

УДК 541.15

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. И. БОЛЬШАКОВА, Т. Г. ДЕГТЕВА, А. С. КУЗМИНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ КАУЧУКОВ НА СКОРОСТЬ РАДИАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 V 1971)

Характерной особенностью процесса радиационного сшивания полимеров и, в частности, каучуков является аномальная зависимость эффективности процесса от температуры, при которой производится облучение. Температурная зависимость сшивания в полимерах, представленная в полулогарифмических координатах, в интервале температур от -196° до $+250^\circ$ С описывается двумя прямыми линиями, пересекающимися в точках стеклования полимеров (T_g). Процесс низкотемпературного сшивания полимеров (при температуре ниже $T_{ст}$) протекает с малой энергией активации ($E_{акт}$), а в диапазоне температур выше $T_{ст}$ значительно увеличивается $E_{акт}$ этого процесса.

Малая величина энергетического барьера процесса образования химических связей в каучуках при низкотемпературном радиоллизе может быть следствием следующих реакций.

1) Реакций с участием возбужденных частиц, возможных при низких значениях активационного множителя $e^{-E/RT}$. В частности, для объяснения слабой температурной зависимости химических реакций полимеров при низких температурах привлекались представления об участии в реакциях «горячих» (обладающих неравновесной кинетической энергией) атомов водорода. Авторы (^{3, 5}) предположили, что образование химических связей между молекулами при низких температурах обусловлено взаимодействием с «горячими» атомами H, а увеличение $E_{акт}$ при температуре выше $T_{ст}$ происходит вследствие участия в процессе наряду с «горячими» и термализованных атомов H, реакции которых подчиняются обычным закономерностям.

2) Ионно-молекулярных реакций, отличительным признаком которых, как известно, является низкий температурный коэффициент.

Очевидно, что увеличение компактности упаковки молекул каучука и величины сил межмолекулярного взаимодействия при изменении физических свойств матрицы (в результате изменения агрегатного состояния) затруднит распад молекул на крупные фрагменты (эффект клетки Фраунка — Рабиновича), а также будет препятствовать взаимоориентации и конформационным переходам макромолекул. Понижение температуры может также способствовать стабилизации образующихся при облучении ионов и тем самым повысить эффективность химических превращений с их участием.

Типичная температурная зависимость радиационного выхода сшивков получена нами для сополимера бутадиена с акрилонитрилом. Энергия активации процесса сшивания в области температур ниже $T_{ст}$ составила $0,09 \pm 0,02$ ккал/моль, а при переходе в высокоэластическое состояние $E_{акт}$ увеличилась до $0,95 \pm 0,2$ ккал/моль. Константы скорости сшивания для областей температур ниже и выше $T_{ст}$ соответственно

$$k_1 = 7,6 \cdot 10^{-8} \exp[-90/kT]; \quad k_2 = 5 \cdot 10^{-5} \exp(-950/kT).$$

Было отмечено влияние кислородсодержащих групп ⁽⁶⁾, накапливающихся в каучуках в процессе полимеризации и хранения, на химические изменения каучуков при проведении облучения в вакууме при комнатной температуре. После предварительного термического разложения перекисных групп радиационный выход сшивок значительно снижался. При облучении каучуков, содержащих добавку фенол-β-нафтиламина (ФНА), защищающего каучуки от радиационного воздействия, наблюдали умень-

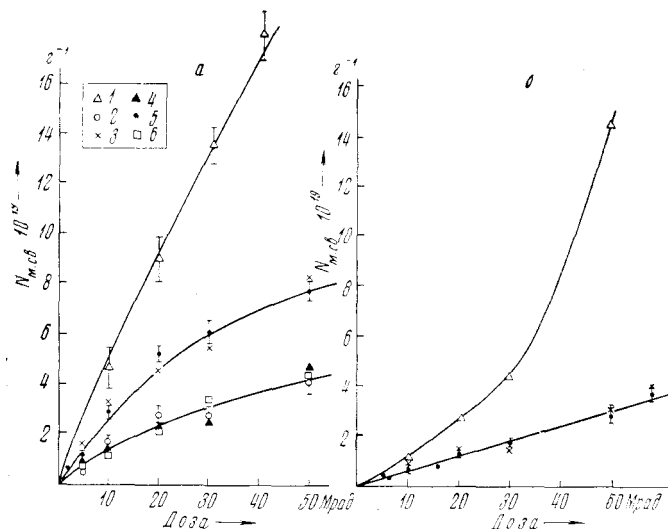


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации межмолекулярных связей при облучении сополимера бутадиена с акрилонитрилом (а) и цис-полибутадиена (б). 1 — каучук, облученный при 25° С, 2 — то же, в присутствии 1 вес. % ФНА, 3 — каучук после прогрева, облученный при 25°, 4 — то же, в присутствии 1 вес. % ФНА, 5 — каучук, облученный при -196° С, 6 — то же, в присутствии 1 вес. % ФНА

