

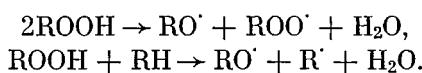
УДК 678.01:53+678.01:54+678.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП
В КАУЧУКАХ С ФЕНТИАЗИНОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

*И. Бениска, С. М. Кавун, З. Н. Тарасова,
Б. А. Догадкин*

Термическое окисление каучуков является цепной реакцией с вырожденными разветвлениями вследствие распада гидроперекисей, образующихся при окислении [1–3]. Одним из авторов [4, 5] недавно было показано, что гидроперекисные и перекисные группы возникают также при холодной пластикации каучука на воздухе.

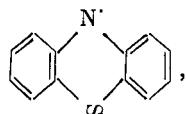
Особенно существенным является присутствие в каучуке гидроперекисей, поскольку именно они ответственны за инициирование окисления и деструкции [7]:



Как известно [7, 8], некоторые антиоксиданты не только ингибируют процесс окисления, обрывая цепи, но и взаимодействуют с гидроперекисями, разрушая их. Так, было показано [9], что высокоэффективный антиоксидант — фентиазин [10, 11] — уже при комнатной температуре взаимодействует с гидроперекисью кумола с образованием свободных радикалов по схеме:



Образующийся радикал (I), имеющий структуру



оказался достаточно стабильным, и его спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) был записан и интерпретирован.

Значительный интерес в связи с изложенным выше представляет возможность применения метода ЭПР с использованием фентиазина в качестве индикатора для определения присутствия гидроперекисных групп в каучуке, что и является предметом настоящей работы.

Объектами исследования явились образцы светлого крепа: 1) без предварительной обработки, 2) пластицированные в течение различного времени, 3) экстрагированные холодным ацетоном, 4) экстрагированные и пластицированные.

Известно, что натуральный каучук содержит достаточное количество примесей меди, чтобы дать интенсивный сигнал ЭПР [12]. Для извлечения этих примесей из каучука последний экстрагировали ацетоном.

Исследовали также образцы пластицированного, но не экстрагированного каучука, хранившиеся после пластикации 28 дней.

Пластикацию проводили на лабораторных вальцах (длина — 400 мм, диаметр — 150 мм, фрикция — 1 : 1,2; зазор между валками — 0,2—0,3 мм). Вальцы охлаждались водой. В некоторых образцах пластицированного каучука содержание перекисей было определено йодометрически [2, 4]. По предварительной оценке этим методом, в зависимости от условий (величина зазора, температура валков, время хранения пластика- тов), содержание перекисных групп менялось от 10^{-3} до 10^{-2} вес.% в пересчете на активный кислород.

Спектры ЭПР снимали в ампулах диаметром 3—4 мм. В ампулы помещали каучук (0,1—0,2 г) и 0,1 мл раствора фентиазина в бензоле ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), после чего их обезгаживали и зашивали в вакууме (10^{-2} мм). Измерения производили на радиоспектрометре РЭ-1301.

В образцах исходного каучука не было обнаружено paramagnитного поглощения. Каучук,

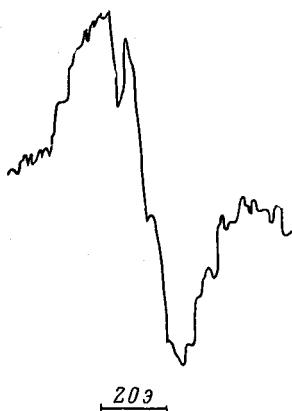


Рис. 1

Рис. 1. Сигнал ЭПР в каучуке, пластицированном 30 мин. и обработанном раствором фентиазина после хранения в течение 4 недель
Намечающаяся тройная связь связана, видимо, с взаимодействием неспаренного электрона с ядром N^{14} ($I = 1$)

Рис. 2. Спектр ЭПР в образце «светлого крепа», снятый через день после пластикации (30 мин.)

Перед записью спектра каучук обрабатывали раствором фентиазина. Интенсивный квадруплет связан с присутствием paramagnитных ионов Cu^{+2} , имеющих ядерный спин $I = \frac{3}{2}$

подвергнутый пластикации, но не обработанный раствором фентиазина, дал широкий сигнал ЭПР (~ 300 э), который немного сужался с повышением температуры; интерпретировать этот спектр не удалось.

