

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Н. М. Кочарян, чл.- корр. АН Армянской ССР, М. Е. Мовсесян и К. А. Асланян

**Исследование старения хлоропреновых каучуков
 методом инфракрасной спектроскопии**

(Представлено 13/IX1963)

Действие света, высокой температуры, радиации, особенно при наличии кислорода в окружающей среде, приводят к изменению химического состава, к старению полимерных веществ.

Исследование инфракрасных спектров поглощения исходного и состаренного полимера позволяет судить о структурных и химических изменениях в полимерных молекулах. Этот метод дает также возможность обнаружить промежуточные образования, если время жизни таких велико по сравнению с временем, необходимым для регистрации спектра.

В работах по спектроскопическому изучению старения высокомолекулярных материалов (¹⁻³) доказано образование О—Н и С—О групп, которые, по-видимому, являются первыми основными признаками старения. Авторами работ (^{1,4}) наблюдаются деструкция и сшивание полимеров.

В известной нам литературе изучению спектров полихлоропренового каучука посвящена работа Кёсслер, Матыска и Полачека (⁵).

В этой работе исследовано термическое старение полихлоропрена при температурах от 80 до 140°С в среде кислорода и азота. Авторы нашли, что при окислении полихлоропрена происходит одновременно и структурирование и сокращение полимерных цепей. Содержание высокомолекулярной фракции при старении на воздухе и увеличении температуры растет, появляется карбонильная и карбоксильная связь и увеличивается число С—С сопряженных связей.

В этом сообщении приводятся только некоторые предварительные результаты по влиянию света и температуры на некоторые типы полихлоропреновых каучуков.

Наблюдения показали, что растворы каучука на свету быстро изменяют свою окраску. Тогда как в темноте эти же растворы остаются практически неизменными. Это побудило изучение старения каучуков и в растворе. По-видимому, такое старение сильно зависит и от растворителя.

Мы здесь приведем только некоторые данные по старению каучуков в растворе четыреххлористого углерода.

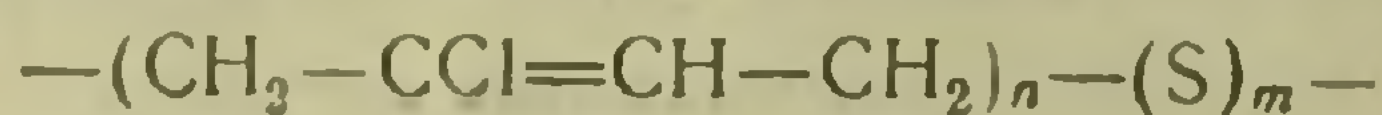
Измерения проводились на спектрометре ИКС-12 с призмой NaCl. Относительное пропускание для каждой частоты определялось по двум измерениям (с веществом и без вещества). Частоты определялись с помощью градуировочной кривой. Изучены спектры в области $1570-1750\text{ см}^{-1}$.

1. Исследовалось старение каучука в комнате под солнцем.
2. Термостарение пленок каучуков.
3. Старение каучуков в растворе на свету в комнате (температура раствора 23°C).

Образцы исследовались в виде пленок, которые готовились испарением раствора каучука в CCl_4 над ртутной поверхностью в темноте. Толщина пленок составляла $20-30\text{ мк}$.

Были изучены полихлоропреновые каучуки:

1. „Наирит“, вырабатываемый эмульсионной полимеризацией хлоропрена совместно с серой („наирит серный“)

