

УДК 678.01:53+678.7

РОЛЬ КИСЛОРОДА В ПРОЦЕССЕ  
МЕХАНИЧЕСКОЙ ПЛАСТИКАЦИИ КАУЧУКА

*Л. Г. Ангерт, Г. Н. Михайлова, А. С. Кузьминский*

Процесс механической пластикации каучука относится к числу механохимических процессов [1]. Принято считать, что изменение структуры и свойств каучука в процессе механической пластикации является следствием как механического разрыва молекулярных цепей каучука, так и протекающего в этих условиях окислительного процесса [2—5].

Если изменение структуры и физико-механических свойств каучука при механической пластикации подвергалось достаточно подробному исследованию [6—12], то вызывающие его химические процессы изучались весьма ограниченно и выводы о них делались лишь на основании косвенных данных [13—17].

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования роли и характера окислительного процесса, развивающегося в этих условиях в каучуке.

В качестве модели для исследования был выбран углеводород полизопренового каучука (СКИ) \* с исходным молекулярным весом 489 000, подвергавшийся предварительно тщательной очистке. Выбор такой модели диктовался тем, что при окислении этот каучук подвергается преимущественно процессу деструкции.

Пластикацию каучука проводили на микроэлектровальцах на воздухе. Зазор между валками составлял 0,4 мм. Параллельно проводили окисление пленок каучука толщиной 0,4 мм в термостате в атмосфере воздуха.

Химические изменения каучука в процессе пластикации, а также при прогреве изучали методом ИК-спектроскопии \*\*. Спектры поглощения были получены на спектрометре UR-10 в области 3800—600 см<sup>-1</sup> при помощи призм из LiF и NaCl. Спектрометрическому исследованию подвергали пленки каучука (50 μ), полученные из бензольных растворов на пластинах из NaCl.

Структурные превращения каучука изучали по изменению его молекулярного веса, определяемого вискозиметрически [18].

На рис. 1 приведены спектры поглощения каучука, пластицированного на воздухе в течение 20 мин. при разных температурах — от 30 до 150°. Как видно из полученных данных, термомеханическая обработка каучука на вальцах приводит к появлению в спектре полос поглощения при 1750—1720 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям карбонильных групп (эти полосы возникают уже при 30°), а при 3450 см<sup>-1</sup>, характерных для гидроксильных групп [19, 20]. Усиление общего поглощения в области 1400—900 см<sup>-1</sup> при температурах выше 120° обусловлено образованием вторичных продуктов окисления каучука [20].

\* Полизопреновый каучук получен полимеризацией в присутствии лития.

\*\* ИК-спектры поглощения каучука были сняты Н. К. Косиор.

