

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1973

Том (A) XV

№ 10

УДК 541.64:543.422.27

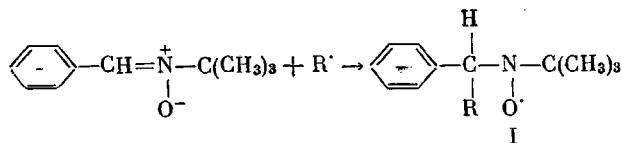
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАСПАДА
УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЭПР
С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИКАЛЬНОЙ «ЛОВУШКИ»

M. M. Зигмунт, B. I. Шапиро, A. С. Кузьминский

Методом ЭПР с применением радикальной «ловушки» был изучен распад ускорителей вулканизации под действием температуры, УФ-облучения и при помощи доноров электронов. Высказано предположение о возможном месте гомолитического разрыва связей при распаде ускорителей. Показано, что по скорости термического распада ускорители могут быть расположены в следующий ряд: тетраметилтиурамдисульфид > тетраметилтиураммоносульфид > диэтилдитиокарбамат цинка; доноры электронов существенно ускоряют этот распад.

Известно, что действие ускорителей вулканизации каучуков, таких, как тиазолы, тиурамсульфиды и дитиокарбаматы металлов, связывают со способностью этих соединений распадаться на радикалы, которые инициируют в дальнейшем образование активных полимерных радикалов, а в случае серной вулканизации — активных фрагментов серы. Последующие радикальные реакции обусловливают рост трехмерной сетки вулканизата.

Радикалы, возникающие в процессе вулканизации, являются нестабильными, и из-за малой стационарной концентрации этих радикалов их непосредственное обнаружение оказывается затруднительным или вообще невозможным. В ряде работ пытались доказать образование радикалов методом изотопного обмена [1-3] и методом ЭПР в твердых матрицах [4-8]. Однако информация о наличии радикалов была, как правило, косвенной и не позволяла судить о характере образующихся радикалов. Для фиксации нестабильных радикалов был разработан метод радикальных «ловушек», в качестве которых до последнего времени обычно использовали стабильные радикалы — нитроксильные, феноксильные, диарилпикрилгидразильные и т. п. При взаимодействии «ловушек» с кинетическими радикалами образуются диамагнитные соединения, и поэтому уменьшение концентрации стабильного радикала, введенного в систему, считается доказательством наличия в системе нестабильных радикалов. Главным недостатком такого метода является неоднозначность подобной трактовки: стабильные радикалы способны реагировать не только с другими радикалами, но и со множеством веществ нерадикальной природы, образуя диамагнитные молекулы или ионы в результате реакций отрыва водорода или окислительно-восстановительных процессов. Кроме того, применение стабильных радикалов в качестве «ловушек» нестабильных радикалов, как правило, не позволяет получить информации относительно природы исследуемого нестабильного радикала. В связи с этим представляет большой интерес новая методика фиксации нестабильных радикалов с помощью нитрозосоединений [9] и нитронов [10, 11], которые присоединяют нестабильные радикалы с образованием стабильных нитроксильных радикалов. Например, для фенил-N-трет.бутилнитрона реакцию можно выразить следующей схемой:



Подобные реакции являются однозначным тестом на радикалы, и в то же время по спектрам ЭПР нитроксильных радикалов можно судить о природе захваченных радикалов R^{\cdot} — спектры ЭПР радикалов типа I, как правило, представляют собой тройлеты от взаимодействия неспаренного электрона с ядром азота N^{15} (1:1:1).