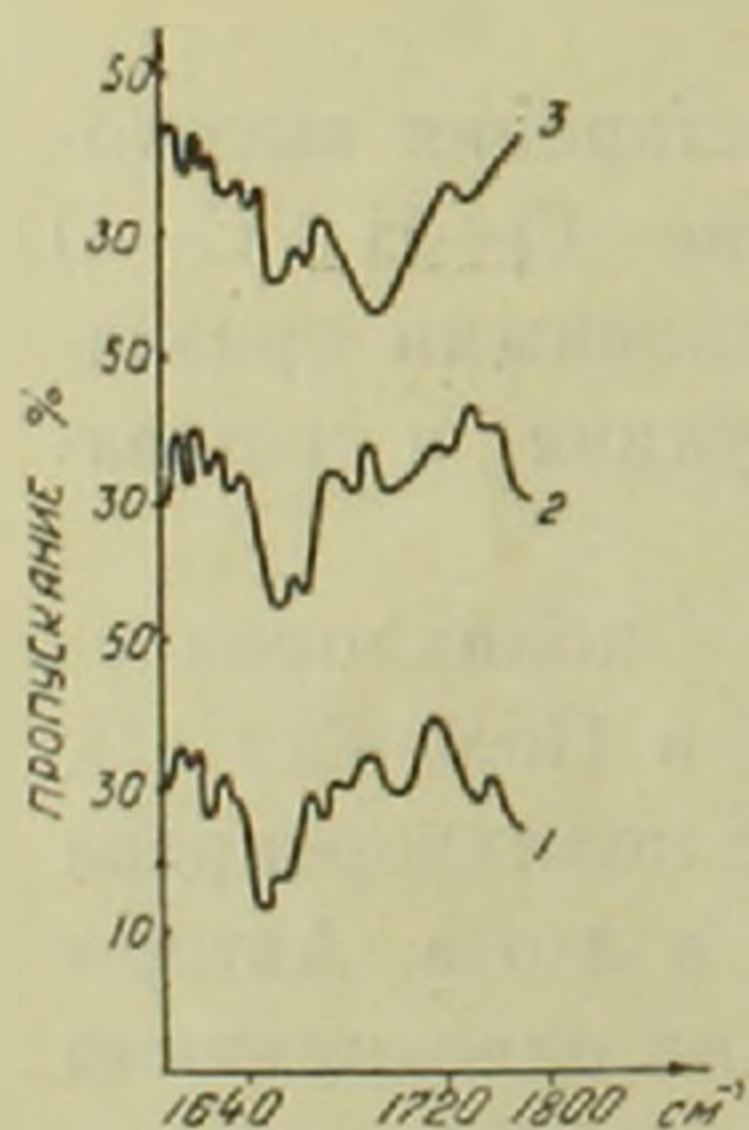


m — изменяется до 6 —

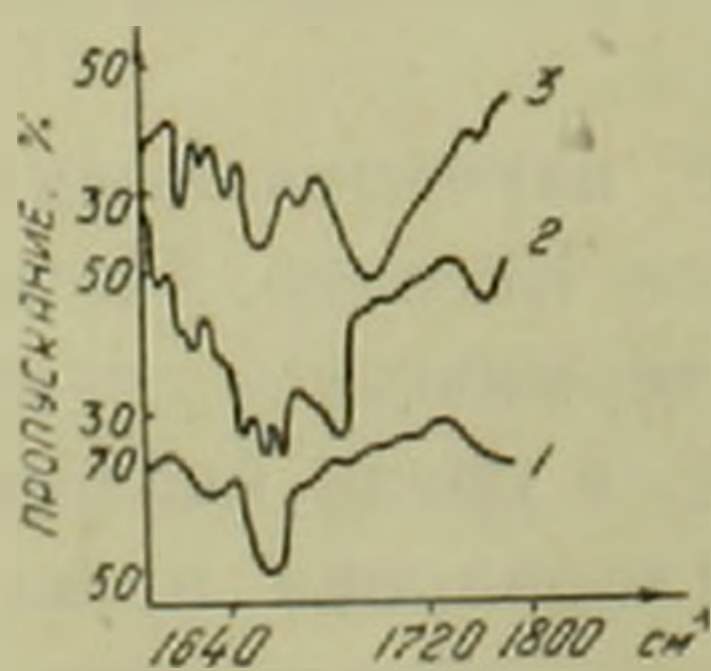
n — изменяется до 100

2. „Наирит π “, полученный с помощью меркаптанового регулятора.

1. Старение пленок каучуков „наирит“ под солнцем. При старении в течение 80 часов под солнцем в спектре поглощения образуется интенсивная полоса с максимумом 1680 см^{-1} для „наирита серного“ и 1690 см^{-1} для „наирита π “ (фиг. 1 и 2). Эти



Фиг. 1. Спектры „наирита π “, состаренного в пленке под солнцем. 1—до старения; 2—24 часа; 3—80 часов



Фиг. 2. Спектры „серного наирита“, состаренного в пленке под солнцем. 1—до старения; 2—24 часа; 3—80 часов.

