

УДК 541.64:678.(43+44)

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИКАЛОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ВУЛКАНИЗАТОВ, С АКЦЕПТОРАМИ РАДИКАЛОВ

Д. Р. Разгон, В. Ф. Дроздовский

Под влиянием механических воздействий большинство линейных и спицовых полимеров деструктируется с образованием свободных радикалов, которые могут взаимодействовать друг с другом, а также с цепями и поперечными связями полимера. Эти вторичные реакции понижают эффект деструкции полимеров и являются особенно нежелательными тогда, когда целью механической обработки полимера является его деструкция (например, при пластикации каучуков, регенерации резин и т. д.). Для предотвращения таких реакций в полимеры вводят низкомолекулярные вещества, способные взаимодействовать с полимерными радикалами с образованием нерадикальных продуктов или малоактивных свободных радикалов, которые в данных условиях не могут в заметной степени инициировать вторичные реакции. Рациональный выбор таких веществ затруднителен, особенно в тех случаях, когда при механической деструкции полимеров образуются радикалы различных типов.

В работах [1, 2] показано, что весьма эффективным методом исследования взаимодействия полимерных радикалов различных типов, образующихся при вироизмельчении ряда карбоцепочных полимеров, с акцепторами радикалов является метод ЭПР.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования методом ЭПР реакций радикалов, возникающих при механической деструкции вулканизатов, с рядом низкомолекулярных акцепторов радикалов.

Методика эксперимента и результаты

Вулканизаты каучука СКМС-30 АРКМ-15 имели следующий состав (вес. ч.): серный вулканизат: каучук — 100, окись цинка — 5, стеариновая кислота — 2, альтакс — 0,3, сульфениамид БГ — 1,2, сера — 2; перекисный вулканизат: каучук — 100, окись цинка — 5, стеариновая кислота — 2, перекись дикумила — 3. Для деструкции использовали вулканизат, экстрагированный в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 50 час. ацетоном и 40 час. бензолом. В качестве акцепторов радикалов применяли трихлортиофенол (ТХТФ), ди-(трихлорфенил)дисульфид (ТХТФД), ионол, ди-(третбутилфенол)дисульфид (ТБФД), ди-(изооктилфенол)дисульфид (ИОФД) и стабильный азотокислый радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидол (RNO[·]). Указанные соединения вводили в тонкоизмельченные вулканизаты набуханием из растворов в бензоле. Количество добавок в случае ТБФД, ИОФД и ионола составляло 5%, ТХТФ * и ТХТФД — 5, 10, 25% и RNO[·] — 0,2% от веса вулканизата.

Образцы вулканизатов подвергали деструкции в стеклянных микроампулах при 80° К. Методика эксперимента и аппаратура описаны в [3, 4]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-2ИХФ при температуре 80° К.

При механодеструкции вулканизатов в зависимости от типа поперечных связей образуются радикалы со свободной валентностью на атоме серы ($\sim RS_x^{\cdot}$), где $x > 1$, и радикалы со свободной валентностью на атоме углерода ($\sim R^{\cdot}$). Радикалы $\sim R^{\cdot}$ при взаимодействии с кислородом превращаются в перекисные радикалы ($\sim ROO^{\cdot}$), а радикалы $\sim RS_x^{\cdot}$ при контакте с кислородом не изменяются.

* Минимальная концентрация ТХТФ, при которой наблюдается взаимодействие полимерных радикалов с ним, составляла 10% от веса вулканизата.

На рис. 1 представлена кривая накопления радикалов в процессе вибропомола перекисного вулканизата в вакууме. Аналогичный вид имеет кривая накопления радикалов при вибропомоле этого же вулканизата на воздухе.