В каучуке, пластицированном 30 мин. (образец хранился 4 недели, содержание кислорода в перекисных группах составляло 0,01—0,015 вес.-%), обнаружен слабый сигнал ЭПР после добавления раствора

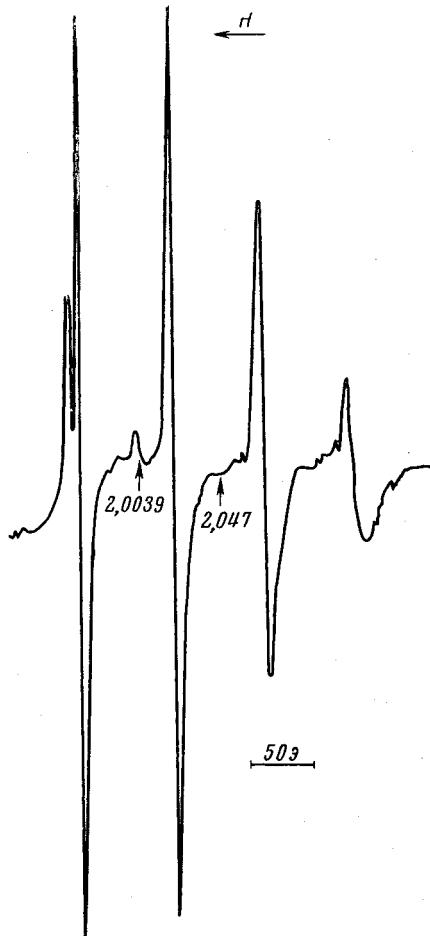
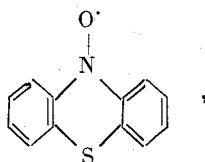


Рис. 2

фентиазина в бензоле (рис. 1). Из рисунка видно, что в спектре намечается триплетная структура; ширина сигнала между точками максимального наклона ~ 24 э. С повышением температуры происходило необратимое исчезновение сигнала.

В свежеприготовленных образцах пластицированного каучука, обработанного раствором фентиазина, обнаружен интенсивный сигнал ЭПР, имеющий 4 линии с расщеплением 81 э и $g = 2,047$ (рис. 2). Полученный спектр хорошо согласуется с литературными данными о спектрах ЭПР комплексов двухвалентной меди [6, 12] с $g = 2,050$. Квадруплетная структура спектра связана с величиной ядерного спина меди, равного $3/2$.

На рис. 3, а приведен спектр ЭПР непластицированного экстрагированного образца «светлого крепа», снятый после добавления раствора фентиазина. Для сравнения на рис. 3, б показан спектр ЭПР радикалов азотокисли фентиазина [9], снятый при высоком уровне ВЧ-модуляции



образующимся в модельной системе гидроперекись кумона — фентиазин в растворе бензола. Этот азотокислый радикал возникает вследствие реакций [9]:

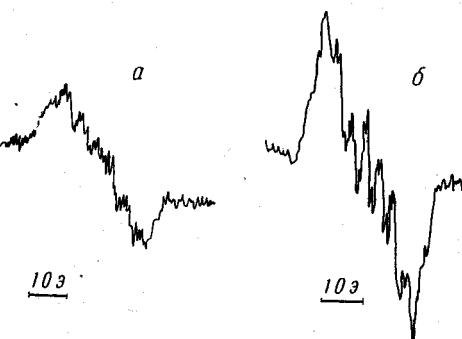
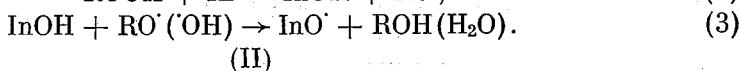
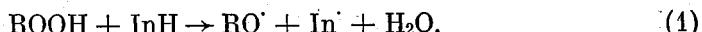


Рис. 3. а — Спектр ЭПР непластицированного экстрагированного холодным ацетоном образца «светлого крепа» после обработки раствором фентиазина; б — спектр ЭПР радикалов азотокисли фентиазина [9], снятый при высоком уровне ВЧ-модуляции