полосы, по-видимому, можно отнести к колебаниям вновь образованных групп $\text{C}=\text{O}$, сопряженных $\text{C}=\text{C}$. Такое отнесение можно подтвердить тем, что в области колебаний сопряженной $\text{C}=\text{C}$ связи появляется усиливающаяся полоса с максимумом в 1590 см^{-1} , очень хорошо заметным на фиг. 2. При 24 часах старения на обоих же

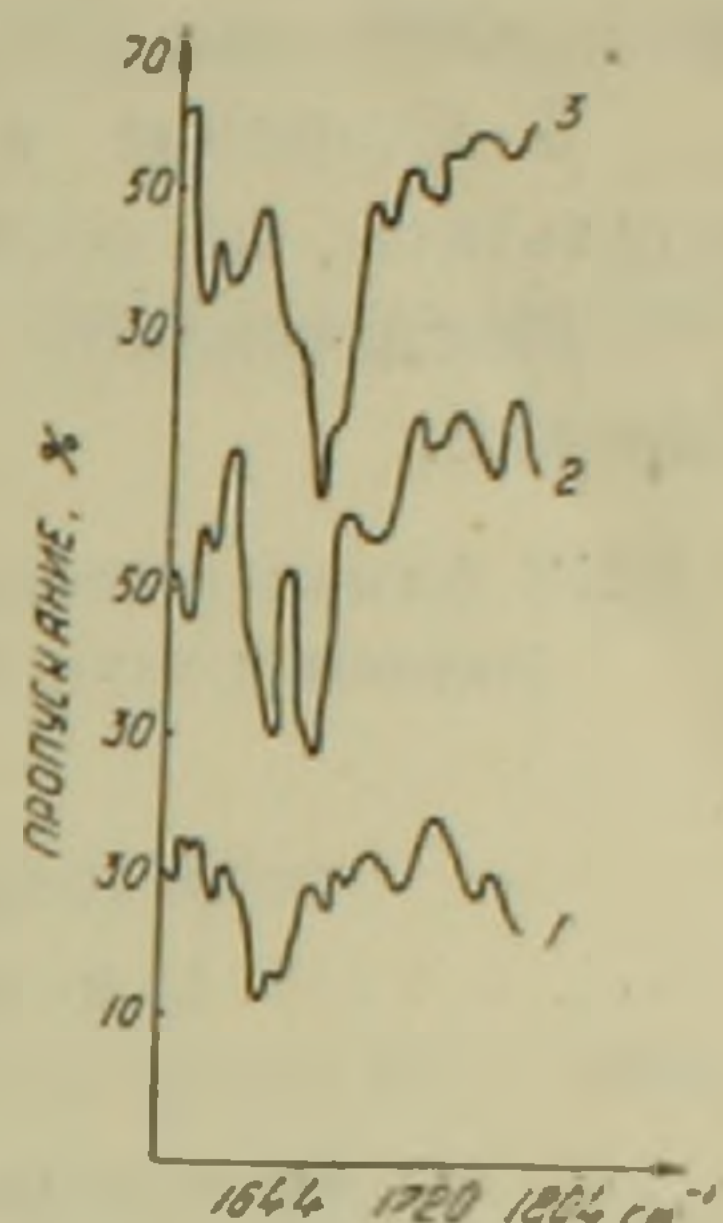
спектрах наблюдается появление многих максимумов, которые при дальнейшем старении сильно ослабевают. Эти максимумы соответствуют промежуточным структурным формам, которые живут недолго (фиг. 2, „наирит серный“). Возможно, что эти формы имеют максимум свободных радикалов (⁶), но для окончательного такого отнесения явно необходимо дополнительное исследование вопроса.

2. Термостарение пленок каучуков. И на этих спектрах очень хорошо видны промежуточные состояния. Полоса 1622 см^{-1} сначала возрастает в интенсивности, а потом сильно ослабевает на фиг. 3. На спектре „серного“ каучука (фиг. 4) тоже появляется ряд максимумов в интервале $1700 - 1740\text{ см}^{-1}$, которые при дальнейшем старении ослабевают, кроме максимума 1736 см^{-1} , который очень сильно возрастает. По появлению этой полосы можно заключить, что при термостарении каучука „наирит серный“ образованная связь $\text{C}=\text{O}$ не сопряжена.