Кривые гибели при $80-250^{\circ}\text{K}$ радикалов $\sim R^{\cdot}$, $\sim \text{ROO}^{\cdot}$ и $\sim \text{RS}_x^{\cdot}$, образующихся при механодеструкции, представлены на рис. 2. Радикалы

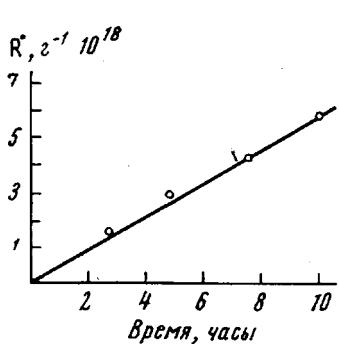


Рис. 1

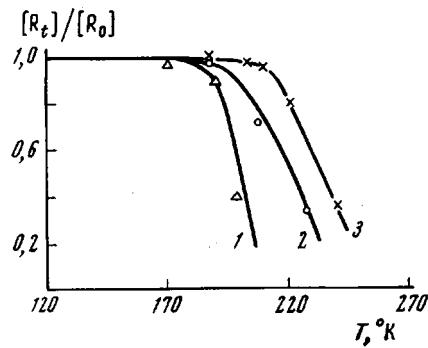


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации углеводородных радикалов (R^{\cdot}) при вибропомоле перекисного вулканизата каучука СКМС-30 АРКМ-15 в вакууме при 80°K

Рис. 2. Кинетика гибели радикалов, образующихся при вибропомоле перекисного вулканизата каучука СКМС-30 АРКМ-15 при 80°K (выдержка при каждой температуре 20 мин.)

1 — перекисные; 2 — углеводородные; 3 — полисульфидные радикалы

$\sim \text{RS}_x^{\cdot}$ гибнут при $240-250^{\circ}\text{K}$, радикалы $\sim R^{\cdot}$ — при $220-235^{\circ}\text{K}$ и радикалы $\sim \text{ROO}^{\cdot}$ — при $200-210^{\circ}\text{K}$. Гибель радикалов RS_x^{\cdot} происходит без изменений формы спектров ЭПР. В случае радикалов $\sim R^{\cdot}$ происходит

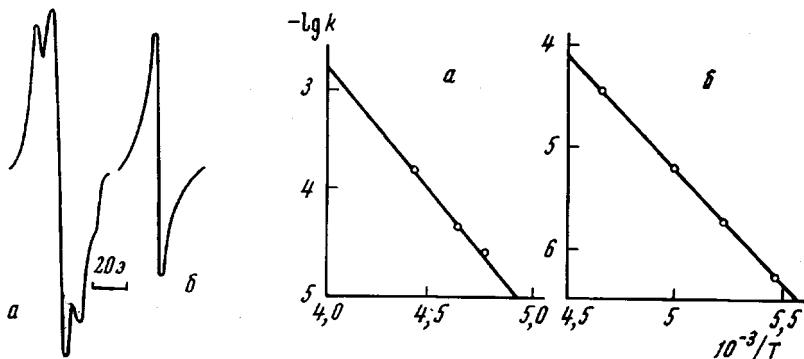


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР углеводородных радикалов, образующихся при вибропомоле перекисного вулканизата в вакууме

а — при 80°K ; б — после прогревания образца при 230°K в течение 10 мин.

Рис. 4. Зависимость эффективных констант скорости гибели перекисных радикалов (а) и полисульфидных радикалов (б) от температуры

изменение формы спектра ЭПР (рис. 3), что свидетельствует либо об образовании по крайней мере двух типов радикалов со свободной валентностью на атоме углерода, либо о протекании процессов передачи свободной

валентности, сопровождающейся образованием свободных радикалов со свободной валентностью в середине цепи *.

На рис. 4 представлены аррениусовские зависимости констант скорости гибели радикалов $\sim \text{ROO}^\cdot$ и $\sim \text{RS}_x^\cdot$ от температуры. Эффективные энергии активации гибели радикалов $\sim \text{ROO}^\cdot$ и $\sim \text{RS}_x^\cdot$ равны $8,5 \pm 1$ и $11,5 \pm 1$ ккал/моль соответственно.

Определить энергию активации углеводородных радикалов по спектрам ЭПР оказалось невозможным, так как радикалы различного типа при нагревании гибнут с неодинаковой скоростью.

При диспергировании вулканизаторов в присутствии добавок спектры ЭПР соответствовали либо исходным радикалам, либо radicalным продуктам реакции, либо их сумме.

