

УДК 541 (64+515) : 536.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ВУЛКАНИЗАТОВ *цис*-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА
РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ АЗОТОКИСНЫХ
РАДИКАЛОВ**

B. M. Жимски, С. М. Кавун, З. Н. Тарасова

Предпринята попытка выяснить роль серосодержащих группировок (поперечных связей и модифицирующих молекулярную цепь серосодержащих фрагментов) при термоокислительной деструкции серных вулканизатов синтетического *цис*-изопренового каучука. Для исследований применяли методику «химического зонда» с использованием стабильных азотокисных радикалов. Скорость взаимодействия стабильных радикалов с реакционноспособными участками вулканизационной сетки оказалась выше в серных вулканизатах, чем в перекисных и зависела от структуры серных вулканизатов. Наблюдали корреляцию между скоростью термоокислительной деструкции, измеряемой методом химической релаксации напряжений, и скоростью отрыва α-метиленовых атомов водорода стабильными радикалами в исследуемых вулканизатах. Приведена кинетическая интерпретация наблюдаемых закономерностей.

Термоокислительная деструкция серных вулканизатов имеет ряд существенных различий в сравнении с перекисными [1–3]. В частности, предполагают, что присоединение серы к каучуку способствует повышению реакционноспособности аллильных атомов водорода [4], что тем самым должно влиять на кинетику и механизм термоокислительной деструкции. Однако до сих пор неясным является вопрос об участии серных группировок вулканизатов в образовании радикалов и их превращениях во время окисления.

Исследование вышеуказанных процессов обычными методами весьма затруднено вследствие сложной структуры большинства серных вулканизатов и трудностей анализа продуктов реакции.

В настоящей работе предприняты попытки исследовать термоокислительную деструкцию разных по структуре сетки вулканизатов синтетического *цис*-изопренового каучука при помощи химического зонда — стабильных азотокисных радикалов R_2NO^{\cdot} . Радикалы этого типа способны, с одной стороны, отщеплять атом водорода от углеводородов [5], а с другой — акцептировать углеводородные радикалы [6, 7].

Таким образом, использование стабильных радикалов в качестве химического зонда — акцептора атомов водорода и углеводородных радикалов — должно дать информацию о подвижности атомов водорода в разных по структуре пространственной сетки серных вулканизатах и о скорости образования радикалов в этих вулканизатах. Сравнивая эти данные с результатами опытов по леструкции сеток в процессе термоокислительной релаксации напряжений, можно, кроме того, судить о механизме инициирования и окисления.

Объектом исследования являлись вулканизаты синтетического *цис*-изопренового каучука марки Карифлекс ИР-307. Состав резиновых смесей и основные параметры структуры вулканизационных сеток приведены в табл. 1. После вулканизации в

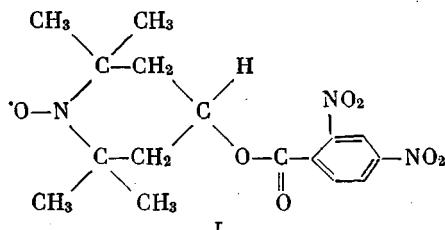
Таблица 1

Состав резиновых смесей и основные характеристики вулканизатов
(Каучук Карифлекс ИР-307, 100 вес. ч.)

Шифр вулканизата	Состав исходных смесей, вес. ч.						Густота сетки, $\frac{1}{2}M_c \cdot 10^4$, моль/г	Доля связей, %		
	неозон Д	ZnO	стабилизатор	сантокор	серы	перекись цинкумала		C—S—C	C—S—	C—C
ДФГ	1	5	1,5 *	—	3	—	40	0,75	100	—
CBS	1	5	1,5	0,6	1,5 ₅	—	40	0,66	91	9
SEV	1	5	1,5	0,5	1,0	—	40	0,62	54	46
ПДК	1	5	—	—	—	1,5	120	0,51	—	—
ПДК-0	—	—	—	—	—	1,5	120	0,60	—	100

* Плюс 2,5 вес. ч. дифенилгуанидина.

прессе образцы экстрагировали ацетоном в течение 48 час. в токе аргона. Стабильный радикал R_2NO^\bullet



вводили в вулканизаты набуханием в бензоле, содержащем $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л I. Скорость гибели I в вакууме и на воздухе определяли при помощи радиоспектрометра ЭПР типа ЭПА-2. Ампулы с испытуемым образцом нагревали в термостате при заданной температуре и через определенное время записывали спектр ЭПР.

