

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1963

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРЕЖДЕВРЕМЕННОЙ  
ВУЛКАНИЗАЦИИ (СКОРЧИНГА) РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙIII. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРНЫЕ  
ИЗМЕНЕНИЯ КАУЧУКА ПРИ ВАЛЬЦЕВАНИИ И НАГРЕВАНИИ

*О. Н. Беляцкая, Б. А. Догадкин, А. В. Добротысова,  
Л. А. Томилина*

Как было показано нами в предыдущем сообщении [1], замедлители вулканизации значительно снижают скорость присоединения серы к каучуку. Однако действие замедлителей может быть также связано с деструкцией молекулярных цепей каучука, на что указывает Грейг [2]. Кроме того, известно, что N-нитрозодифениламин, бензойная кислота и другие известные замедлители вулканизации ускоряют пластикацию каучука. Поэтому представляло интерес исследовать действие замедлителей вулканизации на структурные изменения каучука в процессе обработки его на вальцах и при нагревании. Работа в основном проводилась с N-нитрозодифениламином; в некоторых опытах использовался фталевый ангидрид.

Таблица 1

Вязкость растворов бутадиенстирольного каучука после нагревания в прессе при 120°

Система	Время нагревания, мин.	[%]
Каучук	0	9,0
То же	30	10,0
»	60	10,5
Каучук ± 1% НДФА	0	9,8
То же	30	10,0
»	60	10,3
Каучук ± 1% фталевого ангидрида	0	9,0
То же	60	9,0

Были исследованы структурные изменения бутадиенстирольного и натурального каучука.

**Влияние замедлителей вулканизации на структурные изменения бутадиенстирольного каучука.** Каучук СКС-30АМ подвергали холодной экстракции смесью этилового спирта и толуола (7 : 3 соответственно) в токе азота в течение 60 час. и высушивали в атмосфере азота. Затем каучук и смеси каучука с 1% N-нитрозодифениламина (НДФА) или фталевого ангидрида обрабатывали на микровальцах в течение 20 мин., нагревали в электропрессе при 120° в течение 30 и 60 мин. и определяли вязкость их растворов в бензоле. Результаты приведены в табл. 1. Как видно

из таблицы, НДФА и фталевый ангидрид практически не влияют на структуру бутадиенстирольного каучука при вальцевании его в течение 20 мин. и в процессе его нагревания при 120°. Однако бутадиенстирольный каучук в процессе вальцевания и нагревания претерпевает сложные структурные изменения и выявить влияние различных факторов на эти изменения очень трудно. В дальнейшем работу проводили с натуральным каучуком, обладающим более регулярной структурой и претерпевающим более однозначные изменения в процессе тепловой и механической обработки.

**Влияние N-нитрозодифениламина на структурные изменения натурального каучука.** N-Нитрозодифениламин вводили на микровальцах в количестве 1% в натуральный каучук (смокед-шитс), смесь вальцевали в течение 10, 20, 30 и 60 мин. и вискозиметрически определяли молекулярный вес каучука. Результаты представлены на рис. 1 и 2. В процессе обработки на воздухе натуральный каучук подвергается очень

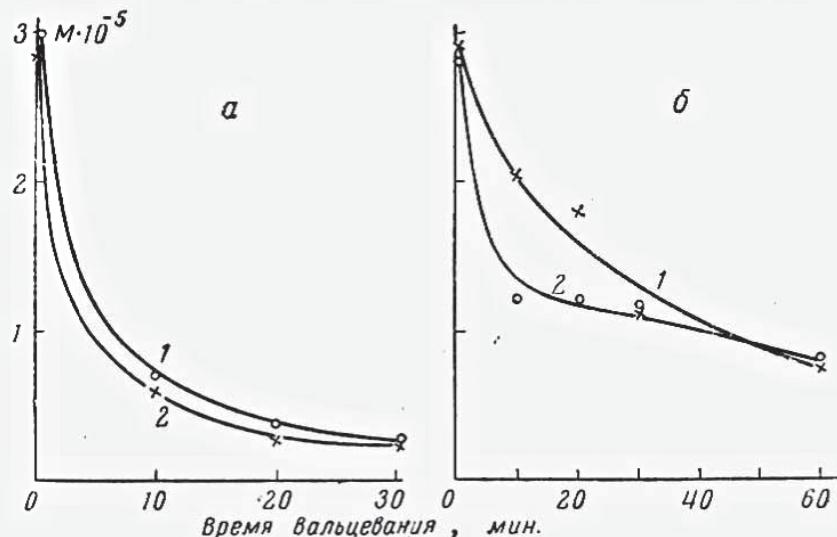


Рис. 1. Влияние НДФА на кинетику изменения молекулярного веса натурального каучука в процессе обработки на вальцах: а — на воздухе; б — в среде аргона.

