

М. А. САЛИМОВ, Е. В. ЖУРАВСКАЯ, А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

## ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ НАТРИЙ-БУТАДИЕНОVOГО КАУЧУКА ПРИ ДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Действие ионизирующих излучений на высокополимеры сопровождается существенными изменениями в структуре последних. Одним из наиболее чувствительных методов обнаружения таких изменений является инфракрасная спектроскопия. Исследование инфракрасных спектров поглощения облученных полимеров наряду с другими физическими и физико-механическими методами дает возможность составить наиболее полное представление о механизме протекающих в них процессов [1—5].

В настоящей работе изучены изменения, наблюдающиеся в инфракрасных спектрах поглощения пленок натрий-бутадиенового каучука, подвергнутого действию рентгеновского излучения мощностью дозы порядка  $50 \cdot 10^6$  рентген/час; эффективная длина волны использованного излучения составляла 1Å. Объектом исследования служил очищенный натрий-бутадиеновый каучук, содержащий 2% антиоксиданта — фенил-β-нафтиламина (неозона Д), и тот же каучук без антиоксиданта. Образцы готовились в виде пленок толщиной  $30 \pm 2$  м. Во избежание ошибок (из-за различной толщины пленок) спектры в каждой серии опытов снимались на одной и той же пленке. Воспроизводимость между параллельными опытами была удовлетворительной, расхождение не превышало 3%.

Облучение образцов проводилось как на воздухе, так и в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода. В промежутках между облучением и снятием спектров образцы хранились в вакууме. При облучении в атмосфере азота образцы помещались в разъемную стеклянную ячейку, передней стенкой которой служила стеклянная мембрана, толщиной 100 м (для обеспечения минимального поглощения рентгеновского излучения в стекле). Поскольку снятие спектра производится на воздухе, возникает возможность адсорбции кислорода на поверхности пленки, поэтому даже при облучении в атмосфере азота не удалось полностью избавиться от присутствия следов кислорода.

В дальнейшем условия облучения в атмосфере азота следует считать условиями работы в присутствии малых количеств кислорода.

Спектры снимались на двухлучевом саморегистрирующем спектрографе ИКС-2 в интервале 3800—650  $\text{см}^{-1}$ .

Инфракрасные спектры исследованных образцов каучука, снятые при различных дозах облучения в атмосфере азота и на воздухе, представлены на рис. 1—4.

Анализ полученных данных показывает, что при действии излучения в спектрах образцов наблюдаются следующие изменения:

1) Снижение интенсивности поглощения полос двойных связей различных конфигураций: двойная связь в боковой цепи (положение 1, 2; полосы поглощения при 910, 992, 1430, 1828  $\text{см}^{-1}$ ), двойная связь в главной цепи (положение 1, 4; *транс*-конфигурация — полоса поглощения — при 964  $\text{см}^{-1}$ ; *цис*-конфигурация — полоса поглощения при 680  $\text{см}^{-1}$ ), одновременно наблюдается снижение интенсивности поглощения полосы, соответствующей валентным колебаниям двойных связей при 1640  $\text{см}^{-1}$ , и полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям С—Н связей, находящихся у двойных связей (2979, 3019 и 3080  $\text{см}^{-1}$ ).

Отнесение частот колебаний исследованных связей было произведено в соответствии с литературными данными [6—12].

2) Увеличение общего поглощения в области 1400—700  $\text{см}^{-1}$  обусловлено, по-видимому, ростом разветвленности молекул полимера [1, 11]. Появление полосы поглощения при 1374  $\text{см}^{-1}$  связано с увеличением общего числа метильных групп [8, 9]. Аналогичные результаты получены при исследовании облученного полиэтилена [1].