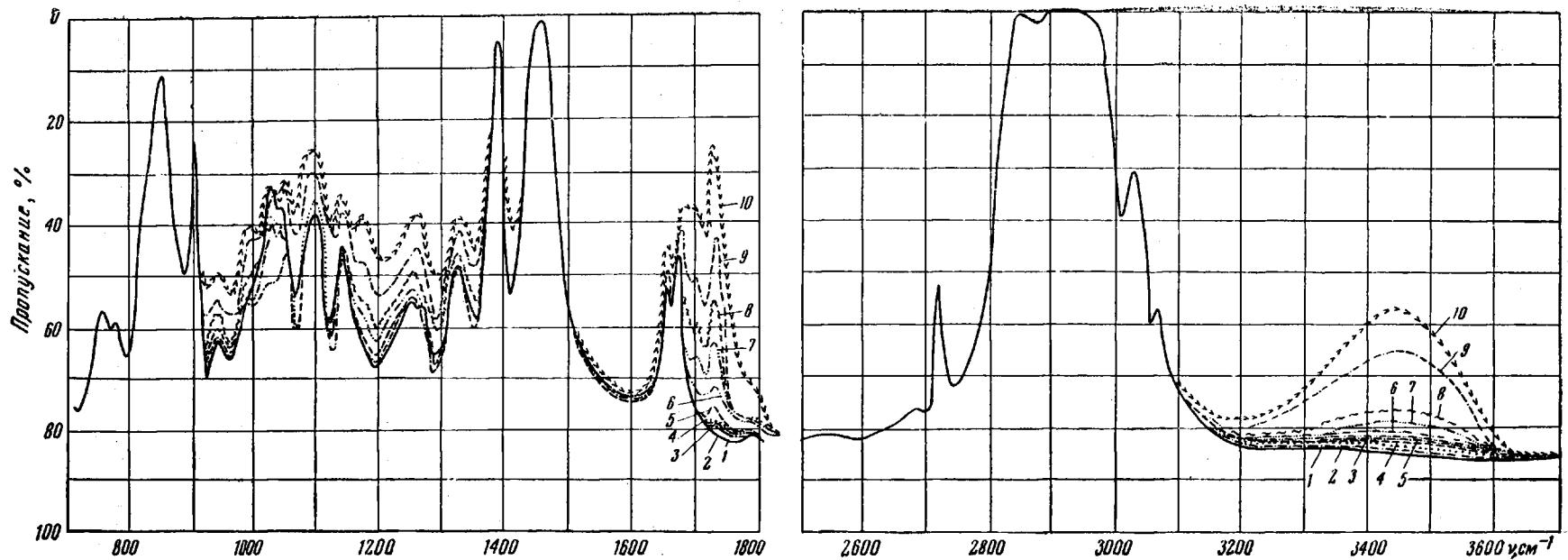


Рис. 1. ИК-спектры каучука без ингибитора в процессе механической пластикации его при разных температурах:  
 1 — исходный каучук, 2 — 40°, 3 — 60°, 4 — 80°, 5 — 100°, 6 — 110°, 7 — 120°, 8 — 130°, 9 — 140°, 10 — 150°

*С повышением температуры пластикации наблюдается увеличение интенсивности перечисленных полос, т. е. повышение содержания соответствующих кислородсодержащих групп, которое уже при 120° достигает большого значения.*

При нагревании каучука на воздухе в течение 20 мин. при тех же температурах заметное накопление кислородсодержащих групп наблюдается лишь начиная со 110°. В этом случае возникают, в основном, только карбонильные группы, содержание которых значительно меньше, чем в условиях пластикации при тех же температурах (рис. 2).

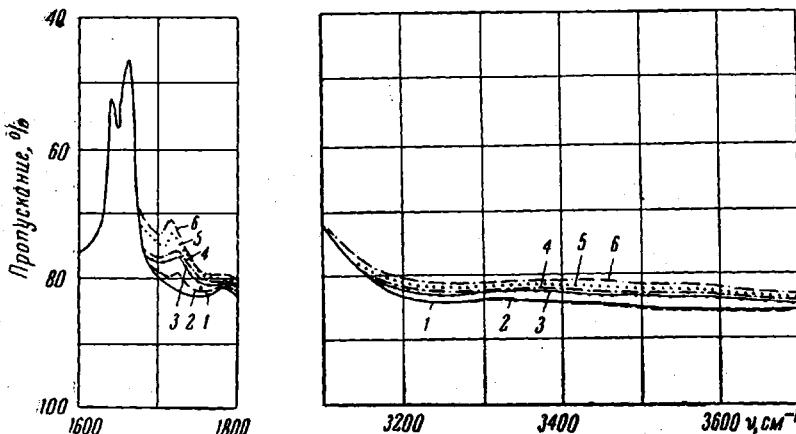


Рис. 2. ИК-спектры поглощения каучука без ингибитора в процессе прогрева его при разных температурах:

1 — исходный каучук, 20, 80, 100°; 2 — 110°, 3 — 120°, 4 — 130°, 5 — 140°, 6 — 150°

