УДК 678.71:678.01:54

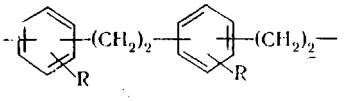
# ОБРАЗОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ СЕРОЙ

*В. С. Глуховской, Э. С. Костин*

При изучении процесса отверждения фенолформальдегидных смол методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было обнаружено наличие стабильных свободных радикалов, возникших, по мнению авторов [1], вследствие частичной термической деструкции полимера, так как процесс отверждения протекал при повышенных температурах >200°. Об образовании парамагнитных соединений в смазочных маслах в результате воздействия высокой температуры (250°) и окисления их кислородом воздуха сообщается в работе [2].

Рядом авторов [3—6] изучены закономерности образования радикалов в присутствии серы и галоидопроизводных под действием ионизирующих излучений в каучуках различных типов. Представляло интерес выяснить возможность образования стабильных парамагнитных соединений при термическом сульфидировании серой полимеров, содержащих бензольные кольца в цепи, разделенные группами $—CH_2—CH_2$ и S—S.

Ранее указывалось [7, 8], что при температуре выше 200° термическое сульфидирование низкомолекулярных полимеров типа

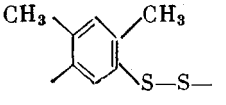



(I)

где R = —H, $—CH_3$, $—C_3H_7$, $—C_2H_5$, —Cl протекает по радикальному механизму. При этом бирадикалы серы $^{\cdot}S^{\cdot}_x$ отрывают атомы водорода из метиленовых групп мостика и алкильных заместителей [9].

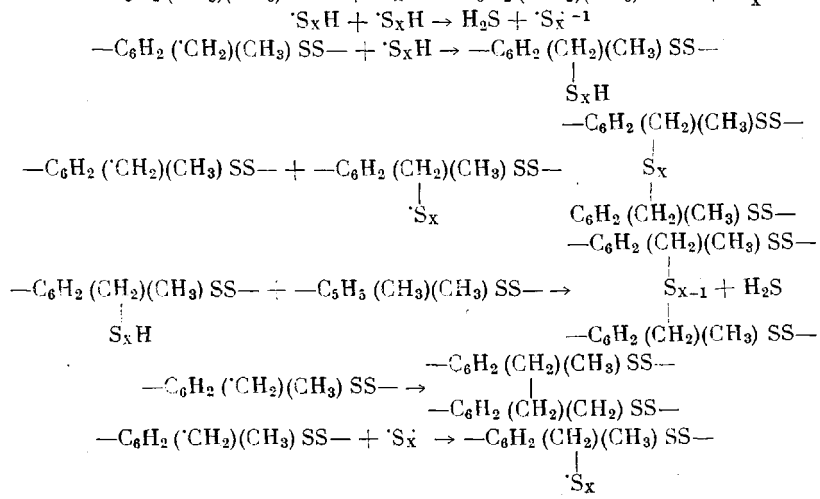
Можно ожидать, что в данном случае образуются парамагнитные соединения, которые, как известно, обнаруживаются методом ЭПР.

Для проверки этого предположения нами были проведены радиоспектрометрические исследования форполимеров: сульфидированных полифениленэтила (ПФЭС), политолуиленэтила (ПТЭС), полиэтилфениленэтила (ПЭФЭС), поликумиленэтила (ПКЭС), полихлорфениленэтила (ПХФЭС) и поли-(1,3-диметил)фениленсульфида (ПФСС). Исходные, не сульфидированные, полимеры ПФЭ, ПТЭ, ПЭФЭ, ПКЭ, ПХФЭ и ПФС представляют собой вязкие жидкости с молекулярным весом от 600 до 1500 [9]. Форполимеры синтезированы при весовом соотношении полимер : сера, равном 5, и температуре 230° по методике [10]. При сульфидировании поли-(1,3-диметил)фениленсульфида (ПФС), имеющего строение




образование форполимера происходит за счет отрыва атомов водорода из метильных групп заместителей в отличие от полиариленалкилов, о чем свидетельствует выделяющийся в процессе реакции $H_2S$ и отсутствие заметных изменений в ИК-спектре сульфидированного ПФС, за исключением появления слабой полосы при 2800 $см^{-1}$, принадлежащей $—CH_2$-группе (рис. 1).

Процесс образования форполимера ПФСС протекает, по-видимому, по следующим основным схемам:



Внедрение серы в дисульфидный мостик маловероятно, так как при температуре реакции мостик с сульфидностью выше $-S_2-$ должен разрушаться с выделением бирадикалов серы [11].

