

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ КАУЧУКА С СЕРОЙ
ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ**

A. С. Кузьминский, Г. В. Чубарова

Известно, что макромолекулярные радикалы каучука, возникающие в процессах вулканизации, старения и утомления резин могут взаимодействовать с находящимися в системе низкомолекулярными добавками, в частности с элементарной серой S_8 [1, 2]. Выяснение механизма такого

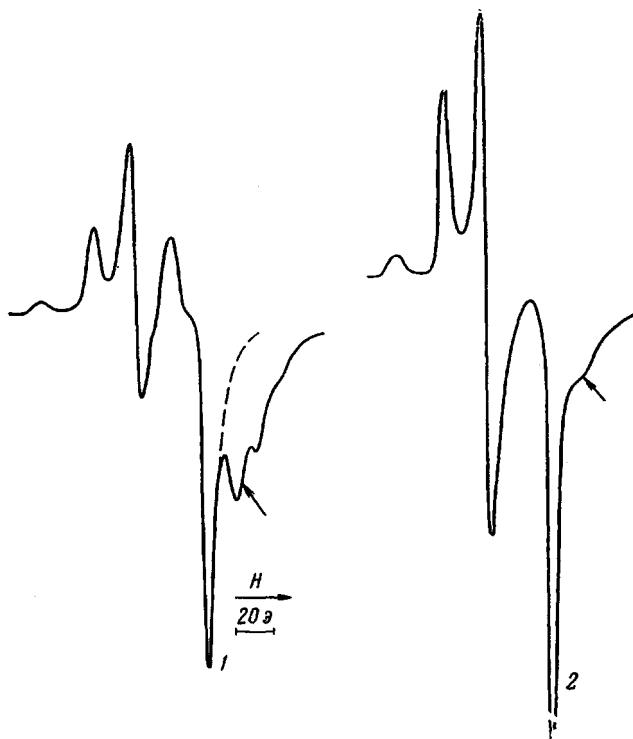


Рис. 1. Спектры ЭПР свободных радикалов образцов НК с серой после механической деструкции в вакууме при -196° , выдержанных при температурах: 1 — -196 и 2 — 60°

взаимодействия позволяет оценить вклад радикальных реакций в процессах, протекающих в каучуках в присутствии серы.

В работе исследовано взаимодействие макрорадикалов каучука с серой, возникающих при его механической деструкции в широком интервале температур, и рассмотрен механизм этого взаимодействия.

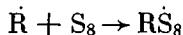
Объектами исследования были выбраны вулканизаты (НИК) с поперечными С—С связями, экстрагированные холодным ацетоном (20°) в токе инертного газа. Серу (3% на каучук) вводили из бензольного раствора путем набухания в нем образцов. Механическую деструкцию проводили на лабораторной вибромельнице в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) при -196° [3]. Продукты деструкции изучали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре -196° . Изменение концентрации радикалов и формы спектров ЭПР исследовали в диапазоне температур -196 — -40° .

Для размораживания образцов использовали криостат с автоматической регулировкой температуры, допускающей ее колебания в пределах $\pm 1^{\circ}$. Образец выдерживали при определенной температуре 20—30 мин., снова замораживали до -196° и при этой температуре производили запись спектра ЭПР.

При механической деструкции НК с серой в вакууме при -196° образуются свободные радикалы, спектр ЭПР которых показан на рис. 1 [1, 2]. Спектр представляет собой результат наложения двух спектров, один из которых — цистиновый сигнал ЭПР — характерен для радикалов со свободной валентностью на атоме серы и неоднократно наблюдался при разрушении белков, содержащих цистин [3], эбонита [4] и резин с поперечными полисульфидными связями [5]. Второй спектр (отмечен стрелкой) относится к радикалам, образующимся при разрыве основной цепи каучука [5, 6]. Пунктиром показано правое крыло «чистого» цистинового сигнала.

Различие g -факторов дает возможность проследить за изменениями спектров обоих видов радикалов при повышении температуры. На рис. 2 представлены кривые зависимости концентрации радикалов (в относит. ед.) от температуры. Как видно, в диапазоне температур от -196 до -120° концентрация тех и других радикалов не меняется. Выше этой температуры наблюдается заметное изменение концентраций радикалов (рис. 1 [2]), причем концентрация радикалов со свободной валентностью на атоме серы увеличивается (рис. 2, кривая 1), а концентрация углеводородных радикалов каучука — падает (рис. 2, кривая 2). В области температур фазового перехода (-80 — -60°) скорость этих изменений максимальна. Дальнейшее повышение температуры сопровождается постепенным исчезновением цистиновых сигналов и спектров радикалов со свободной валентностью на атоме углерода.