1 — НК; 2 — НК + 1% НДФА

сильно выраженной деструкции. НДФА вызывает незначительное ускорение деструкции молекул каучука, особенно на первой стадии вальцевания; однако после вальцевания в течение 30 мин. молекулярный вес каучука в присутствии НДФА мало отличается от молекулярного веса натурального каучука, вальцевание которого производили в отсутствие НДФА. При нагревании каучука, вальцевание которого производили в течение 20 мин., наблюдается некоторое уменьшение молекулярного веса, которое происходит, по-видимому, в результате распада перекисей, образовавшихся в процессе вальцевания каучука на воздухе. НДФА не оказывает заметного влияния на структурные изменения каучука при нагревании.

Для исключения влияния кислорода и более отчетливого выявления роли НДФА в процессе механической обработки каучука вальцевание проводили в специальном герметически закрытом шкафу в атмосфере аргона. Вальцевание и нагревание образцов проводили так же, как и в опытах на воздухе. Для исключения влияния примесей, находящихся в техническом натуральном каучуке, каучук подвергали холодной экстракции ацетоном в течение 20 час. в токе азота. Однако после вальцевания в атмосфере аргона очищенного натурального каучука в присутствии и в отсутствие НДФА полимер неполностью растворяется в бензоле; даже после вальцевания в течение 60 мин. образцы содержат некоторое количество геля. Введение НДФА в каучук несколько уменьшает количество геля (табл. 2).



Рис. 2. Влияние нагревания на молекулярный вес каучука, вальцованный в течение 20 мин. на воздухе:

1 — НК; 2 — НК + 1% НДФА

Определение вискозиметрически молекулярного веса золь-фракции показало, что в процессе вальцевания наблюдается его уменьшение, которое происходит, по-видимому, вследствие изменения конформации молекул. Введение НДФА вызывает заметное уменьшение молекулярного веса каучука, особенно на первых стадиях вальцевания; при длительном вальцевании в течение 30 и 60 мин. различие между молекулярным весом каучука в смеси с НДФА и контрольной смеси незначительно.

Таблица 2  
Содержание геля в очищенном  
натуральном каучуке после вальцевания  
в среде аргона

Система	Содержание геля (%) при времени вальцевания (мин.)			
	10	20	30	60
Натуральный каучук	17,5	30,5	34	34
НК + 1% НДФА	10,0	16,0	20,0	20,0

При вальцевании технического натурального каучука в среде аргона наблюдается более резкое падение молекулярного веса каучука по сравнению с очищенным (рис. 1, б), что, очевидно, объясняется присутствием в каучуке различных примесей, которые играют роль акцепторов радикалов, образующихся при механическом разрыве цепных полимерных молекул. Введение в каучук НДФА вызывает ускорение деструкции, которое также более резко проявляется на начальных стадиях обработки каучука на вальцах. Все смеси полностью растворяются в бензоле. При нагревании в прессе пластицированного каучука его молекулярный вес несколько уменьшается (рис. 3, а); в присутствии НДФА молекулярный вес каучука при нагревании в прессе при  $120^{\circ}$  практически не меняется. В смесях натурального каучука с серой и ускорителем вулканизации N-циклогексилбензоизилсульфенамидом НДФА проявляет аналогичное действие.

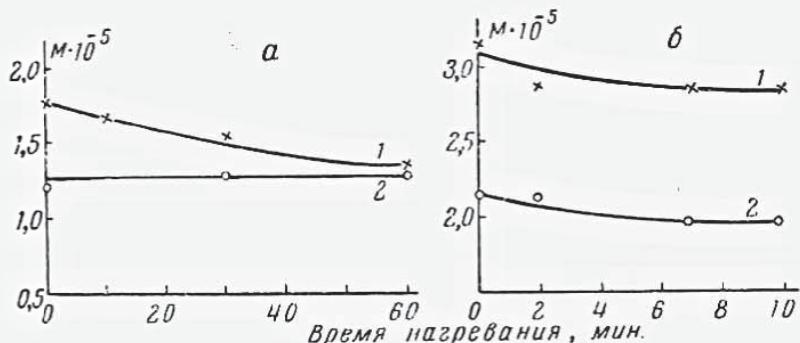


Рис. 3. Влияние нагревания на молекулярный вес каучука:  
а — каучук, вальцованный в течение 20 мин. в среде аргона; б —  
пленки каучука, полученные из раствора.  
1 — НК; 2 — НК + 1% НДФА