Образование же полисульфидов происходит при 150° без выделения сероводорода по реакции

$$RS_2R + nS \rightarrow RS_{2-n}R,$$

как показано на примере взаимодействия дибензилдисульфида с серой [12]. Все полученные форполимеры представляют собой твердые вещества с температурой плавления 40—65°, растворимые в ароматических и галоидсодержащих углеводородах, и имеют различное количество связанной серы (%):

| ПФС | ПФЭС | ПТЭС | ПЭФЭС | ПХФЭС | ПФСС | ПКЭС |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20,50 | 3,53 | 4,32 | 5,31 | 13,26 | 21,63 | 6,44 |

Свободная сера в изучаемых образцах отсутствовала. Содержание серы определяли по методике [13].

Образцы для исследований измельчали и навеску вещества (см. ниже) загружали в тонкостенную стеклянную ампулу, которую помещали в резонатор радиоспектрометра ЭПА-2.

Количество форполимера, взятого для анализа (*г*):

| ПФЭС | ПТЭС | ПЭФЭС | ПКЭС | ПХФЭС | ПФСС |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0159 | 0,0146 | 0,0394 | 0,0208 | 0,0555 | 0,0299 |

Спектры ЭПР снимали на воздухе при комнатной температуре.

Исходные полимеры ПФЭ, ПТЭ, ПЭФЭ, ПКЭ, ПХФЭ, ПФС не дают сигнала ЭПР до и после прогрева при 200° на воздухе.

У форполимеров обнаруживается довольно узкая ($\sim 10$ *э*) линия поглощения без признаков сверхтонкой структуры с *g*-фактором свободного электрона (рис. 2). Концентрация парамагнитных частиц (ПМЧ) состав-

ляет близкие по значению величины. Для калибровки кривых использовали $CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

Ниже приведена концентрация ПМЧ/г·$10^{20}$ в сульфидированных фторполимерах.

| ПФЭ | ПТЭС | ПЭФЭС |
|---|---|---|
| 0,5 | 0,12 | 0,15 |
| ПКЭС | ПХФЭС | ПФСС |
| 0,26 | 0,46 | 0,65 |

Сигнал не изменялся после хранения образцов в течение нескольких месяцев. Не наблюдалось изменения сигнала ЭПР и после расплавления навески. При растворении образцов в толуоле сигнал исчезает и не возникает после удаления растворителя вакуумированием.

Были поставлены опыты по получению форполимера непосредственно в стеклянной ампуле. После тщательного вакуумирования ампулы с исходным полимером и серой, взятых в указанных соотношениях, ее отпаивали и помещали в термостат при 230° на 3 часа, а затем охлаждали до комнатной температуры и снимали спектр ЭПР. Величина и форма сигнала не отличались от сигнала форполимера, приготовленного предварительно.

При облучении* образца ПХФЭС рентгеновскими лучами наблюдается уменьшение интенсивности сигнала ЭПР. Как видно из рис. 3, сигнал ЭПР после облучения в течение 1 часа уменьшился в 5 раз, а после 2,5 час.— в 10 раз.

Можно считать, что наличие стабильных парамагнитных соединений при термическом сульфидировании полиариленалкилов и ПФС обусловливается радикальным характером реакции серы с насыщенными полимерами.