На рис. 3, 4 приведены спектры, характеризующие накопление кислородсодержащих групп при пластикации и термоокислительной обработке каучука в атмосфере воздуха при 30 и 130° во времени. Появление кислородсодержащих групп в процессе пластикации при 130° наблюдается уже через 5 мин. после начала опыта. При 30° заметное накопление этих групп наблюдается только после 20 мин. вальцевания. Нагревание каучука при 130° приводит к накоплению лишь незначительного количества карбонильных групп — через 20 мин. прогрева оно оказывается примерно в 4,5 раза меньше, чем в процессе пластикации при этой же температуре. При 30° спектр каучука совсем не изменяется.

Приведенные экспериментальные результаты демонстрируют развитие интенсивного окисления каучука в процессе пластикации при температуре выше 80°, а также наличие существенного эффекта механической активации процесса окисления.

Какова же роль кислорода в общем комплексе изменения структуры каучука при пластикации?

На рис. 5, а представлены данные об изменении молекулярного веса каучука при пластикации на воздухе и в атмосфере аргона\*. При 140° характер кривых значительно отличается друг от друга (кривые 1 и 3). На воздухе происходит резкое монотонное уменьшение молекулярного веса до очень малой величины, после чего он практически остается постоянным.

В инертной среде деструкция протекает значительно медленнее, молекулярный вес уменьшается лишь примерно на 60%, после чего начинает преобладать процесс структурирования. Такое различие в скоростях процесса деструкции, а также в характере кривых можно трактовать как ре-

\* Пластикацию каучука в этой серии опытов проводили на микровальцах, помещенных в герметичный шкаф. Вальцы охлаждали и нагревали водой и паром соответственно и, в отличие от микроэлектровальцев, они имели фрикцион (1 : 1,3).

результат действия кислорода в двух направлениях: 1) развития механически активированной окислительной деструкции, связанной как с реакцией изомеризации и распада перекисного радикала, так и с некоторыми реакциями превращения стабильных перекисей. Отсюда в атмосфере кислорода общая скорость и степень деструкции каучука должна быть большей, чем в атмосфере аргона, где деструкция обусловлена лишь термо-

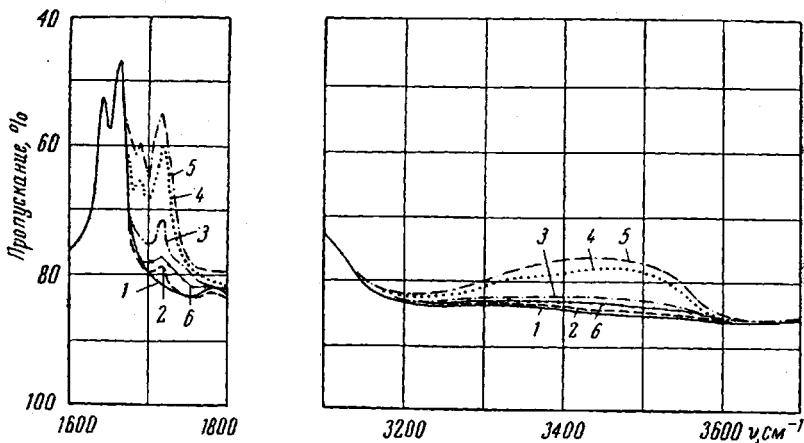


Рис. 3. ИК-спектры поглощения каучука без ингибитора, пластифицированного при 30 и 130° в течение различного времени:

1 — исходный каучук; 2 — 5 мин. при 130°; 3 — 10 мин. при 130°; 4 — 15 мин. при 130°; 5 — 20 мин. при 130°; 6 — 20 мин. при 30°.