На рис. 1 показана зависимость относительной концентрации R_2NO^\bullet от времени нагревания в вакууме при 100° . Для всех образцов экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, из наклона которых вычислены константы скорости гибели радикалов (табл. 2). При этом оказалось, что

Таблица 2

Константы скорости гибели азоткисных радикалов в вулканизатах и степень превращения R_2NO^\bullet в R_2NOH при 100°

Вулканизат	Константы скорости гибели, мин^{-1}		$\frac{[R_2NOH]_\tau}{[R_2NO^\bullet]_0 - [R_2NO^\bullet]_\tau}$, %
	на воздухе, $k_B \cdot 10^3$	в вакууме, $k_V \cdot 10^3$	
ДФГ	106,63	117,86	35
CBS	44,95	68,61	8
SEV	42,01	57,90	25
ПДК	0,5	15,00	50
ПДК-0	—	18,94	—

скорость гибели в значительной степени зависит от структуры вулканизационной сетки, которая определяется составом применяемой вулканизующей группы. Во всех исследуемых серных вулканизатах скорость гибели R_2NO^\bullet значительно выше, чем в перекисном вулканизате. Обнаружено при этом, что в присутствии окиси цинка скорость гибели R_2NO^\bullet в перекисных вулканизатах снижается на $\sim 20\%$.

Как предполагали раньше [6], радикалы R_2NO^\cdot гибнут в матрице перекисного вулканизата натурального каучука (НК) R_iH по реакции



При этом половина радикалов превращается в производное гидроксиламина R_2NOH . С целью установления механизма гибели R_2NO^\cdot в серных вулканизатах образцы нагревали в вакууме при 100° до гибели $\sim 50\%$

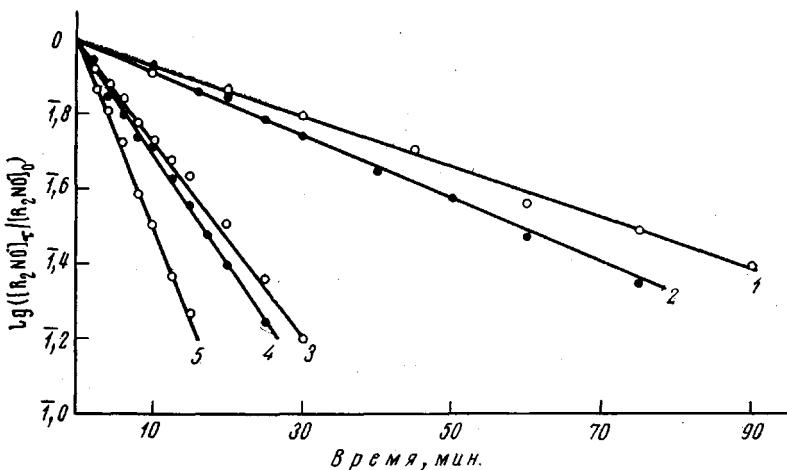


Рис. 1. Кинетика гибели азотокислых радикалов R_2NO^\cdot в матрице вулканизатов синтетического цис-изопренового каучука в вакууме при 100° :
1 — ПДК, 2 — ПДК-0, 3 — SEV, 4 — CBS, 5 — ДФГ

R_2NO^\cdot , контролируя степень превращения методом ЭПР, затем экстрагировали холодным бензолом и определяли концентрацию R_2NOH в экстракте путем окисления HgO до R_2NO^\cdot по методике [6]. Оказалось, что в серных вулканизатах концентрация R_2NOH , отнесенная к превращенному R_2NO^\cdot , ниже, чем в перекисных вулканизатах цис-полиизопрена (табл. 2). Это означает, что радикалы R_2NO^\cdot гибнут, в частности, либо не образуя R_2NOH , либо возникший R_2NOH вновь участвует в реакциях, способствующих их быстрому превращению в R_2NO^\cdot , а затем в R_2NOR_i .

Гибель R_2NO^\cdot в серных вулканизатах цис-полиизопрена происходит, по нашему мнению, прежде всего следующим образом:



При этом в зависимости от структуры вулканизата, т. е. от химического строения R_i^\cdot наблюдается разная скорость гибели, что подтверждает высказанные в [4] предположения об активации серными группировками аллильного атома водорода.