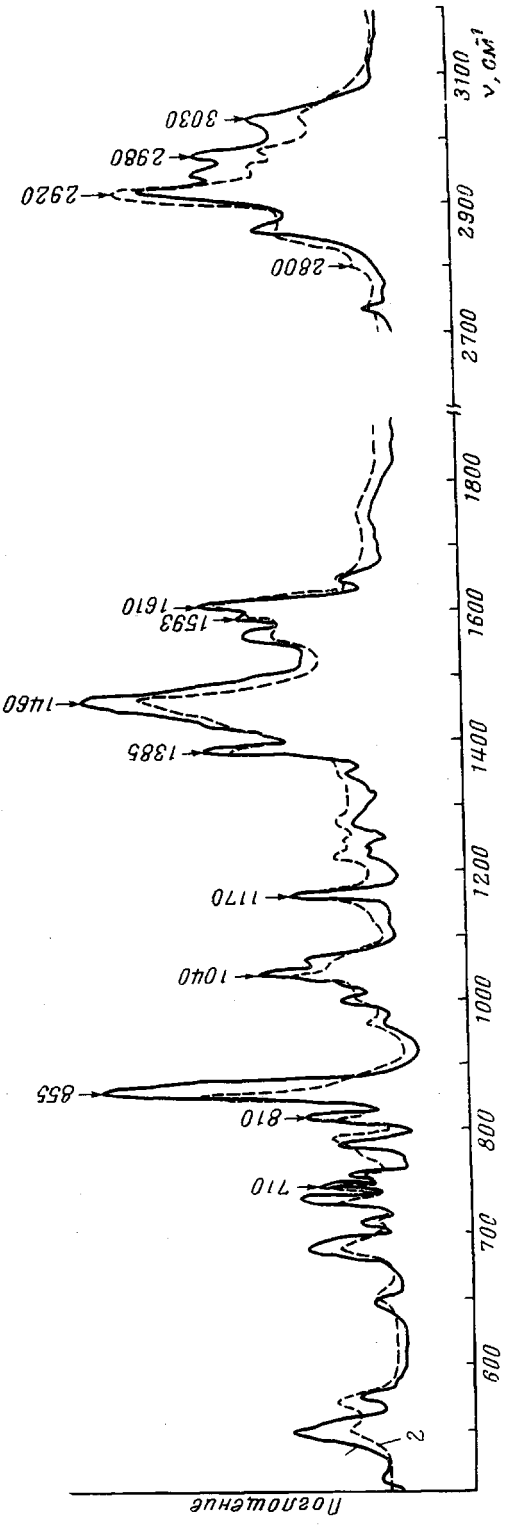
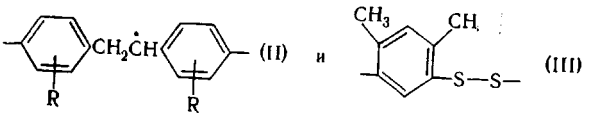


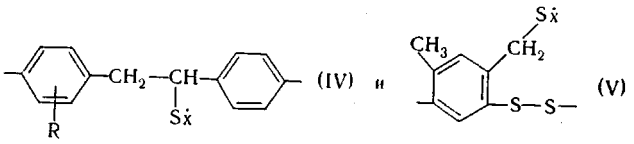

Рис. 1. ИК-спектры: 1 — ПФС; 2 — ПФСС

При этом возможно образование пяти типов радикалов: $^{\cdot}S_x$ (I) вследствие расщепления восьмичленного кольца серы,

* Облучение производили при помощи рентгеновского аппарата УРС-50ИМ, имевшего трубку с медным анодом.




в результате дегидрирования полиариленалкилов и ПФС серой, а также последующего присоединения бирадикалов серы к полимерным радикалам




Время жизни бирадикалов серы из-за их высокой реакционной способности незначительно и их стабилизация маловероятна [3]. По-видимому, отсутствуют радикалы IV и V, которые дают асимметричный спектр [14], не наблюдающийся в наших экспериментах. Очевидно, полученные спектры ЭПР следует связывать с радикалами II и III, образующимися в результате отрыва атомов водорода бирадикалами серы от метиленовых мостиков полиариленалкилов

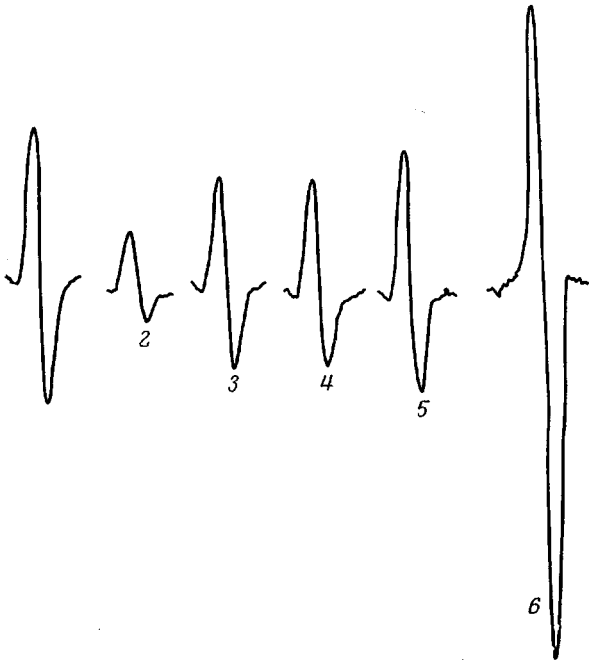



Рис. 2. Спектры ЭПР:
1 — ПФЭС, 2 — ПТЭС, 3 — ПЭФЭС, 4 — ПКЭС, 5 — ПХФЭС, 6 — ПФСС

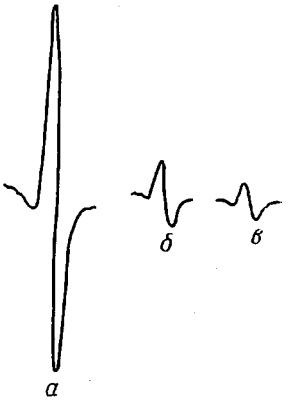



Рис. 3. Спектры ЭПР ПХФЭС:
1 — до облучения; 2 — облученного в течение 1 и 3 — 2,5 час.