Характеристики ЭПР-спектров нитроксильных радикалов

Соединение	Метод полу- чения радикала	Константы расщепле- ния * , э		Примечания
		a_N	a_H	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ \text{S}}}{\text{C}}-\text{S}-\underset{\substack{ \\ \text{S}}}{\text{S}}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	УФ-облучение	13,6	3,4	В бензole, 20°
	Нагревание	14,6	3,0	В ксиоле, 140°
	Добавление $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	14,6	3,2	В сквалене, 140°
		13,7	3,5	В бензole, 20°
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\underset{\substack{ \\ \text{S}}}{\text{C}}-\text{S}-\underset{\substack{ \\ \text{S}}}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	УФ-облучение	15,2	6,1	В бензole, 2 спектра, 20°
		13,7	3,9	
	Нагревание	15,1	3,1	В сквалене, 140°, линии спектра уши- рены
	Добавление $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	15,5	6,0	В бензole, 2 спектра, 20°
$(\text{CH}_3)_2\text{NC}-\underset{\substack{ \\ \text{S}}}{\text{S}}-\text{Zn}-\underset{\substack{ \\ \text{S}}}{\text{S}}-\text{CN}(\text{CH}_3)_2$	УФ-облучение	13,8	3,7	В бензole, 2 спектра, 20°
		13,7	1,9	
	Добавление $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	13,8	3,7	В бензole, 2 спектра, 20°
	Нагревание	13,7	1,9	
		14,1	1,8	В бензole, 70°, 3 мин.
		14,0	2,7	В ксиоле, 140°
		15,5	3,1	В сквалене, 140°

* Во всех случаях характер расщепления спектров ЭПР был одинаков — $3N \times 2H$.

каждая из линий которого расщеплена на дублет ($1:1$) от одного β -протона. Величина константы расщепления a_H зависит от объема присоединенного радикала, а константа a_N зависит от электроотрицательности заместителя, уменьшаясь с ростом последней.

В настоящей работе методом ЭПР с применением фенил-N-трет.-бутилнитрона в качестве «ловушки» изучен термический и фотолитический радикальный распад следующих ускорителей вулканизации: тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД), тетраметилтиураммоносульфида (ТМТМ) и диэтилдитиокарбамата цинка (ДДКЦ).

Термический радикальный распад осуществляли путем нагревания растворов веществ в ксиоле и сквалене до 140°, фотолитический распад инициировали УФ-излучением (лампа ПРК-4) в бензole (сквален использовали в качестве модели каучука). Ускорители были очищены трехкратным переосаждением из растворов в хлороформе с помощью метанола. Исследовали также радикальный распад ускорителей под действием доноров электронов — гидроокиси тетра- κ -бутиламмония в бензole (ксиоле). Концентрация ускорителей и нитрона была выбрана 0,1 моль/л*. Контрольные опыты по нагреванию и УФ-облучению растворов нитрона в бензole, ксиоле и в сквалене, не содержащих ускорителей вулканизации, показали, что нитроксильные радикалы в этих условиях не образуются. Аналогичный результат был получен при добавлении к раствору нитрона $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$.

Реакцию радикального распада ускорителей проводили в ампуле с капиллярным отводом для ЭПР-измерений. Растворы ускорителей с нитроном предварительно дегазировали по вакуумной методике, а затем ампулы заполняли аргоном, очищенным над сплавом калия с натрием. В опытах с донором электронов основание помещали в боковой карман ампулы. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 при комнатной температуре.

Результаты исследований суммированы в таблице.

* Фенил-N-трет.-бутилнитрон был любезно предоставлен Л. А. Нейманом, за что мы выражаем ему благодарность.

При воздействии УФ-излучения на ТМТД в бензоле в присутствии нитрона образуется нитроксильный радикал, спектр ЭПР которого имеет следующие параметры: $3N \times 2H$ с $a_N = 13,6 \text{ э}$, $a_H = 3,4 \text{ э}$. Можно предположить, что этот нитроксильный радикал образуется в результате присоединения радикала R_2NS-S^{\cdot} , возникающего при разрыве связи $S-S$, к



α -углеродному атому нитрона.

Отметим, что константа расщепления на ядре азота совпадает с a_N в спектре ЭПР нитроксильного радикала, образующегося при реакции бензоилоксильного радикала $C_6H_5COO^{\cdot}$ (распад перекиси бензоила) с фенил-N-трет. бутилнитроном ($a_N = 13,6 \text{ э}$, $a_H = 1,8 \text{ э}$) [12].

Значительное увеличение a_H для радикала из ТМТД может быть обусловлено большим объемом радикала R_2NC-S^{\cdot} , а следовательно, увеличе-



нием стерических препятствий для сверхсопряжения β -водорода с p_z -орбиталью азота.

При нагревании ТМТД в сквалене и в ксиоле, содержащих ловушку, до 140° в течение 1 мин. также наблюдается образование нитроксильных радикалов (таблица). Концентрация нитроксильных радикалов возрастает при последовательном увеличении времени термической обработки. Различие в величинах a_N может быть связано с влиянием растворителя на спектры ЭПР.