Для исключения влияния механических воздействий на структуру каучука и изучения влияния НДФА на структурные изменения каучука при нагревании, НДФА вводили в каучук путем добавления в раствор каучука; затем из раствора получали пленки, которые нагревали в электропрессе при  $120^{\circ}$ . После нагревания пленки каучука растворяли в бензоле и молекулярный вес каучука определяли вискозиметрическим методом. Как видно из рис. 3, б, молекулярный вес каучука в присутствии и в отсутствие НДФА в процессе нагревания изменяется незначительно. Однако молекулярный вес каучука в присутствии НДФА до нагревания значительно ниже, чем в отсутствие НДФА. Для выяснения причин такого резкого уменьшения молекулярного веса каучука в присутствии НДФА определяли влияние НДФА на структуру каучука в растворе.

**Влияние НДФА на структурные изменения натурального каучука в растворе в присутствии воздуха.** В раствор натурального каучука, после освобождения его от гель-фракции и центрифугирования, вводили НДФА в количестве 1% от полимера. Растворы хранили в темноте при комнатной температуре и периодически из них отбирали пробы для определения

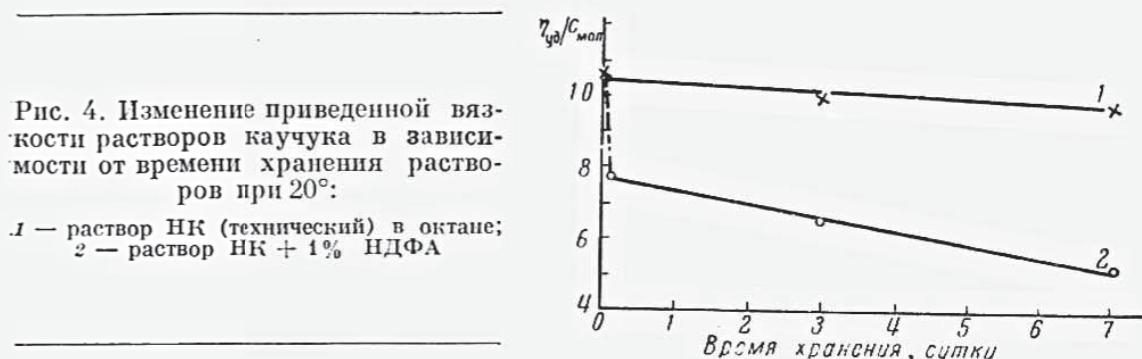


Рис. 4. Изменение приведенной вязкости растворов каучука в зависимости от времени хранения растворов при 20°:

1 — раствор НК (технический) в октане;  
2 — раствор НК + 1% НДФА

вязкости. Сразу после введения НДФА вязкость этого раствора не отличалась от вязкости раствора каучука без НДФА. Однако при хранении раствора с НДФА в течение 2—3 час. вязкость раствора резко падала и при дальнейшем хранении в течение 7 дней вязкость продолжала постепенно уменьшаться (рис. 4). Параллельное определение методом светорассеяния молекулярного веса каучука в процессе хранения раствора показало, что кинетические кривые изменения молекулярного веса аналогичны кинетическим кривым по данным вискозиметрического метода. Это указывает на то, что в растворе каучука в присутствии НДФА идет деструкция полимерных молекул. По-видимому, деструктирующее действие НДФА на молекулярные цепи каучука объясняется ускорением кислородной деструкции каучука. Поэтому в дальнейшем для изучения действия НДФА на структурные изменения каучука реакцию проводили в инертной среде.