3) Появление характеристических полос поглощения различных кислородсодержащих групп [8, 13, 14]: а) с самого начала облучения в спектре образца, не содержащего антиоксиданта, появляется интенсивная полоса поглощения в области 3400  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентному колебанию связи О—Н. По мере роста дозы облучения интенсивность этой полосы возрастает и максимум поглощения сдвигается к 3450  $\text{см}^{-1}$ . В случае исследования полимера, содержащего антиоксидант, появление этой полосы наблюдается при более высоких дозах облучения; б) одновременно в спектре всех исследованных образцов наблюдается появление полосы поглощения при 1710  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о накоплении карбонильных групп, могущих принадлежать кислотам, сложным эфирам, альдегидам и кетонам. Наблюдается общее увеличение поглощения в области 1400—1000  $\text{см}^{-1}$ , на фоне которого отчетливо видны полосы поглощения, принадлежащие к сложным (1270  $\text{см}^{-1}$ ) и простым (1175  $\text{см}^{-1}$ ) эфирам; в) в области 2700  $\text{см}^{-1}$  появляется полоса поглощения альдегидов [8].

Характеристические полосы кислородсодержащих соединений наблюдаются и в спектрах образцов, облученных в атмосфере азота. Окисление в данном случае осуществляется, по-видимому, за счет кислорода, адсорбированного на поверхности полимера при снятии спектра необлученного образца. В целях отдельного определения карбонильных групп различной природы был использован метод, примененный Н. А. Словохотовой при исследовании спектров облученного полиэтилена [2]. Пленка полимера кипятилась в течение нескольких часов в 2-процентном растворе едкого натра. При этом имеющиеся в образце карбоновые кислоты и их сложные эфиры переводятся в натриевые соли, имеющие полосу поглощения при 1550  $\text{см}^{-1}$ . На рис. 5 приведен спектр образца натрий-бутадиенового каучука, облученного в те-

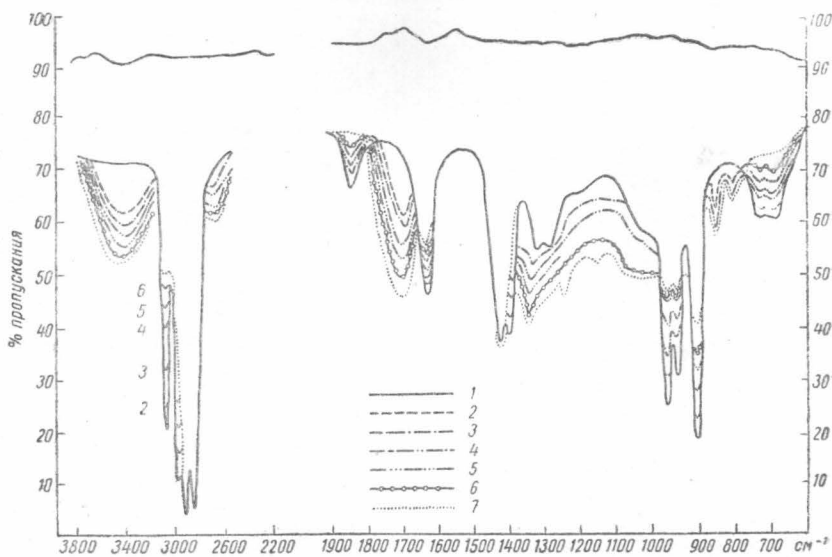


Рис. 1. Инфракрасный спектр не содержащего антиоксиданта натрий-бутадиенового каучука, облученного на воздухе: 1 — необлученный, 2 — время облучения 2,5 час., 3 — 5 час., 4 — 10 час., 5 — 20 час., 6 — 30 час., 7 — 40 час.

