильных группах практически не меняется в период присоединения амина к каучуку. Кроме того, при облучении СКН-26 в вакууме амин в количестве 3–10 вес. ч. не оказывает влияния на радиационно-химический выход водорода, равный 0,37 [1].

В процессе присоединения амина к каучуку практически приостанавливается развитие реакций межмолекулярной и внутримолекулярной циклизации полимерных цепей и тем самым резко снижается скорость процесса спшивания, что указывает на участие в реакции радикалов [24]. Чем выше исходная концентрация амина в СКН-26 (до 8 вес. ч.), тем до больших поглощенных доз приостанавливается развитие этих процессов.

Выше указывалось, что при облучении каучука *n*-оксифенил- β -нафтиламина присоединяется полностью к каучуку, тогда как фенил- β -нафтиламина только частично. Методом масс-спектрометрии было установлено [7], что причиной неполного присоединения фенил- β -нафтиламина к каучуку является образование олигомерных продуктов из его молекул. Аналогичных продуктов из *n*-оксифенил- β -нафтиламина не образуется. Наличие OH-группы в фенильном кольце *n*-оксифенил- β -нафтиламина, очевидно, препятствует протеканию этой реакции. Отсюда следует, что укрупнение молекул фенил- β -нафтиламина при облучении каучука происходит путем взаимодействия их фенильных колец.

В связи с тем что эффективность защитного действия амина в широком интервале поглощенных доз неодинакова и зависит от того, происходит ли присоединение его молекул к полимерным цепям каучука или они находятся уже в связанном состоянии, можно говорить о двух механизмах защиты каучука с помощью добавок — о механизмах «внешней» и «внутренней» защиты. Механизм внешней защиты каучука от действия ионизирующего излучения в вакууме с помощью добавок сводится главным образом к выводу положительно заряженных ионов из сферы радиационно-химических реакций, ведущих к интенсивному развитию процессов циклизации и спшивания полимерных цепей. Защитное действие амина осуществляется путем миграции карбониевого иона (полимерной «дырки») к защитной добавке. Одна из π -связей у α -углеродного атома нафтильного кольца молекулы амина раскрывается. Переход одного из электронов к полимерной «дырке» сопровождается образованием соответствующего радикала и иона карбония в нафтильном кольце. Этот процесс после рекомбинации радикалов заканчивается присоединением амина к каучуку с восстановлением двойной связи как в нафтильном кольце, так и в каучуке.

Методом ИК-спектроскопии и золь-гель-анализа было показано, что в связанном состоянии амин проявляет значительно меньшее защитное действие [7]. В этот период облучения развивается процесс циклизации и спшивания полимерных цепей каучука, но с меньшими скоростями по сравнению с каучуком, не содержащим защитной добавки. Предполагается, что в связанном состоянии действует известный механизм внутренней защиты, который сводится к переносу энергии возбуждения от полимерных цепей каучука к присоединившейся добавке, способной рассеивать эту энергию благодаря строению ее π -электронной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дегтева Т. Г. // Достижения науки и технологии в области резины/Под ред. Зуева Ю. С. М., 1969. С. 134.
2. Дегтева Т. Г., Тихонова С. В., Кузьминский А. С. // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 3. С. 259.
3. Большая С. И., Дегтева Т. Г., Кузьминский А. С. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 3. С. 236.
4. Ильичева З. Ф., Зигмунт М. М., Дегтева Т. Г., Словохотова А. А. // Химия высоких энергий. 1972. Т. 6. № 6. С. 556.
5. Зигмунт М. М., Ильичева З. Ф., Шапиро Б. И., Дегтева Т. Г., Словохотова Н. А. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 5. С. 416; № 6. С. 498.
6. Пак Н. И., Дегтева Т. Г. // Каучук и резина. 1975. № 8. С. 24.

7. Пак Н. И., Дегтева Т. Г., Седов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2099.
8. Пак Н. И., Дегтева Т. Г. // Каучук и резина. 1975. № 12. С. 29.
9. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А. Химия эластомеров. 2-е изд. перераб. и доп. М., 1981. С. 186.
10. Сканлан Д. Ж. // Химические реакции полимеров. Т. 1./Под ред. Феттеса Е. М. М., 1967. С. 117.
11. Raven A., Heusinger H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. С. 2255.
12. Ильичева З. Ф. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969. 22 с.
13. Кесслер И., Штолька М., Max K. Химия и технология полимеров. № 2. 1964. С. 99.
14. Ильичева З. Ф., Соловьотова Н. А., Васильев Л. А., Каргин В. А. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 244.
15. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М., 1972. С. 162.
16. Подалинский А. В., Поддубный И. Я. // Каучук и резина. 1973. № 2. С. 2.
17. Захаров Н. Д., Кузнецова В. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 331.
18. Захаров Н. Д. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 8. С. 1190.
19. Захаров Н. Д., Рябова А. Н., Водомерова О. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 445.
20. Baum R. G., Glantz J. A. // J. Polymer. Sci. 1957. V. 26. № 114. Р. 397.
21. Соколова Л. В., Чеснокова О. Н. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Пути повышения эффективности использования эластомерных материалов в производстве шин и РТИ». Ярославль, 1982. С. 185.
22. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. Т. 2. М., 1972. С. 210.
23. Боровкова В. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1972. 20 с.
24. Больщакова С. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1977.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
3.II.1986

MECHANISM OF RADIATION-INDUCED CROSSLINKING OF SKN-26 AND ITS PROTECTING WITH THE AID OF ADDITIVES

Degteva T. G., Pak N. I.

Summary

The mechanism of radiation-induced crosslinking of SKN-26 rubber without additives in vacuum at room temperature is shown to include the intermolecular cyclization with participation of vinyl, *trans*-vinylene and nitrile groups. Protecting of SKN-26 using secondary aromatic amines is performed in two stages. On the first most effective stage the migration of the polymer «hole» to the double bond disposed at the α -carbon atom of the amine naphthyl ring proceeds. The π -bond is opened and one of its electrons transits to the «hole». As a result amine is added to rubber, while cyclization and crosslinking of SKN-26 are stopped. The second stage of protecting consists in scattering of the energy of electronic excitement of an additive.