**Влияние НДФА на структурные изменения натурального каучука в инертной среде\***. Натуральный каучук очищали от примесей путем двукратного переосаждения из бензольных растворов в атмосфере аргона. Пленку каучука высушивали в аргоне и растворяли в дегазированном очищенном от непредельных соединений толуоле. Раствор каучука концентрации ~ 1% под давлением аргона переводили в заполненный аргоном вискозиметр (рис. 5), который запаивали и нагревали при 100° в масляной бане; через определенные промежутки времени определяли время истечения раствора через капилляр при температуре опыта. НДФА вводили в количестве 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Параллельно проводили опыты с метилфенилтриазеном, как известным источником свободных радикалов, детально исследованным Долгоплоском с сотр. [3]; метилфенилтриазен вводили в раствор в количестве, эквимолярном 5 вес. ч. НДФА. Результаты опытов приведены на рис. 6.

В процессе нагревания раствора чистого каучука без добавок в течение 6 час. его вязкость практически не меняется. Конечное значение вязкости раствора после нагревания, измеренное при 20°, несколько ниже  $\eta_0$  до нагревания раствора. Однако по мере хранения раствора при 20° вязкость его постепенно увеличивается и приближается к величине вязкости раствора до нагревания. Обратимость процесса свидетельствует о том, что при нагревании раствора происходит термическая дезагрегация ассоциатов молекул каучука. Аналогичное явление наблюдали Догадкин с сотр. [5]. Введение в раствор НДФА вызывает резкое падение вязкости в начале нагревания; при дальнейшем нагревании уменьшение вязкости происходит с меньшей скоростью. Метилфенилтриазен вызывает настолько

\* Эти опыты проводились с участием Л. Агаянц.

сильное уменьшение вязкости раствора в течение первых 15 мин. нагревания, что дальнейшее нагревание в течение 6 час. почти не вызывает изменений вязкости. Различие в эффективности действия НДФА и метилфенилтриазена наблюдается также и при 20, 40, 60 и 80°. При комнатной температуре НДФА не вызывает изменения вязкости растворов каучука

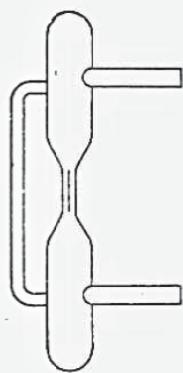


Рис. 5



Рис. 6

Рис. 5. Общий вид вискозиметра

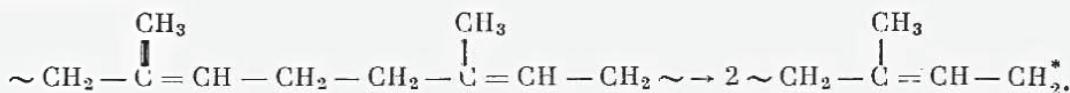
Рис. 6. Влияние нагревания при 100° на вязкость растворов натурального каучука:

1 — раствор НК (очищенный); 2 — раствор НК + НДФА; 3 — раствор НК + метилфенилтриазен

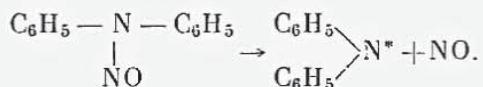
в аргоне в течение 180 час. хранения раствора в темноте, в то время как в присутствии метилфенилтриазена вязкость раствора постепенно падает. Различие в эффективности деструктирующего действия этих соединений объясняется, по-видимому, различием активности свободных радикалов, образующихся при их распаде.

### Обсуждение результатов

На основании изложенных результатов можно представить себе следующим образом действие НДФА на структурные изменения натурального каучука в процессе обработки смеси на вальцах и при нагревании. При вальцевании каучука под воздействием механических усилий идет разрыв молекулярных цепей каучука с образованием свободных полимерных радикалов:



Молекула НДФА легко распадается с образованием радикала дифенилазота и окиси азота:



Окись азота является известным акцептором свободных углеводородных радикалов [4] и в процессе обработки каучука на вальцах присоединяется к образующимся полимерным радикалам и стабилизирует их, способствуя, таким образом, деструкции каучука. Процесс деструкции молекул каучука в присутствии НДФА выражен наиболее сильно на начальных стадиях вальцевания и постепенно замедляется в силу того, что эффект механического разрыва цепей полимера уменьшается с понижением молекулярного веса каучука. При вальцевании на воздухе конкурирующим акцептором свободных радикалов каучука является кислород, концентрация которого значительно выше концентрации НДФА в смеси.

каучука. Поэтому влияние НДФА на изменение молекулярного веса каучука при обработке смеси на воздухе выражено незначительно.