Другой способ гибели — при взаимодействии R_2NO^\cdot с радикалами R_xS_x , образующимися при термическом разрушении серных связей, — маловероятен вследствие химической неустойчивости группировки $R_i-S_x-O-NR_2$, аналогичной перекисной. Так, контрольные опыты показали, что нагревание I в присутствии дibenзоизолидисульфида в растворе в бензоле не вызывает гибели R_2NO^\cdot . Если в систему ввести углеводород с подвижным атомом водорода (кумол), то I начинает гибнуть, при-

чем быстрее, чем в системе кумол — бензол без дисульфида. Известно [8], что I не взаимодействует при 80–250°К с радикалами $R_1S_x^\cdot$, образующимися при механическом разрушении серного вулканизата бутадиен-стирольного каучука, тогда как углеводородные радикалы этого каучука реагируют достаточно быстро с I при 80°К.

Можно предположить, что I в серных вулканизатах гибнет в реакциях с участием $R_1S_x^\cdot$ и R_2NO^\cdot



Образующиеся радикалы R_2NO^\cdot и R_1^\cdot могут вступить в реакции (1) и (2), повторяя цикл превращения. Однако доля реакций (3) и (4) не превышает ~25%, так как скорость образования радикалов $R_1S_x^\cdot$ при распаде серных спшивок $w_{R_1S_x^\cdot} = 2k_0(1/2M_c)$ составляет менее 25% скорости гибели R_2NO^\cdot ($w_{R_2NO^\cdot} = k_r \cdot [R_2NO^\cdot]_0$) (табл. 3). Тем не менее скорость образования

Таблица 3

Сравнение скорости гибели R_2NO^\cdot и скорости образования $R_1S_x^\cdot$ в вакууме при 100°

Вулканизат	$[R_2NO^\cdot]_{O_2} \cdot 10^4$, моль/г	Константа термической релаксации $k_0 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$w_{R_2NO^\cdot}$		$w_{R_1S_x^\cdot}$ моль/г·мин
			в присутствии R_2NO^\cdot	в отсутствие R_2NO^\cdot	
ДФГ	1,59	1,76	18,74	2,64	
CBS	1,72	1,95	11,80	2,57	
SEV	1,78	1,15	10,31	1,43	

Таблица 4

Влияние R_2NO^\cdot на термоокислительную деструкцию вулканизатов на воздухе при 120°

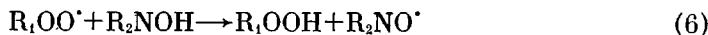
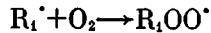
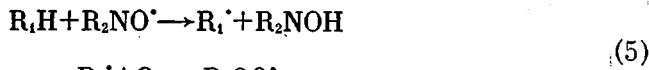
Вулканизат	Константы скорости химической релаксации, мин ⁻¹		k_1/k_2
	в присутствии R_2NO^\cdot $k_1 \cdot 10^3$	в отсутствие R_2NO^\cdot $k_2 \cdot 10^3$	
ДФГ	19,81	26,93	0,736
CBS	22,35	25,28	0,883
SEV	10,62	17,49	0,607
ПДК	11,76	Автокатализ	—

радикалов $R_1S_x^\cdot$, зависящая от структуры пространственной сетки, может оказывать различное влияние не только на скорость гибели R_2NO^\cdot , но и на образование R_2NOH . Наряду с этим различия в скорости гибели R_2NO^\cdot и накопления R_2NOH могут быть обусловлены реакциями с полисульфидными подвесками ускорителей, присутствующими в исследуемых вулканизатах [9].

Полученные данные, хотя и не позволяют представить полной картины гибели R_2NO^\cdot в серных вулканизатах, все же отражают тонкие различия в их структуре, главным образом в структуре серных группировок, модифицирующих молекулярные цепи каучука. Исследование структуры этих группировок представляет в настоящее время большие экспериментальные трудности, и имеющиеся данные не однозначны [10].

Наши результаты однозначно указывают на существенные различия в скорости образования радикалов в перекисных и серных вулканизатах полизопрена в общем, и между серными в частности.

В работе [6] показано, что R_2NO^\cdot инициирует деструкцию перекисных вулканизатов НК на воздухе и практически не расходуется при этом в результате реакции «регенерации»



Представляло интерес исследовать влияние R_2NO^\cdot на скорость термоокислительной деструкции серных вулканизатов синтетического полизо-

прена и определить скорость гибели радикалов I в вулканизатах на воздухе.