На рис. 5 представлены спектры ЭПР в продуктах диспергирования вулканизаторов в вакууме и на воздухе в присутствии ТХТФ, ТБФД и ионола.

Рис. 5, спектр *а*, полученный при диспергировании перекисного вулканизата в вакууме в присутствии ТХТФ, представляет собой сумму двух сигналов: спектра радикалов $\sim \text{R}^\cdot$ и тиольных радикалов $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{S}^\cdot$. При нагревании образца до 200°K доля радикалов $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{S}^\cdot$ увеличивается без изменения общей концентрации радикалов.

Спектр *б* получен при диспергировании перекисного вулканизата в вакууме в присутствии ТБФД **. При нагревании образца до 230°K спектр *б* превращается в сигнал *в*, близкий по своим параметрам спектру радикалов $\sim \text{RS}_x^\cdot$ [5], причем интенсивность сигнала при этом сохраняется.

Рис. 5. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при виброизмельчении перекисного и серного вулканизаторов каучука СИМС-30 АРКМ-15 при 80°K

а — е — перекисный вулканизат в вакууме; *г — е* — на воздухе; в присутствии ТХТФ (*а, г*), ТБФД (*б, е*), ионола (*д*), после прогревания образца до 230°K в течение 20 мин. (*в*); серный вулканизат на воздухе в присутствии ТХТФ (*ж*) и ионола (*з*)

Виброизмельчение перекисного вулканизата в вакууме с добавкой RNO^\cdot ($7 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$) сопровождается уменьшением концентрации RNO^\cdot на 70% (в качестве эталона сравнения был взят образец вулканизата до помола). Количество образующихся в этих условиях радикалов $\sim \text{R}^\cdot$ составляет $3 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$.

* Более подробный анализ спектров ЭПР-радикалов, образующихся при механо-деструкции вулканизаторов, будет дан в следующем сообщении.

** Аналогичные результаты получены с ИОФД.

Следовательно, в процессе вибропомола радикалы $\sim R^\cdot$ полностью реагируют с RNO^\cdot .

При вибропомоле перекисного вулканизата в вакууме в присутствии ионола зафиксирован спектр ЭПР исходных радикалов $\sim R^\cdot$.

Спектр ЭПР продуктов диспергирования перекисного вулканизата на воздухе в присутствии ТХТФ (ε) состоит из двух сигналов: спектра радикалов $\sim ROO^\cdot$ и спектра радикалов $C_6H_2Cl_3S^\cdot$. Последний аналогичен по своим параметрам сигналу, обнаруженному в продуктах фотолиза фенилмеркаптана [6]. При диспергировании перекисного вулканизата на воздухе с добавками ионола и ТБФД зарегистрированы спектры ЭПР δ и e , состоящие из одиночной линии и относящиеся, по-видимому, к феноксильным радикалам. При прогревании образцов, содержащих ионол и ТБФД, до 250° К сигнал от фенокси-радикалов сохраняется.

В процессе виброизмельчения перекисного вулканизата на воздухе с добавкой RNO^\cdot уменьшения концентрации RNO^\cdot не наблюдается. Спектр ЭПР продуктов диспергирования серного вулканизата на воздухе в присутствии ТХТФ (ε) состоит из сигнала, описанного в [5], представляющего собой сумму сигналов радикалов $\sim RS_x^\cdot$ и $\sim ROO^\cdot$. При диспергировании серного вулканизата на воздухе с добавками ТБФД и ионола зафиксирован сигнал ε , состоящий из спектра радикалов $\sim RS_x^\cdot$ и спектра фенокси-радикалов. После виброизмельчения образцов серного вулканизата в вакууме с добавками ТХТФ, ТХТФД, ТБФД и ионола зафиксированы спектры ЭПР исходных полисульфидных радикалов RS_x^\cdot . Прогревание образцов до температуры 250° К не сопровождается изменением формы спектров.