Цистиновый сигнал, возникающий при механической деструкции каучука с серой, не может быть обусловлен разрушением молекулярной серы, поскольку при измельчении низкомолекулярных веществ образование свободных радикалов не происходит и спектры ЭПР не наблюдаются [3]. Поэтому появление такого сигнала можно объяснить только взаимодействием макрорадикалов каучука с молекулой серы уже при -196° . Полимерный радикал, обладая избыточной энергией и находясь в одной «клетке» с молекулой серы, может инициировать раскрытие серного кольца; взаимодействие макрорадикала каучука с бирадикалом серы приводит к образованию полимерсульфидного радикала



Появление в спектре ЭПР линий, относящихся к радикалам со свободной валентностью на атоме углерода, можно объяснить следующим образом. Так как введенная сера занимает незначительную часть объема, занятого каучуком, следует предположить, что в исследуемой системе имеются локальные участки структуры, где отсутствуют молекулы элементарной серы. Разрыв макромолекул полимера в таких участках приводит к образованию радикалов со свободной валентностью на атоме углерода, которые не могут взаимодействовать с серой из-за полного подавления сегментального движения при -196° .

Увеличение концентрации полимерсульфидных радикалов в области температур фазового перехода (рис. 1, 2) происходит вследствие того, что при размораживании подвижности участков молекулярной цепи полимера увеличивается вероятность встречи полимерных радикалов с молекулами

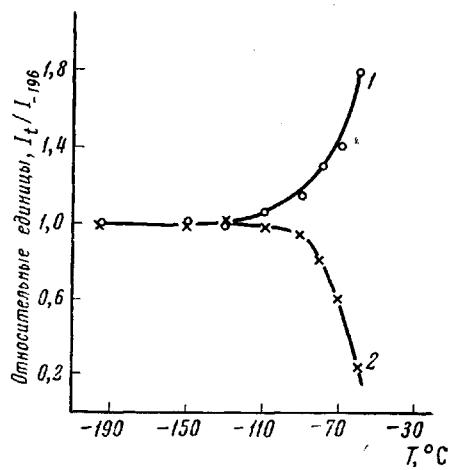


Рис. 2. Зависимость концентрации полимерсульфидных (1) и углеводородных (2) макрорадикалов от температуры

элементарной серы. Гибель полимерных радикалов при этих температурах обусловлена как реакцией с серой, так и их рекомбинацией. Эти процессы лимитируются скоростью диффузии сегментов полимерной цепи.

Следует отметить, что образование полимерсульфидных радикалов наблюдалось и при взаимодействии с серой макрорадикалов, возникших в каучуках под действием γ -излучения при -196° [7—9]. Однако при радиолизе ряда каучуков радикалы со свободной валентностью на атоме серы обнаруживаются только в области перехода из застеклованного состояния в высокоэластическое, т. е. при размораживании движений в системе. При механической деструкции взаимодействие полимерных радикалов с серой с образованием полимерсульфидных радикалов происходит уже при -196° , а в области фазового перехода наблюдается увеличение их концентрации.

Выводы

1. Показано, что при механической деструкции взаимодействие макромолекулярных радикалов каучука с серой с образованием полимерсульфидных радикалов имеет место при -196° и происходит по механизму «клетки».

2. При отсутствии серы в клетках в процессе образования полимерных радикалов, взаимодействие макрорадикалов с находящейся в системе серой происходит при температурах фазового перехода и лимитируется подвижностью сегментов полимерной цепи.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
13 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Успехи химии, **30**, 1013, 1961.
2. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
3. К. Ульберт, П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, **149**, 1194, 1963.
4. С. Н. Журков, В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, **6**, 1912, 1964.
5. П. Ю. Бутягин, В. Ф. Дроздовский, Д. Р. Разгон, И. В. Колбанев, Физика твердого тела, **7**, 941, 1965.
6. Е. В. Резцова, Г. В. Чубарова, Докл. АН СССР, **170**, 383, 1966.
7. З. Н. Тараксова, М. Я. Каплунов, В. Т. Козлов, Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **2**, 1201, 1968.
8. З. Н. Тараксова, М. С. Фогельсон, В. Т. Козлов, А. И. Кашилинский, М. Я. Каплунов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **4**, 1204, 1962.
9. В. Т. Козлов, З. Н. Тараксова, Б. А. Догадкин, Химия высоких энергий, **1**, 136, 1967.