В перекисных вулканизатах синтетического полизопрена скорость гибели R_2NO^\cdot на воздухе ничтожно мала, тогда как в серных она практически такая же, как в вакууме (табл. 2). Следовательно, в серных вулканизатах «регенерация» практически не происходит, по-видимому, вследствие того, что образующиеся перекисные радикалы R_1OO^\cdot гораздо быстрее реагируют с некоторыми серными группировками, чем с R_2NOH .

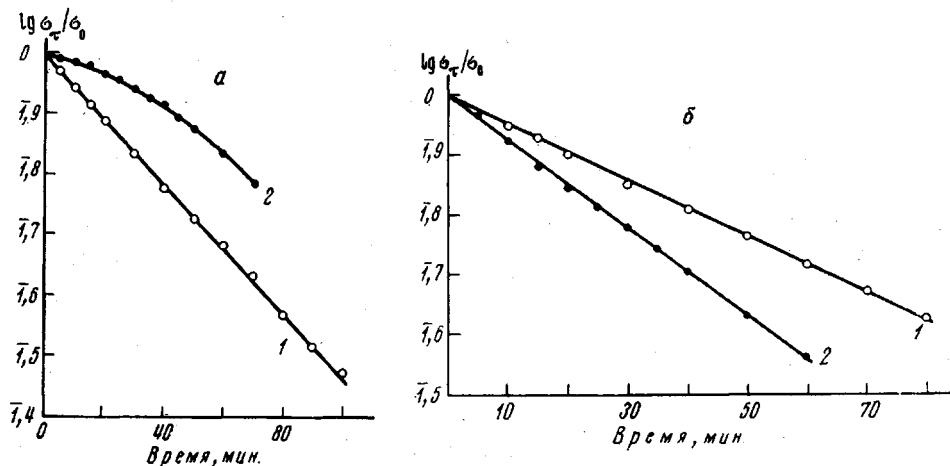


Рис. 2. Химическая релаксация напряжений на воздухе при 120° в перекисном (ПДК-0) (а) и серном (SEV) (б) вулканизатах, содержащих (1) и не содержащих R_2NO^\cdot (2)

Влияние R_2NO^\cdot на термоокислительную деструкцию исследовали, измения и сравнивая скорость химической релаксации напряжений на воздухе при 120° в вулканизатах, содержащих и не содержащих I. Стабильные радикалы ускоряют термоокислительную деструкцию перекисных вулканизатов. При этом в отличие от характерных для перекисных вулканизатов автокаталитических кривых релаксации в присутствии R_2NO^\cdot наблюдается экспоненциальный спад напряжения в образцах со временем (рис. 2, а). В перекисных вулканизатах полизопрена механизм влияния R_2NO^\cdot на термоокислительную деструкцию, очевидно, такой же, как для вулканизатов НК [6].

В серных вулканизатах R_2NO^\cdot оказывает совершенно иное влияние. Отмечено торможение термоокислительной деструкции, причем степень торможения зависит от структуры вулканизата (рис. 2, б, табл. 4). Отсутствие инициирующего действия I в серных вулканизатах в отличие от перекисных связано с его практически полным расходом до начала опыта (во время термостатирования образцов — 7–10 мин.). Замедление деструкции серных вулканизатов обусловлено, по-видимому, ингибирующим действием образующегося R_2NOH . Действительно, как следует из табл. 2 и 4, степень замедления релаксации напряжений отчасти коррелирует с относительным количеством образующегося R_2NOH . Полной корреляции, очевидно, нет вследствие зависимости ингибирующей эффективности R_2NOH от структуры вулканизата.

Лодзицкий политехнический
институт
Научно-исследовательский
институт шинной промышленности
Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Н. Тарасова, Диссертация, 1965.
2. C. L. M. Bell, J. I. Cunneen, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2201, 1967.
3. E. J. Blackman, E. B. McCall, Rubber Chem. and Technol., 43, 651, 1970.
4. E. H. Farmer, Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 21, 122, 1945; Rubber Chem. and Technol., 19, 267, 1946.
5. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Т. Васильева, Кинетика и катализ, 6, 394, 1965.
6. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., Б9, 661, 1967; А10, 1767, 1968.
7. Ю. Г. Мамедова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 911.
8. Д. Р. Разгон, В. Ф. Дроздовский, Высокомолек. соед., А12, 1538, 1970; Rubber Chem. and Technol., 44, 668, 1971.
9. C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, Rubber Chem. and Technol., 45, 467, 1972.
10. Л. А. Шумаков, И. А. Тугорский, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А9, 2555, 1967; Polymer, 9, 413, 1968.