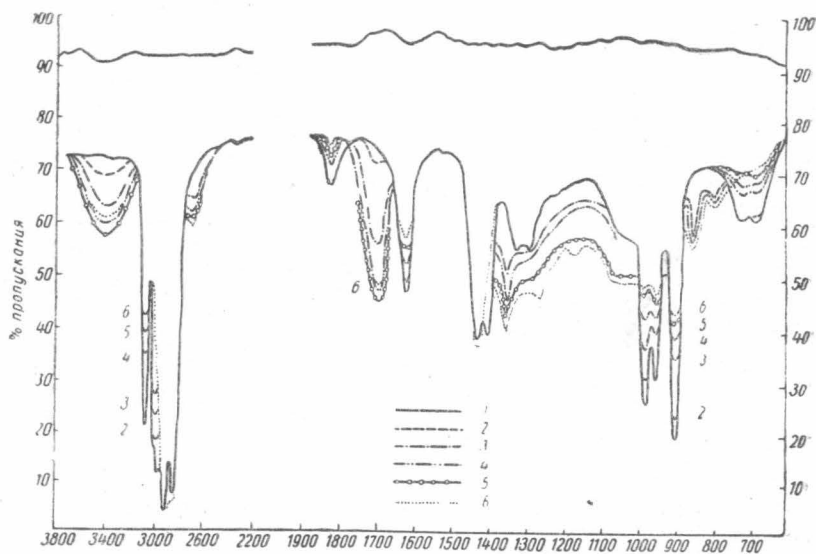


Рис. 2. Инфракрасный спектр натрий-бутадиенового каучука, содержащего антиоксидант, после облучения на воздухе: 1 — необлученный, 2 — время облучения 5 час., 3 — 15 час., 4 — 25 час., 5 — 35 час., 6 — 45 час.

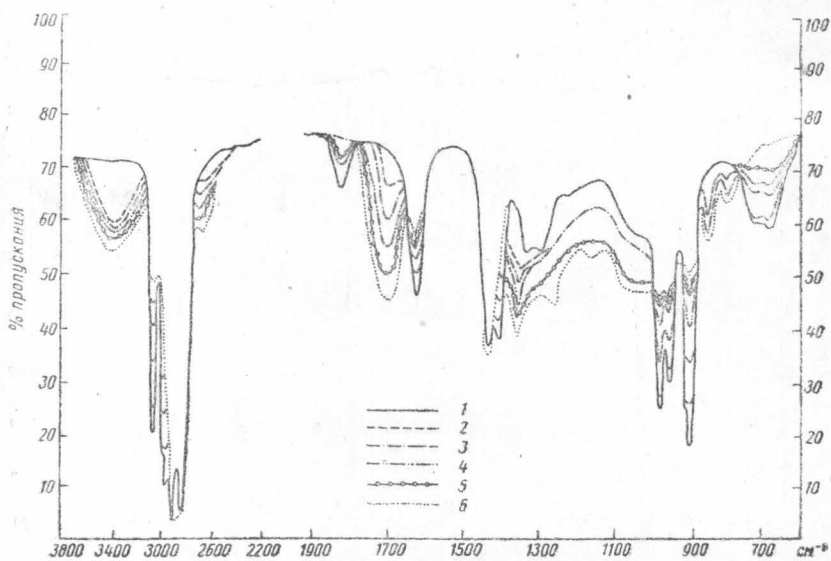


Рис. 3. Инфракрасный спектр не содержащего антиоксиданта натрий-бутадиенового каучука, облученного в атмосфере азота: 1—необлученный, 2—время облучения 10 час., 3—20 час., 4—30 час., 5—40 час., 6—50 час., 7—60 час.