Величина g -фактора сигнала (рис. 3, а), равная $2,0039 \pm 0,0003$, совпадает с g -фактором радикала (II) в модельной системе. В обоих случаях (рис. 3, а и б) на сигналах видна отчетливая СТС, состоящая по крайней мере из 7 компонент; ширина сигналов между точками максимального наклона (24 э) также одинакова. Оба спектра записаны при высоких уровнях высокочастотной модуляции магнитного поля, поэтому наблюдалось неполное расщепление. Полностью разрешенный спектр радикала (II) приводится в работе [9]; там же дана его интерпретация.

Причиной образования гидроперекисей в экстрагированном каучуке является, видимо, начало низкотемпературного окисления каучука после экстракции естественных стабилизаторов.

В экстрагированных образцах, подвергнутых последующей пластикации, вновь наблюдался квадруплет от меди, как на рис. 2, однако его интенсивность была ниже (рис. 4, а и б). Из рис. 4 видно, что между первой и второй компонентами квадруплета появляется сигнал с g -фактором, близким к 2,0039, соответствующий радикалу (II). Относительная интенсивность квадруплета, как видно из рис. 4, выше при большем времени пластикации. Из этих данных также следует, что экстракция холодным ацетоном (24 часа) позволила в некоторой степени снизить концентрацию меди. Оценка концентрации гидроперекисных групп (в пересчете на вес кислорода), прореагировавших с фентиазином с образованием радика-

ла (II), дает величину 10^{-4} — 10^{-3} вес. %, что составляет до 10% всех перекисных групп, определяемых йодометрически.

Таким образом, согласно полученным данным, в процессе холодной пластикации натурального каучука происходит накопление гидроперекисных групп. Следует также предположить, что примеси меди присутствуют в исходном необработанном светлом крепе в диамагнитной форме Cu^{+1} . Этому способствует также легкое восстановление возможных примесей Cu^{+2} присутствующими в этом каучуке веществами растительного происхождения (продуктами распада протеинов, сахарами и др.). Пластика-

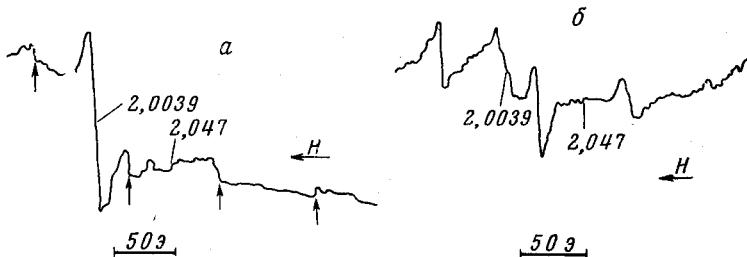
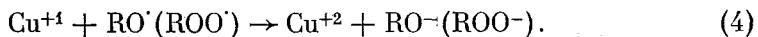


Рис. 4. Спектры ЭПР образцов «светлого крепа», экстрагированных ацетоном и пластицированных на вальцах: *а* — 15 мин. (стрелки внизу отмечают положение компонент квадруплета Cu^{+2}); *б* — 40 мин.

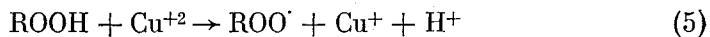
ция каучука в жестких условиях, сопровождающаяся интенсивным образованием в системе радикалов (аллильных, алкильных, перекисных), вызывает переход диамагнитной Cu^{+1} в парамагнитную по реакциям [13]:



Накопление Cu^{+2} , таким образом, определяется временем пластикации, что подтверждается экспериментально (рис. 4, *а* и *б*).

Причиной появления квадруплета является, видимо, образование комплекса двухвалентной меди с молекулой фентиазина.

Образование подобных комплексов металлов переменной валентности (Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2}) с антиоксидантами отмечается и в литературе [1, 14]. Возможно, что в случае фентиазина эта способность (наряду с другими факторами [9]) является причиной его высокой ингибирующей эффективности. В процессе хранения пластикатов образовавшаяся при пластикации Cu^{+2} восстанавливается присутствующими в системе гидроперекисями [15]:



или упомянутыми выше примесями.