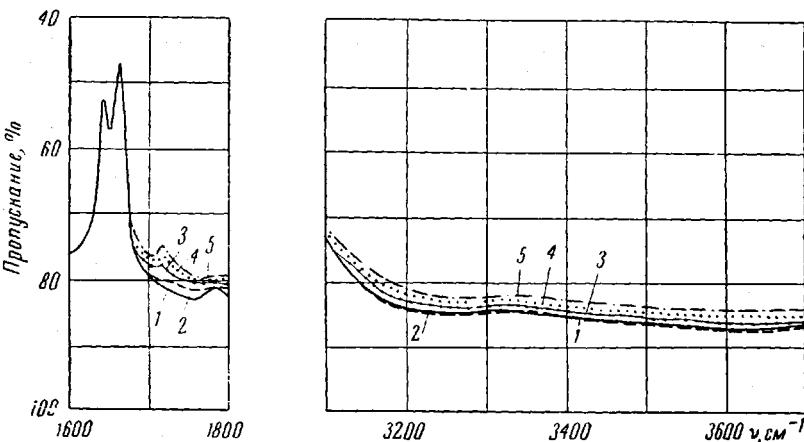


Рис. 4. ИК-спектры поглощения каучука без ингибитора, прогретого при 130° в течение различного времени:

1 — исходный каучук; 2 — 5 мин.; 3 — 10 мин.; 4 — 15 мин.; 5 — 20 мин.

механическим воздействием; 2) препятствия рекомбинации радикалов (или взаимодействию их с двойными связями), возникающих в результате термомеханического разрыва углеводородной цепи. В этом случае кислород способствует торможению процесса структурирования полимера, который протекает беспрепятственно в атмосфере аргона и тем самым также увеличивает степень деструкции каучука.

Для выяснения относительной роли обоих механизмов действия кислорода в процессе пластикации каучука мы попытались разделить их введением в каучук сильного ингибитора окислительного процесса — N-фенил-N'-изопропил-n-фенилендиамина \*.

\* Ингибитор окисления вводили в бензольный раствор каучука в количестве 40 ммолей/л.

Ранее было показано [21—23], что ингибиторы типа аминов взаимодействуют с кислородсодержащими радикалами окисляющегося полимера и не способны реагировать с радикалами со свободной валентностью при атоме углерода ( $R'$ ). Таким образом, при пластикации каучука амины никак не могут влиять на скорость рекомбинации радикала  $R'$ , т. е. на структурирование полимера. Они также тормозят скорость инициирования окислительного процесса [3] и непосредственный термомеханический разрыв молекулярных цепей. Ингибиторы этого типа способны лишь снижать длину кинетической цепи при окислении и тем самым подавлять окислительную деструкцию полимерных молекул.

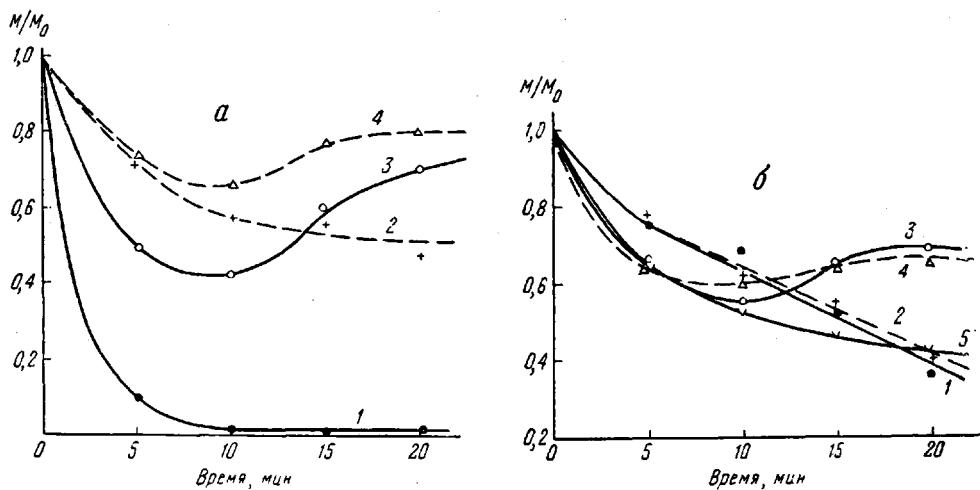


Рис. 5. Кинетика изменения молекулярного веса каучука, содержащего ингибитор, в процессе пластикации на воздухе и в токе аргона: *a* — при  $140^\circ$ , *b* — при  $15^\circ$ :