При нагревании смесей в прессе при  $120^{\circ}$  НДФА практически не оказывает влияния на структурные изменения каучука. По-видимому, при  $120^{\circ}$  полимерная молекула не претерпевает заметных структурных превращений под влиянием термических воздействий, а образующиеся при распаде НДФА свободные радикалы не способны самостоятельно вызывать распад молекул каучука ни в результате отрыва водорода, ни в результате обмена с молекулами каучука. Поэтому при нагревании каучука в прессе действие НДФА практически не проявляется.

В растворе в толуоле при  $100^{\circ}$  в инертной среде натуральный каучук не претерпевает заметных структурных изменений. Некоторое понижение вязкости раствора каучука после нагревания по сравнению с начальной вязкостью, по-видимому, связано с термической дезагрегацией ассоциатов молекул полимера при нагревании и носит обратимый характер: после хранения растворов в темноте при  $20^{\circ}$  вязкость их постепенно увеличивается и приближается к величине вязкости раствора до нагревания. Нагревание раствора каучука при  $100^{\circ}$  в присутствии НДФА вызывает резко выраженную деструкцию молекул полимера. В присутствии метилфенилтриазена деструкция каучука в указанных условиях происходит еще более интенсивно. Метилфенилтриазен легко распадается на свободные радикалы [3], под действием которых происходит деструкция молекулярных цепей каучука. По-видимому, в условиях опыта НДФА также распадается по вышеуказанной схеме; образующиеся при этом радикал дифенилазота и окись азота оказывают деструктирующий эффект на молекулы каучука в растворе. Различие в действии НДФА на натуральный каучук при нагревании в растворе и в массе объясняется, по-видимому, клеточным эффектом.

Таким образом, деструктирующее действие НДФА на молекулы каучука в процессе его обработки на вальцах связано с акцептированием продуктами распада НДФА полимерных радикалов, образующихся под действием механических усилий. Этот эффект в наибольшей степени проявляется при проведении реакции в среде аргона. В присутствии воздуха происходит интенсивная деструкция молекул каучука под действием кислорода, которая выражена настолько сильно, что деструктирующий эффект НДФА проявляется незначительно. На практике получение и обработка резиновых смесей всегда производится в среде воздуха. Поэтому деструктирующий эффект НДФА на молекулярные цепи каучука нельзя считать ответственным за действие НДФА как замедлителя вулканизации.

### Выводы

1. НДФА вызывает резко выраженную деструкцию молекулярных цепей натурального каучука при вальцевании каучука в атмосфере аргона.
2. При вальцевании натурального каучука на воздухе НДФА незначительно ускоряет деструкцию молекул каучука.
3. При нагревании смесей в прессе при  $120^{\circ}$  в присутствии НДФА не происходит заметных структурных изменений каучука.
4. При нагревании растворов натурального каучука в среде аргона при  $100^{\circ}$  в течение 6 час. не наблюдается заметных структурных изменений полимера.
5. НДФА вызывает значительную деструкцию молекул натурального каучука при нагревании растворов каучука в среде аргона при  $100^{\circ}$ .
6. Высказаны соображения о механизме действия НДФА, как замедлителя (антискорчинга) вулканизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. В. Добромуслов, О. Н. Беляцкая, Высокомолек. соед., 3, 1582, 1961.
  2. D. Graig, Rubber Chem. and Technol., 30, 5, 1291, 1957.
  3. Б. А. Долгоплоски др., Ж. общ. химии, 24, 1775, 1954.
  4. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд. ин. лит., 1948.
  5. Б. А. Догадкин др., Коллоидн. ж., 19, 421, 1957.
- 

### PREMATURE VULCANIZATION (SCORCHING) OF RUBBER MIXES.

#### III. EFFECT OF VULCANIZATION INHIBITORS ON STRUCTURAL CHANGES IN RUBBERS DURING MASTICATION AND HEAT TREATMENT

*O. N. Belatskaya, B. A. Dogadkin, A. V. Dobromyslova,  
L. A. Tomilina*

#### S u m m a r y

N-nitrosodiphenylamine facilitates degradation of natural rubber during its mastication in an atmosphere of argon. On mastication in air the breakdown of the rubber molecules is greatly accelerated by oxygen, the contribution by N-nitrosodiphenylamine becoming negligible. In practice the rubber mixtures are always processed in air, so that the degradative effect of N-nitrosodiphenylamine on the molecular chains of rubber cannot be considered to be responsible for its role as inhibitor of vulcanization.

---