

Выводы

1. Показано, что 2,4,6-три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит при 200° является антиоксидантом средней силы. Он непосредственно участвует в обрыве цепи, а также повышает вероятность вырожденного разветвления цепи.

2. 2,4,6-Три-трет.бутилфенилпирокатехинфосфит является значительно более слабым восстановителем гидроперекиси, чем дилаурилтиодипропионат, используемый обычно для этой цели.

Институт химии и химической технологии

АН ЛитССР

Институт химической физики

АН СССР

Поступила в редакцию

16 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Матвеева, П. А. Кирпичников, М. З. Кремень, Н. А. Обольянинова, Н. П. Лазарева, Л. М. Попова, Пласт. массы, 1964, № 2, 37.
2. П. А. Кирпичников, Я. А. Гурвиц, Л. М. Попова, А. С. Кузминский, Л. Г. Токарева, Б. М. Коварская, Е. Н. Матвеева, Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 39.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
5. С. С. Юшкевичте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, 3, 57, 1969.
6. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1405, 1966.
7. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.
8. Р. П. Юревиче, Ю. А. Шляпников, Материалы IX республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1968 г.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Ж. физ. химии, 39, 2418, 1965.

УДК 678.01:54:678.41

О ПРИРОДЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТИУРАМОВ С КАУЧУКАМИ

*Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина,
В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин*

Исследование процесса вулканизации каучуков тиурамами в присутствии окиси цинка посвящено много работ [1—3]. В результате этих исследований установлены общие закономерности процесса: кинетика расходования тиурама, образования связанный серы, карбамата и поперечных связей. Однако попытки установить природу частиц, образующихся в первичном акте (распад тиурама), не дали убедительных результатов [4—6]. Следует отметить, что почти во всех цитируемых работах объектами исследования являлись смеси тиурама с натуральным каучуком, в котором содержится достаточное количество парамагнитных примесей меди (Cu^{2+}), что часто затрудняло интерпретацию полученных данных.

В настоящей работе распад тиурамов тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и тетраэтилтиурамдисульфида (ТЭТД) исследовали в матрице каучука СКН-18. Было показано, что этот каучук при взаимодействии с тиурамами не обнаруживает присутствия парамагнитных комплексов меди, имеющих характерный спектр ЭПР [4—7]. Кроме того, исследовали распад указанных тиурамов в чистом виде и распад тетраметилтиурам-моносульфида (ТМТМ) в матрице каучука.

Каучук СКН-18 подвергали экстракции горячим этанолом в течение 50 час., ТМТД очищали переосаждением технического образца из раствора в хлороформе метиловым спиртом, т. пл. 150°.

Найдено %: S 53,3; N 11,64. Вычислено, %: S 53,4; N 11,65.
ТЭТД синтезировали из натриевой соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты по методу [8], т. пл. 70,5°.

Найдено, %: S 43,25; N 9,42. Вычислено, %: S 43,2; N 9,45.
ТМТМ — использовали перекристаллизованный препарат с т. пл. 106°.

Чистые препараты (ТМТД и ТЭТД) и их смеси с СКН-18, приготовленные на вальцах, помещали в стеклянные ампулы диаметром 4 мм, эвакуировали в течение часа при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-6}$ мм и запаивали под вакуумом. ТМТД вводили в каучук в количестве 3 вес.ч., ТЭТД — 3,7 вес.ч. (эквимолярно ТМТД). Ампулы нагревали в термостате при 150°, после чего резко замораживали при температуре кипения азота (-196°). Спектры ЭПР записывали при -196° на радиоспектрометре РЭ-1301 с высокочастотной модуляцией 1 Мгц в виде первой производной от кривой поглощения.

На рис. 1, а представлены спектры ЭПР образцов чистого ТЭТД после прогрева при 150° в течение 10 мин. и резкого охлаждения. В случае ТМТД вид спектра такой же. Спектр состоит из трех компонент разной интенсивности, причем положение центральной, самой интенсивной компоненты, соответствует $g = 2,0105$. Расщепление между компонентами — 30 э. Концентрация парамагнитных частиц (ПМЧ) составляет примерно 10^{15} г^{-1} вещества.

Спектр ЭПР смеси ТЭТД с СКН-18, прогретой в течение 16 мин., представлен на рис. 1, б. Из рисунка видно, что спектр ЭПР в этом случае имеет тот же вид, что и спектр ЭПР прогретого чистого тиурама, однако концентрация ПМЧ на один грамм ТЭТД в смеси с СКН-18 возрастает в согни раз. При последующем прогреве концентрация ПМЧ проходит через максимум. Аналогичные спектры наблюдаются и в случае ТМТД, однако максимальная концентрация ПМЧ в этом случае ниже.