или алкильных заместителей в случае ПФС. Возможность возникновения эффекта сопряжения свободной валентности с бензольным кольцом в радикалах II и III позволяет им проявляться в качестве долгоживущих радикалов, как и в случае радикалов аллильного типа [15].

Подвижность таких полимерных радикалов затруднена из-за высокой разветвленности форполимера, поэтому они оказываются «захваченными» и сохраняются в блоке. При растворении же форполимера они рекомбинируют, чем и объясняется исчезновение сигнала ЭПР. Облучение рентгеновскими лучами образцов должно приводить к возникновению новых радикалов, которые реагируют с имеющимися, что приводит к понижению их общего количества и соответственно к уменьшению сигнала ЭПР.

Нами было установлено [16], что сульфидированные полиариленалкилы обладают способностью ингибировать окислительную деструкцию резиновых смесей так же, как и продукты термического взаимодействия атактического полипропилена с серой [17]. Естественно предположить, что в реакциях ингибирования участвуют и ПМЧ, содержащиеся в продуктах сульфидирования полиариленалкилов и полифениленсульфида.

## Выводы

Методом электронного парамагнитного резонанса установлено образование парамагнитных соединений (стабильных свободных радикалов) при термическом сульфидировании полиариленалкилов и поли-(1,3-диметил)-фениленсульфида.

Воронежский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Игонин, Ю. А. Елисеев, С. А. Дюргеров, Н. А. Красулина, Высокомолек. соед., 2, 1167, 1960.
2. Г. С. Шимонаев, Г. В. Захаров, Нефтехимия, 7, 633, 1967.
3. З. Н. Тарасова, М. С. Фогельсон, В. Т. Козлов, А. И. Кашлинский, М. Я. Каплунов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 4, 1204, 1962.
4. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова. Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
5. В. Т. Козлов, Высокомолек. соед., А9, 515, 1967.
6. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А9, 1541, 1967.
7. И. И. Юкельсон, Е. Ф. Козырева, В. С. Глуховской, Сб. Мономеры. Химия и технология синтетического каучука, вып. 3, Изд-во Воронежск. гос. ун-та, 1964, стр. 156.
8. В. С. Глуховской, И. И. Юкельсон, Ю. П. Черепанов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 2, 1.
9. В. С. Глуховской, Диссертация, 1966.
10. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, В. И. Пивнев, Изв. высш. учебн. завед., Химия и химич. технология, 8, 1006, 1965.
11. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит. 1960.
12. М. Г. Воронков, А. Н. Переферкович, В. А. Пестунович, В. Э. Удре, Ж. органич. химии, 3, 2211, 1967.
13. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачева, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
14. K. Ulbert, Nature, 195, 175, 1962.
15. Г. Н. Герасимов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А9, 877, 1967.
16. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Л. В. Федотова, А. Д. Слукин, З. Н. Корбанова, О. Г. Шестакова, Каучук и резина, 1967, № 6, 21.
17. А. А. Донцов, П. Фарка, Г. А. Ермилова, Б. А. Догадкин, Пласт. массы, 1965, № 11, 28.

---

УДК 678.01:(53+54):678.4.06

# О МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ ПРИ УТОМЛЕНИИ РЕЗИН

*А. С. Кузьминский, Р. И. Иванова, Л. В. Гинзбург*

Полимеры в процессе переработки и эксплуатации подвергаются различным видам механических воздействий, которые в соответствии с современными воззрениями, вызывают деструкцию полимерных цепей. Все последующие процессы, протекающие в полимерах в поле механических сил, являются вторичными и инициируются радикалами — продуктами деструкции [1]. Однако эксперименты, проведенные в последнее время с участием одного из авторов, с очевидностью показали, что механическое воздействие на полимеры вызывает, кроме деструкции, активацию двойных связей полимерной цепи. Если деструкция, вызванная механическими воз-