

УДК 678.01:53+678.76

**ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ КАУЧУКОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ
СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ**

E. V. Резцова, Г. В. Чубарова

После того как было установлено, что структурные превращения в полимерах при действии механических сил вызываются разрывом химических связей с образованием свободных радикалов, изучение процессов механо-креминга было направлено на изучение реакционноспособности образующихся макрорадикалов. До недавнего времени механизм деструкции полимеров изучался косвенными методами, главным образом по влиянию активно действующих добавок на скорость и предел деструкции [1, 2]. Применение метода ЭПР дает возможность прямого экспериментального определения количества образующихся макрорадикалов, их структуры и взаимных превращений [3, 4]. При механических воздействиях выше температуры стеклования макрорадикалы эластомеров обнаружить не удается, так как они мгновенно погибают вследствие рекомбинации или диспропорционирования. Поэтому при изучении радикального механизма деструкции каучуков использовалось введение стабильного свободного радикала в каучук, так как стабильные радикалы являются удобными моделями для исследования реакционной способности молекул. Характер взаимодействия стабильного радикала с макрорадикалами каучука позволяет оценить активность и изменения макрорадикалов в процессе переработки.

Объектами исследования являлись натуральный каучук (НК) и синтетический полизопрен (СКИ-3), незаправленный стабилизаторами в процессе полимеризации. НК перед пластикацией подвергали очистке холодной экстракцией в токе инертного газа. В качестве стабильного свободного радикала был использован продукт окисления 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолина (сантофлекса AW), методика получения и свойства которого описаны в работе [5]. Наряду со стабильным радикалом применяли добавку сантофлекса AW, являющегося одним из компонентов резиновых смесей. Концентрация вводимых добавок составляла 0,1 и 1% на каучук. Переработку каучука с добавками проводили в инертной среде. С этой целью использовали лабораторные микровальцы с герметическим шкафом, который перед опытом продували аргоном. Пластикацию осуществляли на плотно поджатых вальцах с зазором между вальками 0,1—0,15 мм при охлаждении водой. Продолжительность механического воздействия оценивали по числу пропусков каучука через зазор вальцев и она изменялась в пределах от 0 до 100 пропусков. Изменение молекулярной структуры каучуков в процессе вальцевания определяли по изменению вязкости растворов полимеров и содержанию гель-фракции. Вязкость измеряли в 1%-ном растворе каучука в бензоле при 25°. Содержание гель-фракции (%) определяли по отношению веса перастворимого остатка к исходной навеске каучука. Структуру геля определяли по максимуму набухания в бензоле.

Используемый в работе стабильный свободный радикал синтезировали, тщательно очищали и проверяли на стабильность. Структуру радикала идентифицировали методом ИК-спектроскопии и ЭПР. ИК-спектры поглощения радикала показывали наибольшие различия (по сравнению с исходным продуктом) в области частот 3365 и 1345 см^{-1} , которые связаны с колебаниями группы NH и связи N—O. Спектр бензольного раствора радикала (рис. 1) представляет собой триплет с соотношени-

ем интенсивностей $1:1:1$ и расщеплением между компонентами ~ 12 эрстед. Стабильность радикала, обусловленную наличием в молекуле метильных групп, создающих стерические препятствия неспаренному электрону, и системой сопряженных связей, проверяли при хранении, растворениях в бензоле и в растворах каучуков при комнатной и повышенных температурах. Было показано, что концентрация радикала в 1%-ных растворах каучуков практически не менялась при хранении.

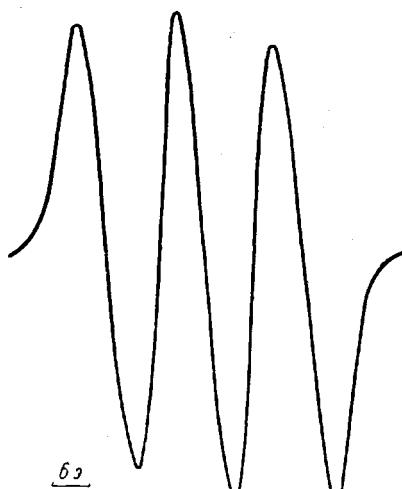


Рис. 1. Спектр ЭПР радикала 2,2,4-trimethyl-6-этокси - 1,2-dигидрохиноина в бензоле