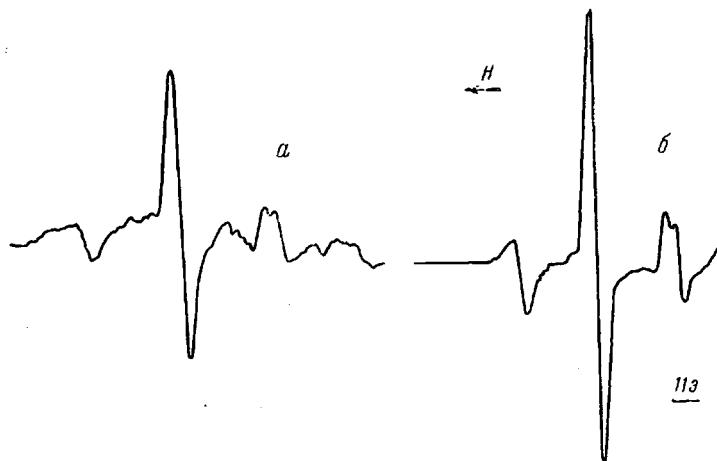


Рис. 1. Спектр ЭПР ТЭТД (а) и смеси СКН-18 + ТЭТД (б) после прогрева при 150°

Для интерпретации полученных спектров был изучен также термический распад ТМТМ в матрице СКН-18. Спектр ЭПР радикалов, образующихся в этом случае, как видно из рис. 2, а отличается от приведенного выше (рис. 1) наличием дополнительной узкой компоненты с $g = 2,0035$. При дальнейшем нагревании смеси СКН-18 с ТМТМ концентрация ПМЧ, как и в случае ТЭТД и ТМТД, проходит через максимум, однако интенсивность новой компоненты падает при этом быстрее (рис. 2, а и б).

Спектры ЭПР, наблюдавшиеся в системах с тиурамами (рис. 1), имеют g -фактор, равный 2,0105, и, по-видимому, обязаны свободным радикалам с неспаренным электроном, частично или полностью локализованном на атоме серы. В этом случае наблюдаемая «мультиплетность» спектров связана не со сверхтонкой структурой, ибо ядерный спин атома S^{32} равен нулю, а с сильной анизотропией g -фактора, характерной для свободных радикалов со свободной валентностью на атомах О и S [9].

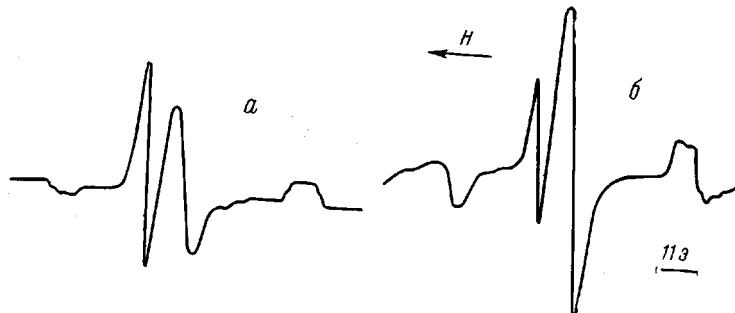
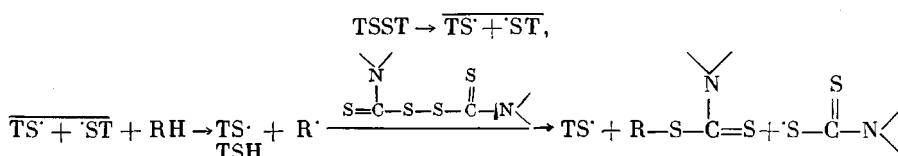


Рис. 2. Спектр ЭПР для смеси СКН-18 + ТМТМ после прогрева в течение 6 (а) и 21 мин. (б)

Так как наиболее слабой в молекуле тиурама является связь $-\text{S}-\text{S}-$, то следует предположить, что наблюдавшийся спектр ЭПР обязан радикалам $\begin{array}{c} > \text{N}-\text{C}-\text{S}' \\ || \\ \text{S} \end{array}$. В случае чистого тиурама стабилизация этих радикалов

осуществляется, по-видимому, замораживанием их в вязкой среде расплава. Резкое возрастание концентрации радикалов при нагревании тиурамов в матрице каучука СКН-18 нельзя объяснить простым влиянием вязкости полимера, учитывая его реакционноспособность. Возможен следующий путь стабилизации радикалов тиурама:



где черта над радикалом означает клетку, а RH — полимер.