- 1 — пластикация на воздухе без ингибитора;
- 2 — пластикация на воздухе в присутствии N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина;
- 3 — пластикация в токе аргона без ингибитора;
- 4 — пластикация в токе аргона в присутствии N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина;
- 5 — пластикация в токе аргона в присутствии 4-оксипиперидола

Как было предварительно установлено, при пластикации каучука в токе аргона за счет наличия следов кислорода в системе имеет место развитие медленного окислительного процесса. В связи с этим ингибитор использовался при проведении опытов по пластикации как в кислороде, так и в аргоне.

Кинетика изменения молекулярного веса при пластикации каучука, содержащего ингибитор, при  $140^\circ$  представлена на рис. 5, *a* (кривые 2 и 4).

Из рисунка видно, что скорость деструкции в первом периоде не зависит от среды, в которой проводится опыт. Эта скорость несколько меньше, чем при пластикации в аргоне без ингибитора, и почти в три раза меньше, чем при пластикации без ингибитора на воздухе. После достижения оптимального значения молекулярный вес каучука в атмосфере воздуха меняется незначительно, а в аргоне — начинает возрастать. Таким образом, по своему характеру полученные кривые воспроизводят кривые, относящиеся к пластикации каучука в отсутствие ингибитора (рис. 5, *a*, кривые 1 и 3).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что основную роль в падении молекулярного веса при пластикации каучука при высоких температурах на воздухе играет процесс окислительной деструкции. Доля термомеханических разрывов (или механического инициирования окисления) составляет  $\sim 30\%$  от общего падения молекулярного веса. Ингибиторы окислительного процесса при этом могут оказывать существенное влияние на скорость деструкции каучука. «Обрыв» радикалов  $R'$  на кислороде играет существенную роль лишь после достижения «оптимального» значения

молекулярного веса, препятствуя в дальнейшем структурированию полимера.

Скорость пластикации каучука при низкой температуре ( $15^{\circ}$ ) на воздухе (рис. 5, б) значительно меньше, чем при высокой температуре; однако кривые, характеризующие падение молекулярного веса, в обоих случаях подобны. В атмосфере аргона кривая также подобна той, которая была получена при высоких температурах. Минимальное значение молекулярного веса при этом несколько меньше. Скорость деструкции каучука на воздухе и в аргоне близка. Ингибитор практически не оказывает влияния на деструкцию каучука в обеих средах.

Иная картина наблюдается при пластикации каучука в этих условиях в присутствии стабильного свободного радикала — 4-оксипиperiодола\* (рис. 5, б, кривая 5). В противоположность аминам, 4-оксипиperiодол реагирует с радикалами со свободной валентностью при атоме углерода R' и практически не способен реагировать с кислородсодержащими радикалами полимера. Кинетика пластикации в присутствии 4-оксипиperiодоланосит монотонный характер, молекулярный вес каучука в течение всего времени пластикации снижается. Такое различие в характере кривых (рис. 5, б, кривые 3—5) можно объяснить тем, что низкомолекулярный стабильный радикал, подобно кислороду, взаимодействуя с углеводородными радикалами каучука, препятствует их рекомбинации, увеличивая тем самым степень деструкции каучука.

Изложенное однозначно доказывает, что при низкой температуре процесс деструкции определяется, как это ранее предполагалось [6, 24], механическим разрывом молекулярных цепей.

Отсутствие влияния ингибитора на изменение молекулярного веса каучука в аргоне является дополнительным подтверждением того, что ингибиторы типа аминов не взаимодействуют с радикалами R'.