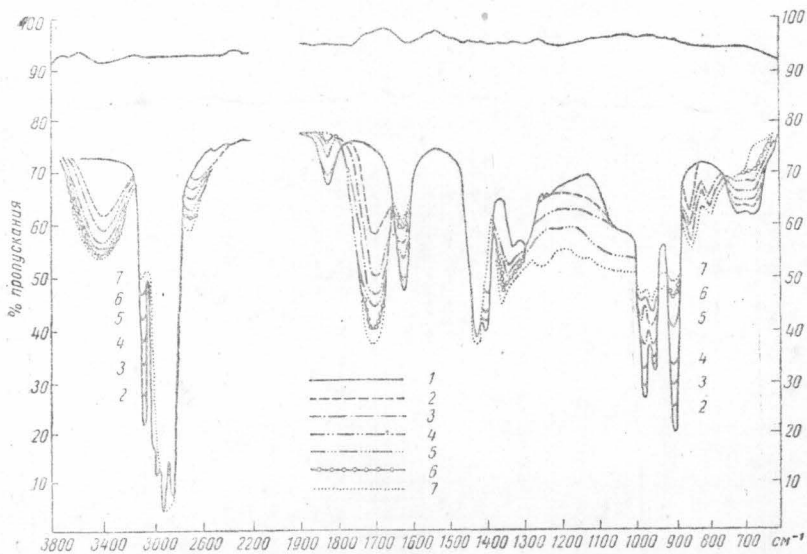


Рис. 4. Инфракрасный спектр натрий-бутадиенового каучука, содержащего антиоксидант, после облучения в атмосфере азота: 1—необлученный, 2—время облучения 20 час., 3—40 час., 4—60 час., 5—80 час., 6—100 час.

чение 30 часов. Как видно на рис. 5, поглощение при  $1710\text{ см}^{-1}$  имеет сложный характер: карбоновые кислоты и эфиры составляют лишь часть общего поглощения в этой области. Используя известные по литературным данным коэффициенты погашения различных кислородсодержащих групп [13, 14], мы попытались приблизительно оценить количественное соотношение между различными продуктами окисления в облученном полимере. Процентное соотношение в облученном полимере между кислотами и эфирами, с одной стороны, и альдегидами и кетонами, с другой стороны, приведено в табл. 1. Сопоставление интенсивностей полос поглощения кислородных соединений в спектрах образцов, облученных на воздухе и в атмосфере азота, показывает, что скорость окисления существенным образом снижается при облучении в атмосфере азота. Введение антиоксиданта (фенил- $\beta$ -нафтиламина) также приводит к снижению скорости окисления полимера.

Таблица 1

Время облучения, час.	Состав карбонильных соединений, %	
	кислоты и эфиры	альдегиды и кетоны
5	10	90
15	12	88
20	15	85
30	20	80

Появление перечисленных выше полос поглощения кислородных соединений наблюдалось рядом авторов при анализе инфракрасных спектров облученного полиэтилена [1—5], полистирола [3], полиизобутилена [3] и др. Отчетливую полосу поглощения при  $3400\text{ см}^{-1}$  следует, по-видимому, отнести к поглощению спиртовой гидроксильной группы, так как появление спиртов обычно сопряжено с накоплением карбонильных соединений. Присутствия гидроперекисей, поглощающих в той же области спектра, химическим методом обнаружить не удалось.

Представляло большой интерес произвести расчет изменения количества двойных связей в облученном каучуке. Расчет является в большой степени условным вследствие отсутствия данных о влиянии общего увеличения поглощения в области  $1400\text{—}900\text{ см}^{-1}$  на интенсивность полос поглощения двойных связей, однако некоторые представления об изменении относительного содержания двойных связей могут быть получены таким путем. Исследование исходного каучука на содержание двойных связей в положении 1, 2, а также и *транс*- и *цис*-спектроскопическим путем [16] показало, что двойные связи в нем распределяются следующим образом: в главной цепи 1,4-*транс* и 1,4-*цис*-конфигурации содержатся в количествах 26 и 19% соответственно, а в боковых цепях (1,2 конфигурация) содержится 55% двойных связей. В качестве аналитических полос использовались полосы поглощения при  $910\text{ см}^{-1}$  (положение 1, 2),  $965\text{ см}^{-1}$  (1,4-*транс*) и  $680\text{ см}^{-1}$  (1,4-*цис*). Коэффициенты погашения заимствованы из статьи Хэмптона [15], работавшего с близкими по размеру оптическими щелями.

Кинетика расхода двойных связей для различных конфигураций при облучении на воздухе образца, не содержащего антиоксиданта, представлена на рис. 6 (исходная концентрация каждой конфигурации принимается равной 100%).

Из хода кривых видно, что с наибольшей скоростью расходуются связи в положении 1,2 и 1,4-*цис*.