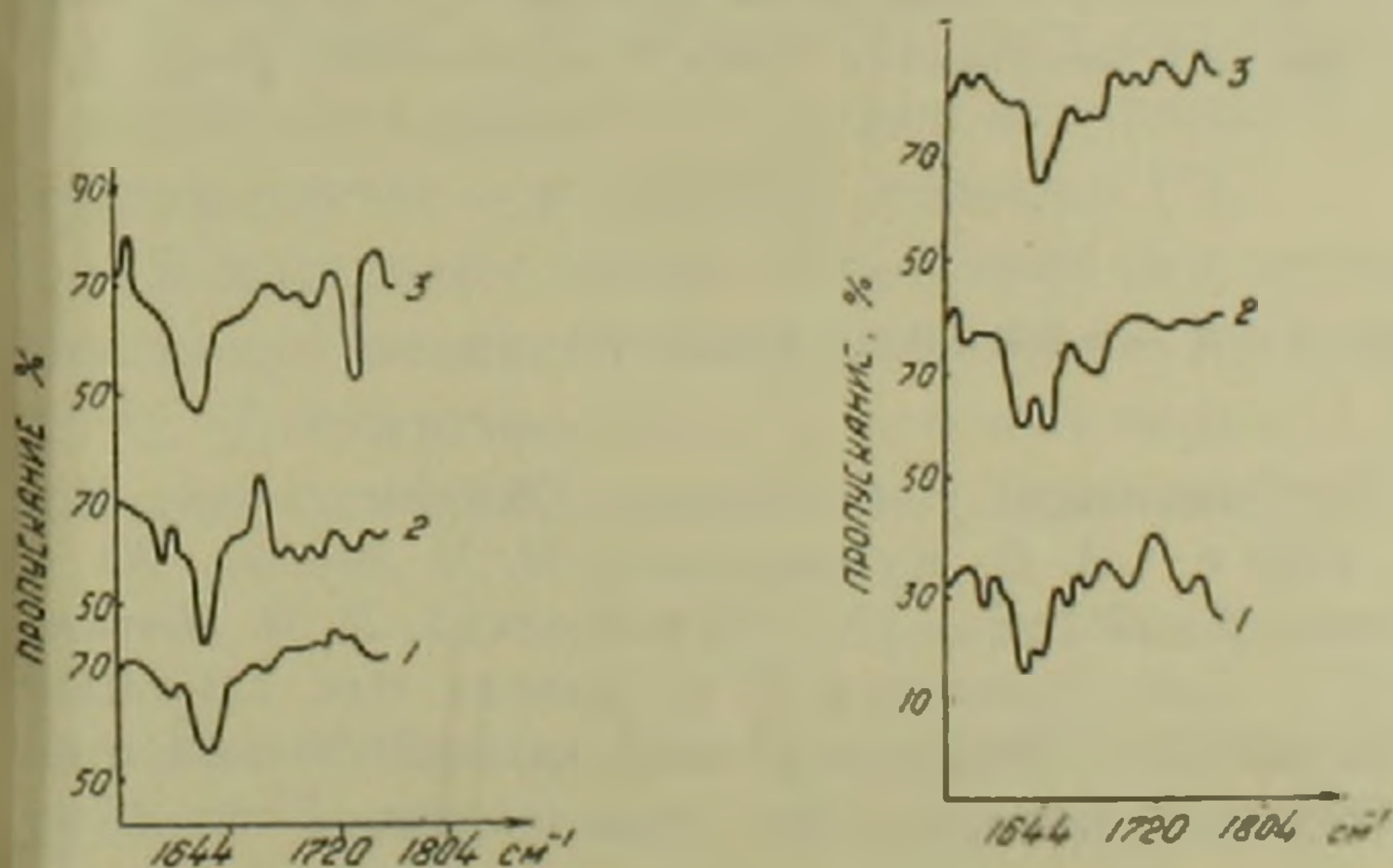
В спектрах „наирита π “ полоса 1596 — сильно возрастает в интенсивности. Малое смещение $1596 - 1601\text{ см}^{-1}$ можно объяснить наложением полос.

3. Старение каучуков „наирит“ в растворе на свету в комнате. На приведенных рисунках хорошо видны изменения спектров, которые происходят при комнатной температуре и за сравнительно короткий срок. Если некоторую аналогию изменения можно заметить между термостарением и старением в растворе „наирита π “ (фиг. 5 и 3), то для „наирита серный“ (фиг. 6 и 4) такой аналогии заметить нельзя.