Обсуждение результатов

Полимерные радикалы со свободной валентностью на атомах углерода, кислорода и серы, образующиеся при механической деструкции серных и перекисных вулканизатов каучука СКМС-30 АРКМ-15, обладают большим временем жизни при температурах ниже температуры стеклования T_c . Быстрая гибель этих радикалов наблюдается только вблизи или несколько выше T_c , причем с наибольшей скоростью гибнут перекисные радикалы, с наименьшей — полисульфидные. Углеводородные радикалы занимают промежуточное положение.

По своей эффективности в реакциях замещения с веществами, имеющими подвижный атом водорода, эти радикалы располагаются в обратном порядке. Действительно, радикалы $\sim ROO^\cdot$ взаимодействуют с трихлортиофенолом и ионолом при ~80° К, открывая атомы водорода от групп SH и OH, в результате чего образуются тиольные и фенокси-радикалы. Радикалы $\sim R^\cdot$ реагируют с трихлортиофенолом с образованием тиольных радикалов только при 150—200° К и не отрывают атомы водорода от групп OH ионола. Радикалы $\sim RS_x^\cdot$ не взаимодействуют при низких температурах ни с трихлортиофенолом, ни с ионолом.

Низкая реакционная способность и повышенная стабильность радикалов $\sim RS_x^\cdot$, очевидно, являются следствием образования в этих радикалах трехэлектронной связи между атомами серы: $\sim RS_{x-1} \cdots S$ [7, 8]. Ранее было показано, что при механической деструкции на вальцах при комнатной температуре у перекисного вулканизата степень деструкции возрастает, в то время как у серного вулканизата, обладающего достаточно густой сеткой, в начале процесса структурирование преобладает над деструкцией. При введении в серный вулканизат трихлортиофенола структурирование полностью (или почти полностью) подавляется [9]. Эти данные свидетельствуют о том, что при комнатной температуре радикалы $\sim RS_x^\cdot$ взаимодействуют с веществами, содержащими группу SH.

В то же время, как отмечалось выше, при температуре выше T_c концентрация радикалов $\sim RS_x^\cdot$ довольно быстро уменьшается. Это позволяет считать, что гибель радикалов RS_x^\cdot , очевидно, происходит вследствие их взаимодействия с двойными связями полимера и может рассматриваться

как дополнительное свидетельство того, что присоединение радикалов со свободной валентностью на атоме серы к двойным связям является их специфической особенностью [10, 11].

Радикалы $\sim \text{ROO}^\cdot$ взаимодействуют с алкилфенолдисульфидами и не реагируют с ди-(трихлорфенил)дисульфидом и (в соответствии с литературными данными [12]) со стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидолом. Радикалы $\sim \text{R}^\cdot$ реагируют со стабильным свободным радикалом, алкилфенолдисульфидами и не реагируют с ди-(трихлорфенил)-дисульфидом. Однако если при взаимодействии радикалов $\sim \text{ROO}^\cdot$ с алкилфенолдисульфидами образуются фенокси-радикалы, то при взаимодействии радикалов $\sim \text{R}^\cdot$ с этими дисульфидами образуются радикальные продукты, спектры ЭПР которых подобны спектру полисульфидных радикалов. Это позволяет считать, что радикалы $\sim \text{R}^\cdot$ атакуют алкилфенолдисульфиды не по связи S—S, а по связи C—S. Радикалы $\sim \text{RS}_x^\cdot$ не реагируют ни с одним из испытанных дисульфидов. Однако увеличение при обработке на вальцах при комнатной температуре эффекта деструкции серного и перекисного вулканизатов в присутствии дисульфидов указывает на то, что в этих условиях реагируют с дисульфидами как радикалы $\sim \text{R}^\cdot$, так и радикалы $\sim \text{RS}_x^\cdot$.