Взаимодействие макрорадикалов каучука со стабильным свободным радикалом, введенным в каучук при совместной деструкции, оценивали по количеству радикала, находящегося в системе каучук — радикал. Концентрацию стабильного радикала определяли в 1%-ных бензольных растворах каучука после различного числа пропусков его через зазор валков по измерению второй компоненты триплета спектра ЭПР на спектрометре РЭ-1301. Было установлено, что в системе каучук — стабильный радикал концентрация радикала менялась в процессе вальцевания, причем увеличение длительности переработки вызывало отчетливое падение концентрации. Результаты измерений приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2). Кривая 1 показывает изменение концентрации стабильного радикала в зависимости от продолжительности переработки. Показано, что изменение пластикации от 0 до 100 пропусков через зазор приводит к падению концентрации стабильного радикала с $2,75 \cdot 10^{16}$ до $1,0 \cdot 10^{16}$ на 1 г полимера. Кривая 2 показывает изменение количества стабильного радикала в растворе каучука, в который он был введен непосредственно перед опытом и не подвергался никаким механическим воздействиям за время опыта. Как видно из рисунка, концентрация радикала в растворе каучука практически не меняется со временем, что указывает на отсутствие рекомбинации радикалов сантофлекса AW друг с другом и их взаимодействия с углеводородом (с каучуком). Изменение концентрации стабильного радикала со временем пластикации каучука в смеси с указанным радикалом, следовательно, происходит только за счет его взаимодействия с макрорадикалами каучука, образующимися при разрыве молекул. Наибольшие изменения в концентрации радикала происходят в начальный период деструкции, что находится в соответствии с изменениями молекулярного веса каучуков. Это указывает на высокую концентрацию макрорадикалов каучука и их большую активность в начальный период механической деструкции. В результате взаимодействия с макрорадикалами каучука общая концентрация стабильного радикала в системе падает. При отсутствии в системе активных добавок, блокирующих места разрывов цепей, макрорадикалы взаимодействуют друг с другом, приводя к об-

менданию концентрации. Результаты измерений приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2). Кривая 1 показывает изменение концентрации стабильного радикала в зависимости от продолжительности переработки. Показано, что изменение пластикации от 0 до 100 пропусков через зазор приводит к падению концентрации стабильного радикала с $2,75 \cdot 10^{16}$ до $1,0 \cdot 10^{16}$ на 1 г полимера. Кривая 2 показывает изменение количества стабильного радикала в растворе каучука, в который он был введен непосредственно перед опытом и не подвергался никаким механическим воздействиям за время опыта. Как видно из рисунка, концентрация радикала в растворе каучука практически не меняется со временем, что указывает на отсутствие рекомбинации радикалов сантофлекса AW друг с другом и их взаимодействия с углеводородом (с каучуком). Изменение концентрации стабильного радикала со временем пластикации каучука в смеси с указанным радикалом, следовательно, происходит только за счет его взаимодействия с макрорадикалами каучука, образующимися при разрыве молекул. Наибольшие изменения в концентрации радикала происходят в начальный период деструкции, что находится в соответствии с изменениями молекулярного веса каучуков. Это указывает на высокую концентрацию макрорадикалов каучука и их большую активность в начальный период механической деструкции. В результате взаимодействия с макрорадикалами каучука общая концентрация стабильного радикала в системе падает. При отсутствии в системе активных добавок, блокирующих места разрывов цепей, макрорадикалы взаимодействуют друг с другом, приводя к об-

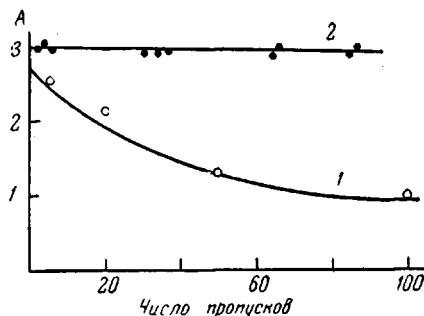


Рис. 2. Изменение концентрации стабильного радикала от продолжительности пластикации каучука:
1 — изменение концентрации стабильного радикала при совместной пластикации с каучуком, 2 — изменение концентрации стабильного радикала при хранении с каучуком.
А — концентрация стабильного радикала, $1/2 \cdot 10^{-16}$

разованию разветвлений и пространственной сетки. Характер и скорость этих процессов зависит от интенсивности механических воздействий, среды и других факторов.

Определение вязкости и содержания гель-фракции в каучуке со стабильным радикалом и без него явилось подтверждением данных, полученных при измерении концентрации стабильного радикала. Пластикация чистого НК (без добавок) в атмосфере инертного газа, как было показано ранее [6], ведет к образованию нерастворимой фракции, содержание которой растет со временем переработки до определенного предела, достигая

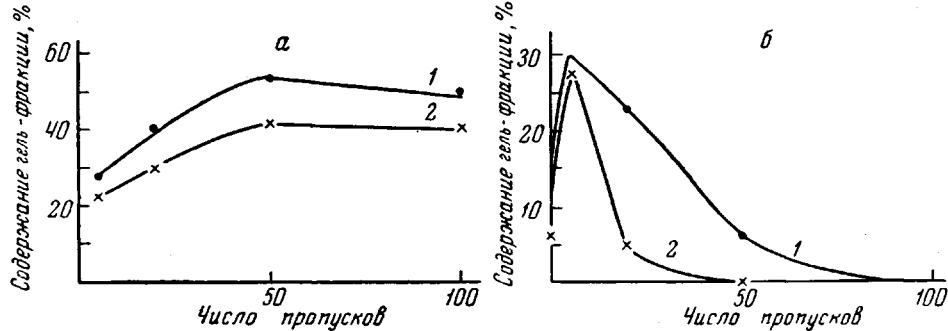


Рис. 3. Зависимость содержания гель-фракции от продолжительности пластикации:
а — в НК, б — в СКИ-3:

1 — без добавки, 2 — с 1% сантофлекса AW

50% от веса исходного каучука, а затем по мере увеличения продолжительности пластикации падает. Введение 1% сантофлекса AW также приводит к образованию гель-фракции, но ее содержание на 10—15% меньше, чем в случае чистого каучука для тех же времен переработки. В присутствии радикала механическая деструкция НК не приводила к образованию геля даже при длительной пластикации. Зависимость содержания гель-фракции от времени пластикации НК представлена на рис. 3, а. Понижение концентрации вводимой добавки радикала в 10 раз, т. е. до 0,1%, приводит к тому, что уже при 50 пропусках наблюдается интенсивное образование нерастворимой фракции. Это свидетельствует о расходе добавки радикала в самые начальные моменты пластикации, после чего идет образование поперечношитых структур. Содержание гель-фракции в НК, пластицированном с 0,1 и 1% радикала в течение 7 мин. (50 пропусков) таково:

Содержание радикала, %	без добавки	0,1	1
Содержание гель-фракции, %		53	41

Таким образом, изменяя содержание вводимого стабильного радикала, можно регулировать порог гелеобразования.

Исследование структурообразования в процессе пластикации проводили также на незаправленном стабилизаторами синтетическом полизопреновом каучуке СКИ-3. На рис. 3, б представлена зависимость содержания нерастворимой фракции от продолжительности пластикации. Пластикация незаправленного СКИ-3 в аргоне приводит к образованию геля, максимум содержания которого наблюдается уже в первый период пластикации (5 пропусков через зазор вальцов); увеличение времени переработки уменьшает содержание геля. При пластикации СКИ-3 с 1% сантофлекса AW также наблюдается образование гель-фракции, однако ее содержание меньше при тех же временах пластикации, что и для чистого каучука. Пластикация СКИ-3 со стабильным радикалом не вызывает образования геля, как и в случае НК.

Таким образом, для СКИ-3 наблюдается аналогичный характер гелеобразования в зависимости от продолжительности пластикации, как и в

случае НК. Сравнение результатов, полученных для НК и для СКИ-3, показывает, что в СКИ-3 при пластикации в инертной среде процессы структурообразования протекают в меньшей степени, чем в НК, но разрушение пространственной сетки идет с большей скоростью.

Данные о гелеобразовании находятся в соответствии с данными об изменении концентрации стабильного радикала и подтверждают тот факт, что стабильные радикалы, введенные в каучук, активно взаимодействуют с макрорадикалами, образующимися при механической деструкции, и препятствуют их взаимной рекомбинации и образованию поперечносшитых структур.

Существенные структурные изменения, вызываемые превращениями полимерных радикалов при механической переработке, указывают на необходимость изучения радикальных процессов при смешении, так как они влияют на формирование свойств сырых смесей и резин, полученных на их основе [7].

Авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому за помощь и советы в работе.

Выводы

1. Применение стабильных радикалов при механической обработке полизопреновых каучуков подтверждает радикальный механизм деструкции полимеров.
2. Стабильные радикалы расходуются в процессе переработки каучуков, в результате чего меняется их концентрация, регистрируемая методом ЭПР.
3. Взаимодействие стабильных радикалов с полимерами изменяет характер процессов деструкции и структурирования в каучуках при механических воздействиях.
4. Показана возможность регулирования процессов структурообразования при механических воздействиях изменением содержания стабильного радикала.
5. Радикальный механизм деструкции определяет направление процессов деструкции и структурирования, что в свою очередь влияет на свойства сырых смесей и вулканизатов.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
3 IX 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Резцова, Б. Г. Липкина, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 33, 656, 1959.
2. M. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
3. А. Н. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.
4. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. Л. Саминский, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физ., 29, 358, 1959.
5. А. А. Меджидов, А. Л. Бучаченко, Э. Г. Розанцев, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, серия химия, 1963, 1713.
6. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 20, 674, 1958.
7. Г. Л. Слонимский, Химич. наука и пром-сть, 1959, № 1, 73.

INVESTIGATION OF THE DEGRADATION OF RUBBER WITH THE AID OF STABLE RADICALS

E. V. Reztsova, G. V. Chubarova

Summary

The degradation of polyisoprenic rubbers (NR, SKI-3) by stable radicals in an inert medium has been investigated. It has been found by means of the EPR method that the stable radical concentration falls due to interaction of the radical with the rubber macroradicals. The addition of active agents affects the structuration process in the rubbers. Addition of a stable radical changes the direction of the secondary chemical reactions because of its reaction with the macroradicals, interfering with their recombination and the formation of three-dimensional structures.