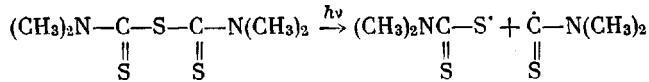
Таким образом, при нагревании в сквалене и в ксиоле действительно имеет место радикальный распад ускорителя.

Представляет интерес изученный нами эффект действия донора электронов на радикальный распад ТМТД. Было показано, что добавление $(C_4H_9)_4NOH$ в систему ТМТД+нитрон значительно облегчает радикальный распад ТМТД: распад наблюдается даже при комнатной температуре. При этом образуется нитроксильный радикал, аналогичный радикалу, фиксируемому при УФ-облучении (рис. 1, б, таблица).

В ряде работ [12–15] было высказано предположение о том, что ускоряющее влияние различных доноров электронов (например, аминов и ионов OH^-) на процессы полимеризации под действием перекисей, хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот обусловлено образованием комплекса амина или иона OH^- с этими соединениями. Радикальный распад этого комплекса значительно облегчен по сравнению с термическим радикальным распадом самой перекиси.

Ускорение радикального распада ТМТД в присутствии OH^- , по-видимому, вызвано разрывом связи $S-S$ под действием иона OH^- в комплексе с переносом заряда.

Следовало ожидать, что при УФ-облучении ТМТМ, благодаря разрыву связи $C-S$, должны образовываться два радикала по реакции



Действительно, при УФ-облучении ТМТМ в присутствии нитрона фиксируются два нитроксильных радикала (рис. 2, а), спектры ЭПР которых существенно различаются по константам сверхтонкой структуры (СТС). Константы расщепления для одного из этих радикалов ($a_N = 13,7$, $a_H = 3,9 \text{ э}$) соответствуют, вероятно, продукту присоединения к нитрону радикала $(CH_3)_2NC-S^{\cdot}$. Второй спектр, по-видимому, принадлежит нитро-

оксильноому радикалу, образующемуся при взаимодействии нитрона и радикала $(\text{CH}_3)_2\text{NC}^{\cdot}$.



При нагревании ТМТМ в сквалене при 140° также наблюдается образование радикальных продуктов (рис. 2, δ), однако линии СТС спектра ЭПР уширены, вероятно, из-за значительной вязкости сквалена (анизотропный, дипольный член в СТС), что не позволяет разделить спектры ЭПР двух нитроксильных радикалов. Отметим, что выход нитроксильных

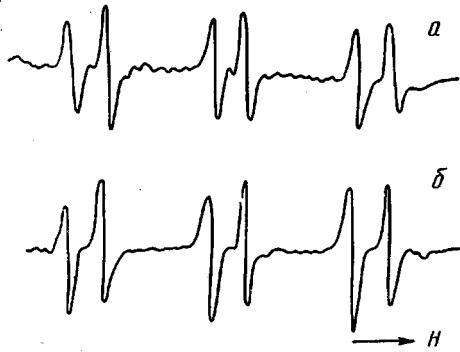


Рис. 1

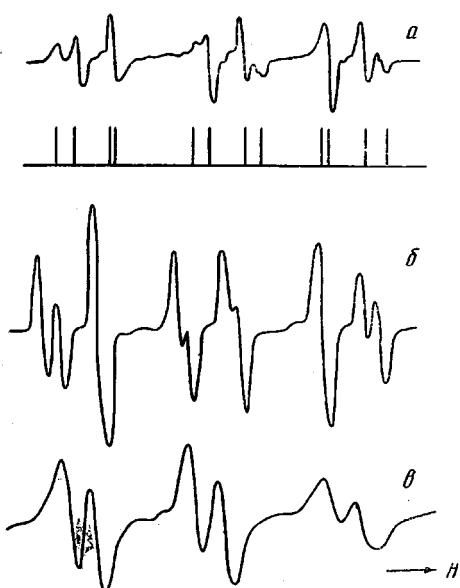


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов, образующихся из ТМТД в бензоле+нитрон+УФ-облучение (а) и в бензоле+нитрон+ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ (б)