шение концентрации добавки в процессе радиолитического разложения в количестве, соизмеримом с концентрацией перекисных групп, происходящее, по-видимому, в результате химического взаимодействия молекул добавки с перекисными группами каучука (или продуктами распада этих групп). После термического разложения перекисей расхода амина в процессе радиолитического разложения не наблюдали.

Аналогичное исследование выполнено при облучении цис-полибутадиена (цис-ПБ) и сополимера бутадиена с акрилонитрилом (ПБАН) при температуре жидкого азота *. Предварительный прогрев в условиях, указанных в ⁽⁶⁾, как каучука без добавки, так и содержащего 1 вес. % ФНА, не изменил результатов золь — гель анализа. При этом в исходном каучуке, и в каучуке, подвергнутом термической обработке перед облучением, концентрация амина в процессе облучения оставалась постоянной.

Обнаружено, что радиационное образование межмолекулярных связей в каучуке, не имеющем перекисных групп, практически не зависит от температуры (агрегатного состояния) при облучении. Так, кинетическая зависимость радиационного образования межмолекулярных связей в предварительно прогретых каучуках, облученных при комнатной температуре, подобна указанной зависимости для каучуков, облученных при

* Концентрацию межмолекулярных связей оценили по видоизмененному уравнению Флори — Рэнера ⁽⁷⁾ с учетом растворимой фракции, в отличие от ⁽⁶⁾, где концентрацию определяли в геле.

—196° (рис. 1). Отсутствие зависимости от температуры облучения характерно и для каучуков, содержащих добавку ФНА, независимо от присутствия перекисных групп в каучуке (рис. 1а). Таким образом, наличие дефектов структуры, каковыми являются перекисные группы, влияет на характер радиолитических превращений каучука, что и проявляется в наблюдавшейся ранее аномальной зависимости скорости сшивания от температуры облучения. Распад перекисей, сопровождающийся образованием дополнительного количества химически активных центров, сенсibiliзирует сшивание каучуков при комнатной температуре. При низкой температуре процесс, видимо, затруднен вследствие эффекта клетки.

Характерным является тот факт, что добавки, обладающие электронодонорными свойствами (ФНА), подавляют влияние агрегатного состояния на радиационное сшивание каучуков, независимо от содержания в каучуке кислородных групп (с положительным сродством к электрону). Очевидно, в этом случае имеет место непосредственное химическое взаимодействие перекисных групп и добавки, препятствующее развитию автокаталитических процессов с участием этих групп при температуре выше $T_{ст}$. Однако есть существенное различие в поведении системы каучук — добавка в зависимости от температуры облучения. Так, радиолитическое сшивание каучука, содержащего перекисные группы, при комнатной температуре сопровождается расходом добавки (⁶), а при низкотемпературном радиолитическом сшивании исходная концентрация амина остается неизменной.

Отсюда следует, что в условиях действия ионизирующего излучения при отсутствии дефектов структуры (в изученных случаях — кислородсодержащих групп) или при подавлении их влияния введением донорных добавок образование межмолекулярных связей в исследованных каучуках не зависит от агрегатного состояния, в котором находится каучук при облучении, и протекает без заметной энергии активации в широком диапазоне температур.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Москва

Поступило
23 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Black, *Nature*, 178, 305 (1956). ² A. Charlesby, W. H. Devison, *Chem. and Ind.*, 1957, 232. ³ Ин Шэн Као, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, *ДАН*, 122, 254 (1957). ⁴ A. S. Kuzminsky, T. S. Nikitina et al., *Proc. II Intern. Conf. Peaceful uses atomic Energy*, 29, 2958. ⁵ A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymer System*, N. Y.—London, 1962. ⁶ С. И. Большакова, Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, *Хим. высоких энергий*, 3, 236 (1969). ⁷ Сборн. Химические реакции полимеров, под редакцией Е. Феттеса, 2, М., 1967.