В результате происходит присоединение радикала тиурама к каучуку и два радикала TS' оказываются пространственно разнесенными и не успевают рекомбинировать вследствие быстрого замораживания системы. Предложенная схема стабилизации подтверждается тем, что при нагревании дibenзтиазолидисульфида (ДБТД) в аналогичных условиях спектров ЭПР не наблюдается, хотя при этом происходит термический распад ДБТД на радикалы [10] и присоединение этих радикалов к каучуку [11, 12]. Можно предположить, что отсутствие тионовой серы в молекуле ДБТД исключает возможность подобной стабилизации пространственно разнесенных радикалов.

Значительное различие максимальных концентраций ПМЧ в системах СКН-18 + ТЭТД и СКН-18 + ТМТД согласуется с большей величиной константы скорости распада ТМТД по сравнению с ТЭТД при одинаковой энергии активации [13, 14], если предположить, что активность радикалов ТМТД выше вследствие распределения энергии по меньшему числу степеней свободы.

Справедливость отнесения обсуждаемых выше спектров подтверждается опытами с ТМТМ. Спектры ЭПР для последней системы имеют тот же

вид (рис. 2, a), за исключением узкой синглетной линии с $g = 2,0035$. Поскольку распад моносульфида должен приводить к образованию двух различных радикалов, узкую компоненту следует отнести к радикалу $\text{N}=\text{C}=\text{S}$. Локализация неспаренного электрона на атоме углерода подтверждается величиной g -фактора (2,0035), характерной для свободных радикалов с неспаренным электроном на атоме углерода и малой шириной линии поглощения. Этот радикал более реакционноспособен, как следует из рис. 2, a и б.

Поскольку моносульфид распадается по связи $\text{C}-\text{S}$, следует предположить вероятность такого распада и для тиурамдисульфидов, однако его вклад, очевидно, незначителен. Об этом свидетельствует также наличие небольшого максимума на кривой связывания серы [1] при вулканизации НК тиурамами.

Выводы

1. Спектры ЭПР, наблюдаемые при прогреве (150°) ТМТД и ТЭТД в матрице СКН-18 обязаны возникновению радикалов со свободной валентностью на атоме S ($g = 2,0105$). Аналогичные спектры наблюдаются при прогреве чистых веществ, однако концентрация парамагнитных центров в этом случае значительно ниже.

2. Предложен механизм стабилизации тиурамных радикалов, позволяющий объяснить резкое возрастание концентрации «замороженных» радикалов в матрице каучука.

3. Прогрев ТМТД приводит к появлению двух различных радикалов: с неспаренным электроном на атомах серы и углерода ($g = 2,0035$), что свидетельствует о возможности разрыва связи $\text{C}-\text{S}$ в данных условиях и подтверждает правильность интерпретации спектров ЭПР ТМТД и ТЭТД.

Московский институт тонкой

химической технологии

им. М. В. Ломоносова

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию

20 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шершнев, Диссертация, 1959.
2. W. Scheele, O. Lorenz, Kautschuk und Gummi, 7, 273, 1954; G. Bielstein, W. Scheele, Kolloid-Z., 147, 152, 1956.
3. D. Craig, J. Polymer Sci., 20, 197, 1956.
4. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Коллонидн. ж., 21, 244, 1959.
5. Г. А. Блох, Докл. АН СССР, 129, 361, 1959.
6. Л. С. Дегтярев, Л. И. Ганиук, Высокомолек. соед., 6, 28, 1964.
7. И. Бениска, С. М. Кавун, З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 8, 893, 1966.
8. N. Rothstein, K. Vinograd, Recueil trav. chim., 73, 561, 1954.
9. P. J. Zanstra, J. D. Michaelson, J. Chem. Phys., 39, 933, 1963.
10. H. P. Koch, J. Chem. Soc., 1949, 401.
11. В. В. Селюкова, Диссертация, 1954.
12. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, А. В. Добромуслов, В. В. Шкурина, М. Я. Каплунов, Докл. АН СССР, 92, 61, 1953.
13. W. Scheele, O. Lorenz, W. Dummer, Kautschuk und Gummi, 8, WT2, 1955.
14. G. Kemme, W. Scheele, Kautschuk und Gummi, 7, WT434, 1964.