Авторы выражают благодарность Э. Г. Розанцеву за предоставление 4-оксипиperiодола.

### Выводы

1. В процессе пластикации каучука без ингибитора при температурах выше  $80^{\circ}$  происходит накопление значительного количества кислородсодержащих групп. Наиболее интенсивно накапливаются карбонильные группы.

2. Прямым методом показан эффект и степень увеличения интенсивности окислительного процесса при пластикации каучука как вследствие механической активации, так и за счет термомеханического инициирования.

3. Рассмотрены два направления действия кислорода и выявлена их относительная роль в изменении структуры каучука при пластикации в различных условиях.

4. В процессе пластикации при высоких температурах деструкция каучука обусловлена главным образом развитием окислительного процесса.

5. На более дальних стадиях пластикации приобретает серьезное значение «обрыв» радикалов R' на кислороде, препятствующий развитию процесса структурирования.

6. Роль кислорода при умеренных температурах, где решающее значение имеет механическая деструкция каучука, сводится главным образом к торможению структурирования полимера путем взаимодействия с R' радикалами.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
9 V 1964

\* 4-Оксипиperiодол был синтезирован в Институте химической физики АН СССР, в лаборатории проф. М. Б. Неймана.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргии, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 105, 751, 1955.
2. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргии, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. Льюис-Риера, Докл. АН СССР, 93, 523, 1953.
3. А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс, Н. Н. Лежнев, Докл. АН СССР, 71, 319, 1950.
4. А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, Докл. АН СССР, 93, 519, 1953.
5. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
6. W. Busse, Industr. and Engng Chem., 24, 140, 1932.
7. И. И. Жуков, В. А. Комаров, Е. И. Грибова, Н. Л. Селиванова, Синтетич. каучук, 1936, № 4, 4.
8. M. Pike, W. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
9. А. С. Новиков, М. В. Колескова. Химич. пром-сть, 1951, № 12, 353.
10. Э. Я. Девирц, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1959, № 7, 21.
11. Б. К. Кармин, Г. Э. Бетц, Исследование в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 129.
12. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 20, 674, 1958.
13. G. Auger, C. Mooge, W. Watson, J. Polymer Sci., 19, 1, 1956.
14. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, Д. М. Певзнер, Докл. АН СССР, 112, 449, 1957.
15. И. А. Туторский, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1960, № 5, 3.
16. А. Л. Гольденберг, Высокомолек. соед., 3, 1224, 1961.
17. Т. Хасигути, Д. Фурукава, С. Ямасита, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 34, 993, 1961.
18. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, Л.—М., 1951, 228.
19. А. В. Каракин, Успехи химии, 30, 1050, 1961.
20. Б. В. Столяров, Ж. прикл. химии, 34, 2726, 1961.
21. И. А. Шокин, Диссертация, 1960.
22. Б. А. Долгоплоский и др., Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 303.
23. Л. Г. Ангерт, Диссертация, 1959.
24. А. С. Новиков, Диссертация, 1945.

---

## THE ROLE OF OXYGEN IN THE MASTICATION OF RUBBER

*L. G. Angert, G. N. Mikhailova, A. S. Kuzminskii*

### Summary

The role and nature of the oxidation process taking place during rolling of polyisoprene rubber has been investigated. Rolling of the rubber without inhibitor in air at temperatures above 80° leads to the accumulation of appreciable amounts of oxygen-containing groups. The effect of the mechanical activation of the oxidation processes under various rolling conditions has been shown straightforwardly. The shares of oxidative and mechanical degradation in the mechanochemical action of rubber at various temperatures have been ascertained. It has been confirmed by direct experiment that degradation of rubber masticated at high temperatures is due mainly to development of oxidative reactions. At moderate temperatures the principal role is played by mechanical breakdown of the molecular chains. The role of oxygen is to lower the degree of structuration of the rubber.

---