Рис. 2. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов, образующихся из ТМТМ в бензоле+нитрон+УФ-облучение (а), в бензоле+нитрон+ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ (б), в сквалене+нитрон+нагревание при 150° 1 мин. (δ)

Рис. 3. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов, образующихся из ДДКЦ в бензоле+нитрон+УФ-облучение (а) и в бензоле+нитрон+ $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ (б, в), в — нагревание 3 мин. при 70°

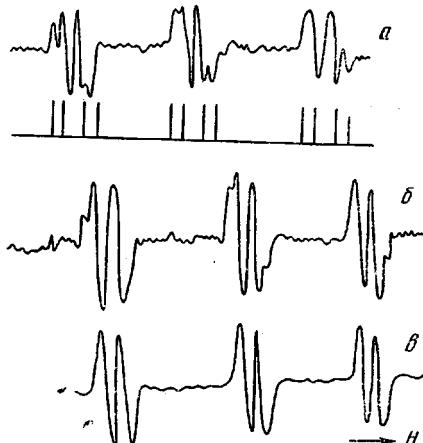


Рис. 3

радикалов при нагревании ТМТМ значительно меньше, чем в случае ТМТД. Это обусловлено большей прочностью связи C—S по сравнению со связью S—S.

Добавление в систему ТМТМ + нитрон $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ существенно облегчает радикальный распад ускорителя. Радикалы фиксируются уже при комнатной температуре, однако значительные и практически равные концентрации двух нитроксильных радикалов (рис. 2, δ) были получены лишь при нагревании системы.

При УФ-облучении ДДКЦ образуются два нитроксильных радикала, a_{N} которых имеют близкие значения, но наблюдается существенное различие в величинах a_{N} (рис. 3, a).

Спектр ЭПР с $a_N=13,8$ и $a_H=3,7$ э, вероятно, принадлежит радикалу, образующемуся при атаке R_2NC-S' α -углеродного атома нитрона. Второй



нитроксильный радикал генетически связан с радикалом $\cdot Zn-S-C-N(CH_3)_2$, так как наиболее возможное место разрыва молекулы — связь $Zn-S$.

Спектр ЭПР радикальных продуктов, образовавшихся при нагревании ДДКЦ в сквалене при 140° , плохо разрешен из-за уширения компонент СТС. Отметим, однако, что выход радикалов в случае ДДКД существенно (на порядок) ниже, чем для ТМТМ, и особенно для ТМТД.

Прибавление $(C_4H_9)_4NOH$ к смеси ДДКЦ и нитрона, как и в предыдущих случаях, вызывает радикальный распад ускорителя (рис. 3, б). Отметим, что при нагревании раствора до 70° фиксируется спектр ЭПР лишь одного нитроксильного радикала с параметрами спектра $a_N=14,1$ и $a_H=1,8$ э.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
17 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Бреслер, Б. Саминский, Э. Казбеков, Ж. техн. физики, 27, 11, 1958.
2. Е. Н. Гурьянова, В. И. Васильева, Ж. физ. химии, 28, 12, 1954.
3. Е. М. Bevilacqua, Rubber Chem. and Technol., 32, 721, 1959.
4. Б. Догадкин, В. Шершнев, Коллоидн. ж., 21, 244, 1959.
5. Г. А. Блох, Докл. АН СССР, 129, 361, 1959; 133, 1005, 1960.
6. Л. С. Дегтярев, Л. И. Ганюк, Высокомолек. соед., 6, 28, 1964.
7. Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., Б11, 447, 1969.
8. Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., Б12, 334, 1970.
9. С. Lagercrantz, J. Phys. Chem., 75, 3466, 1971.
10. Е. G. Janzen, Account. Chem. Res., 4, 31, 1971.
11. В. А. Тюриков, Б. И. Шапиро, Л. А. Нейман, Ж. органич. химии, 7, 2372, 1971.
12. Б. И. Шапиро, С. Д. Ставрова, И. Д. Чихачева, Докл. АН СССР, 195, 404, 1970.
13. L. Hogner, E. Schwenk, Angew. Chemie, 61, 411, 1949.
14. С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, М. Ф. Маргаритова. Докл. АН СССР, 169, 630, 1966.
15. Д. Г. Побединский, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 42, 1436, 1969.