Таким образом, специфическими акцепторами радикалов $\sim \text{ROO}^\cdot$ являются фенолы, при отрыве от гидроксильных групп которых атомов H образуются фенокси-радикалы. Для радикалов $\sim \text{R}^\cdot$ таковыми являются стабильные азотокислые радикалы. Самым универсальным из испытанных акцепторов является трихлортиофенол, относящийся к числу наиболее эффективных активаторов (ускорителей) деструкции резин под влиянием механических, термических и термоокислительных воздействий. В то же время в настоящей работе показано, что трихлортиофенол обладает недостаточной эффективностью в реакциях замещения с радикалами $\sim \text{R}^\cdot$ и, особенно, $\sim \text{RS}_x^\cdot$. Следовательно, как активатор регенерации резины трихлортиофенол, по-видимому, не обеспечивает достаточно полного подавления вторичных реакций рекомбинации и структурирования, протекающих с участием радикалов $\sim \text{RS}_x^\cdot$. Поэтому изыскание акцепторов, способных более эффективно, чем трихлортиофенол, взаимодействовать с радикалами $\sim \text{RS}_x^\cdot$, должно представлять значительный практический интерес.

Авторы выражают благодарность П. Ю. Бутягину за помощь в работе и обсуждение результатов.

Выводы

1. Методом ЭПР исследована кинетика накопления и последующей гибели полимерных радикалов, образующихся при механической деструкции серного и перекисного вулканизатов каучука СКМС-30 АРКМ-15 при 80° К. Изучено взаимодействие этих радикалов с рядом акцепторов.
2. Полимерные радикалы независимо от их природы гибнут при температурах около T_c . Полисульфидные радикалы полностью гибнут при 240—250° К, углеводородные — при 220—235° К, перекисные — при 200—210° К.
3. Перекисные радикалы взаимодействуют при 80° К с ионолом и алкилфенолдисульфидами с образованием фенокси-радикалов, с трихлортиофенолом с образованием тиольных радикалов и не реагируют со стабильным азотокислым радикалом и с ди-(трихлорфенил)дисульфидом. Радикалы со свободной валентностью на атоме углерода реагируют при 150—200° К с трихлортиофенолом с алкилфенолдисульфидами с образованием полисульфидных радикалов и при 80° К со стабильным азотокислым радикалом — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидолом. Полисульфидные радикалы в интервале температур 80—250° К не реагируют в заметной степени ни с одним из исследованных акцепторов радикалов.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
7 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, Высокомолек. соед., **B9**, 103, 1967.
2. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Кинетика и катализ, **9**, 1016, 1968.
3. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, **9**, 180, 1964.
4. К. Ульберт, П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, **149**, 1194, 1963.
5. П. Ю. Бутягин, В. Ф. Дроздовский, Д. Р. Разгон, И. В. Колбанев, Физика твердого тела, **6**, 1912, 1964.
6. U. Schmidt, Angew. Chem., **76**, 629, 1964.
7. W. G. Hodgson, S. A. Buckler, G. Peters, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 543, 1963.
8. A. V. Tobolsky, W. J. Mac Knight, T. Takahashi, J. Chem. Phys., **68**, 787, 1964.
9. В. Ф. Дроздовский, Д. Р. Разгон, Каучук и резина, 1969, № 8, 12.
10. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. И. Рейх, М. П. Тихомирова, Т. Г. Журавлева, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 33.
11. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 250.
12. А. Л. Буяченко, Стабильные радикалы, изд-во «Наука», 1965.

REACTIONS OF RADICALS FORMED AT MECHANICAL RAPTURE OF RUBBER WITH RADICAL ACCEPTORS

D. R. Razgon, V. F. Drozdovskii

Summary

Polymer radicals formed at vibrogrinding of the sulphur and peroxide vulcanizates are decayed at the temperatures near T_g . The polysulphide radicals vanish at 240—250° K, the hydrocarbon ones at 220—235° K, the peroxyde at 200—210° K. As shown by ESR method, ionol acts as specific acceptor of the peroxyde radicals, 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxypiperidol as acceptor of the radicals with free valency on carbon atom. Trichlorothiophenol reacts with peroxide and hydrocarbon radicals giving rise to thiol radicals. Alkylphenoldisulphides react with peroxyde radicals to phenoxy radicals, with hydrocarbon ones to the products with ESR spectrum similar to polysulphide radicals. Di-(trichlordiphenyl)disulphide reacts with neither peroxide, nor hydrocarbon radicals. Polysulphide radicals do not react with any of the acceptors under the experimental conditions.