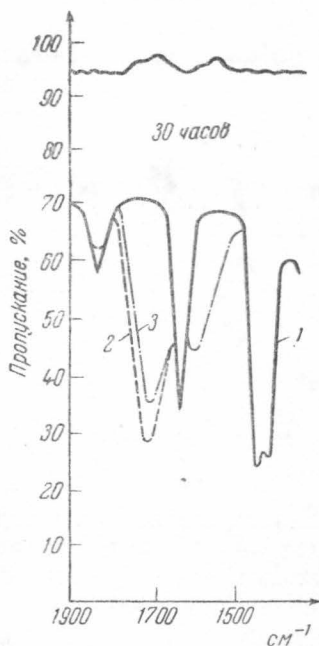


Рис. 5. Инфракрасный спектр натрий-бутадиенового каучука в области 1900—1400  $\text{см}^{-1}$ : 1 — необлученный, 2 — облученный в течение 30 час., 3 — облученный в течение 30 час. после обработки щелочью

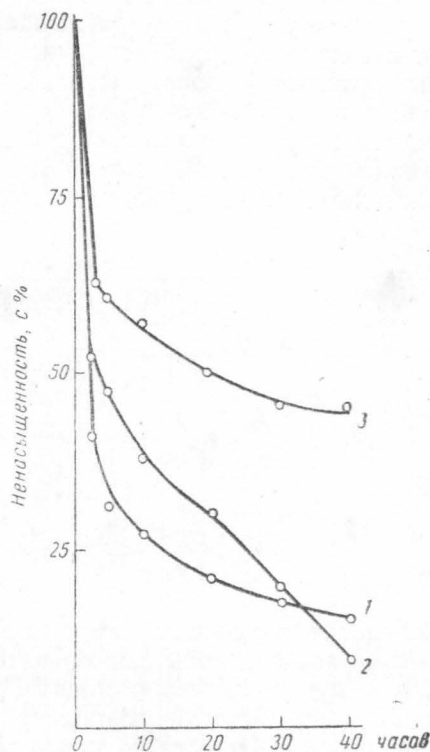


Рис. 6. Изменение концентрации двойных связей при облучении на воздухе натрий-бутадиенового каучука, не содержащего антиоксиданта: 1—1,2-конфигурация, 2—1,4-*цис*-конфигурация, 3—1,4-*транс*-конфигурация

Таким образом, исследование инфракрасных спектров облученного натрий-бутадиенового каучука показывает, что в структуре его молекул происходят при облучении глубокие изменения: меняется концентрация двойных связей, растет разветвленность цепей, развивается окисление, сопровождающееся накоплением различных кислородсодержащих продуктов.

В заключение авторы выражают благодарность профессору В. М. Татевскому за ценные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Словохотова Н. А., Карпов В. Л. Сб. работ по радиационной химии. Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 196.

2. Словохотова Н. А., Карпов В. Л. Сб. работ по радиационной химии. Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 206.
3. Sears W. C., Parkinson W. W. J. Pol. Sci, 21, № 98, 325, 1956.
4. Dole M., Keeling C. D., Rose D. G. J. Amer. Chem. Soc. 76, 4304, 1954.
5. Ballentine D. S., Dienes G. J., Manowitz B., Ander P., Mesrobian R. B. J. Pol. Sci., 13, 410, 1954.
6. Dismore H. L., Smith D. E. Analyt. Chem. 20, № 1, 11, 1948.
7. Thompson H. W., Torkington P. Trans Farad. Soc., 41, 246, 1945.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, М., 1957.
9. Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ. Гостехиздат, 1951.
10. Barnes R. B., Liddel U, Williams V. S. Engg. Chem. Analy Ed. 15, 83, 1943.
11. McMurry H. L., Thornton V. Anal. Chem., 24, 318, 1952.
12. Jones R. V., Moberly G. W., Reynolds W. B. Ind. Eng. Chem., 45, 1117, 1953.
13. Barrow G. M. J. Chem. Phys., 21, 2008, 1953.
14. Richards P. E., Burton R. W. Trans. Farad. Soc., 45, 874, 1949.
15. Hampton R. R. Anal. Chem, 21, 923, 1949.
16. Саломов М. А. Диссертация. МГУ, 1958.

Поступила в редакцию  
16.1 1959 г.

Кафедра физической химии  
и НИИРП