При старении „наирита серный“ в растворе появляется сильная

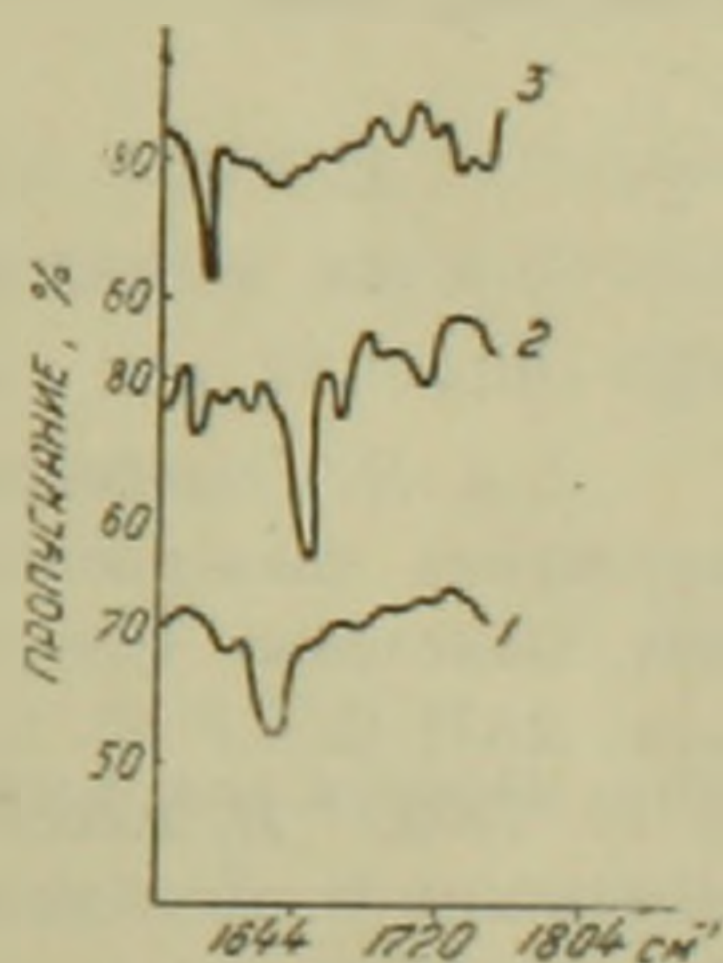


Фиг. 3. Спектры „наирита π “, состаренного в термостате. 1—до старения; 2— 83°C 6 часов; 3— 93°C 8 часов;



Фиг. 4. Спектры „серного наирита“, состаренного в термостате. 1—до старения; 2— 70°C 6 часов; 3— 70°C 10 часов.

Фиг. 5. Спектры „наирита π “, состаренного в растворе CCl_4 на свету. 1—до старения; 2—6 часов; 3—11 часов.



Фиг. 6. Спектры „серного наирита“, состаренного в растворе CCl_4 на свету. 1—до старения; 2—6 часов; 3—11 часов

полоса 1650 см^{-1} , которая уже для каучука, состаренного 11 часов, исчезает почти полностью.

По мере старения появляется и усиливается резкая полоса 1590 см^{-1} .

Резюмируя все вышесказанное, можно констатировать следующее:

1. Во всех приведенных случаях четко выделяются промежуточные состояния.

2. Термостарение для „серного наирита“ приводит к образованию несопряженных связей $C=O$.

3. Старение в растворе происходит эффективно и может дать результаты, не совпадающие с результатами других методов старения.

Представляет интерес исследование влияния растворителя на старение.

ЦНИ физико-техническая лаборатория
Академии наук Армянской ССР

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Մ. Է. ՄՈՎՍԵՅԱՆ ԵՎ Կ. Ա. ԱՍԼԱՆՅԱՆ

Կաուչուկի հնացման հետազոտությունը ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով

Հետազոտվել է քլորոպրենային երկու տեսակի կաուչուկի հնացումը լույսի և ջերմաստիճանի ազդեցության տակ:

Պարզվել է, որ՝

1. Հնացման առաջին էտապում առաջանում են միջանկյալ բաղադրություններ, որոնց կարելի է դասել առավելագույն ազատ ռադիկալներ ունեցող բաղադրությունների շարքին:

2. Մծմրային նախրիտի հնացումը ջերմության ազդեցության տակ բերում է չզուգահեռված $C=O$ կապերի առաջացմանը:

3. Հնացումը յուծույթներում ընթանում է շատ բուռն կերպով: Այս դեպքում հնարավոր է ստանալ արդյունքներ, որոնք չեն համընկնում մյուս հնացման մեթոդների արդյունքների հետ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Сборник статей „Молекулярная спектроскопия“, М., 1960 г. ² А. С. Кузьминский, Н. Н. Лешнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резины, М., 1957 г. ³ А. С. Кузьминский, Р. Я. Песчанская, ДАН СССР 85. 6. 1317, 1952 ⁴ Л. Н. Пирожная, Г. С. Попова, Изв. АН СССР 23. 10. 1959. ⁵ Н. Кесслер, В. Матиска, Я. Полачек, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, М., 1960. ⁶ V. Kello, A. Tkač, S. Hrivikova, Chem. Listy 49. 1433. 1947.