Таким образом, очевидно, что при исследовании различных процессов, протекающих в каучуках с участием свободных радикалов, необходимо учитывать возможное присутствие парамагнитных ионов переменной валентности. Неучет этих примесей может привести и привел в ряде случаев некоторых исследователей [16, 17] к различной интерпретации одних и тех же результатов.

Особенно важным является присутствие ионов металлов переменной валентности в синтетических каучуках (следы полимеризационных катализаторов). Образуя с гидроперекисями каучука окислительно-восстановительные системы, они тем самым катализируют низкотемпературный распад гидроперекисей, что, в конечном счете, ведет к деструкции. Результаты исследования этих систем будут рассмотрены позднее.

Выводы

1. В натуральном каучуке, подвергнутом холодной пластикации, обнаружены гидроперекисные группы, вызывающие переход антиоксиданта фентиазина в соответствующий азотокислый радикал, аналогично реакции, протекающей с модельной тидроперекисью.

2. Сигнал ЭПР обнаруживается также в экстрагированных на воздухе (но не пластицированных) образцах каучука вследствие накопления гидроперекисей в результате низкотемпературного окисления каучука, очищенного от естественных стабилизаторов.

3. В образцах свежепластицированного каучука сигнал ЭПР азотокиси фентиазина маскируется интенсивным сигналом, связанным с присутствием парамагнитных ионов Cu^{+2} , образующихся при пластикации из имеющихся в исходном каучуке диамагнитных примесей Cu^{+1} .

4. Обнаружено образование комплексов фентиазина с парамагнитными ионами Cu^{+2} , что, видимо, является одной из причин высокой ингибирующей эффективности этого антиоксиданта.

Словакский политехнический институт, Братислава
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
21 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
2. Х. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, Р. И. Милютинская, Химические свойства и модификация полимеров. Изд. «Наука», 1964, стр. 265.
3. H. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
4. J. Beniska, E. Staudner, Chem. Zvesti, 17, 330, 1963.
5. J. Beniska, E. Staudner, P. Citovicky, Sbor. Chem. faculty, 1963, 113.
6. Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, Ж. структ. химии, 6, 773, 1965.
7. В. С. Пудов, М. Б. Нейман. Нефтехимия, 2, 918, 1962.
8. K. U. Ingold, J. Inst. Petrol, 47, 375, 1961.
9. С. М. Кавун, Тезисы научно-технич. конференции молодых ученых и специалистов Москвы, М., 1964.
10. З. Н. Тарасова, И. И. Эйтингон и др., Высокомолек. соед., 5, 892, 1963.
11. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 272.
12. Л. С. Дегтярев, Л. Н. Ганюк, Высокомолек. соед., 6, 28, 1964.
13. C. Walling, A. A. Zavitsas, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2084, 1963.
14. J. A. McMillan, B. Smaller, J. Chem. Phys., 35, 763, 1964; E. M. Roberts, W. S. Koski, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3006, 1960.
15. E. G. Hawkins, Organic peroxides, London, 1961, p. 47.
16. Г. А. Блох, Докл. АН СССР, 129, 361, 1959.
17. Б. А. Догадкин, С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. И. Саминский, В. А. Шершнев, Высокомолекул. соед., 2, 174, 1960.

STUDYING OF INTERACTION OF HYDROPEROXIDE GROUPS IN RUBBER WITH PHENTHIAZINE BY MEANS OF ESR METHOD

T. Beniska, S. M. Kavun, Z. N. Tarasova, B. A. Dogadkin

Summary

Determination of hydroperoxide groups in rubber was done using earlier developed method of interaction of hydroperoxides with antioxidant phenthiazine as discovered by ESR technique. It was found accumulation of peroxide groups in natural rubber at cold plastication. Hydroperoxides are also formed in upplasticated rubber after extraction that is connected with the beginning of low temperature oxidation due to taking out natural stabilizers. It was shown that admixtures of copper in natural rubber are diamagnetic (Cu^{+1}) and come into paramagnetic state at the reaction with macroradicals formed in the course of plastication.