

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1979

УДК 541(64+515):547.65

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ  
ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНА  
*n*-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНОМ**

*Кавун С. М., Шанкин С. Н.*

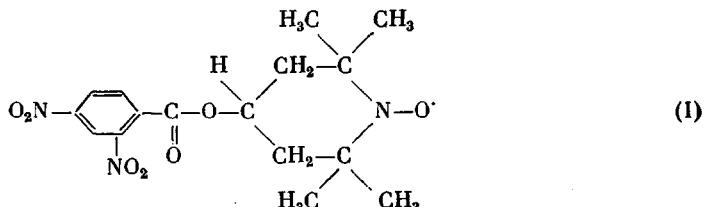
Подтвержден выдвинутый ранее радикальный механизм реакции полизопрена с *n*-нитрозодифениламином. Исследована кинетика образования углерод-центрированных макрорадикалов и влияние на этот процесс антиоксиданта N-изопропил-N'-фенилдиамина.

Производные С-нитрозоароматических аминов (СНА) активно взаимодействуют с диеновыми эластомерами при повышенных температурах ( $\geq 80^\circ$ ) и являются модифицирующими агентами полифункционального действия [1–4]. Особенно эффективно их применение для модификации синтетического полизопрена, например каучука СКИ-3, уступающего по некоторым свойствам натуральному (низкая когезионная прочность резиновых смесей, пониженные упругие свойства резин) [2, 3]. По литературным данным [5], при модификации СКИ-3 СНА, например *n*-нитрозодифениламином (ПНДФА), обнаруживается антагонизм с аминным стабилизатором N-изопропил-N'-фенилдиамином (ИППД) во влиянии на когезионные свойства резиновых смесей, а также упругогистерезисные свойства резин. Представляло интерес установить, с чем связано понижение эффективности модифицирующего действия СНА: с их прямым взаимодействием с аминными стабилизаторами или с другими реакциями, протекающими при модификации.

Несмотря на отсутствие единого мнения о механизме реакций при взаимодействии СНА с каучуками, имеющиеся данные [6, 7] указывают на их свободнорадикальный характер. Однако достаточных доказательств свободнорадикального механизма стадий, ответственных за модификацию макромолекул полизопрена, в указанных работах не приводится.

В настоящей работе предпринята попытка подтвердить выдвиннутое ранее предположение [7] об образовании макрорадикалов полизопрена при его взаимодействии с ПНДФА, установить природу образующихся при этом стабильных радикалов и изучить влияние на эти реакции аминного ингибитора ИППД.

Изучение характера реакций, протекающих при взаимодействии синтетического полизопрена СКИ-3 с ПНДФА, проводили с применением метода ЭПР. Образование свободных радикалов фиксировали, с одной стороны, непосредственно в продуктах реакции ПНДФА с макромолекулами полизопрена, с другой – по кинетике гибели стабильных азоткислых радикалов следующего строения:



Известно, что радикалы указанного типа активно и избирательно акцептируют углеродцентрированные аллильные радикалы полизопрена [8], и, следовательно, по гибели стабильных радикалов можно судить об образовании макрорадикалов каучука.

Регистрацию радикалов непосредственно в ходе реакции осуществляли на радиоспектрометре типа РЭ-1301. С этой целью в ампулы диаметром 4–5 мм помещали экстрагированную бензolem полоску перекисного вулканизата СКИ-3 и раствор ПНДФА в бензоле ( $10^{-2}$  моль/л), ампулы «обезгаживали» и запаивали под вакуумом  $5 \cdot 10^{-3}$  тор. Нагревание ампул до  $100^\circ$  проводили непосредственно в резонаторе радиоспектрометра струей горячего воздуха.

При изучении кинетики расходования стабильных радикалов I готовили 1%-ные бензольные растворы СКИ-3 (предварительно каучук очищали от стабилизаторов  $N,N'$ -дифенил- $\alpha$ -фенилендиамина и фенил- $\beta$ -нафтиламина экстракцией этанол-толуольной азеотропной смесью), а также растворы в бензоле ПНДФА ( $10^{-2}$  моль/л) и стабильных радикалов ( $10^{-3}$  моль/л). Для исследования влияния ингибитора ИППД на кинетику образования макрорадикалов каучука при взаимодействии с ПНДФА использовали раствор ИППД в бензоле ( $10^{-2}$  моль/л).

Кинетику гибели радикалов I изучали в следующих системах (бензольные растворы): а – радикал I + каучук СКИ-3; б – радикал I + ИППД; в – радикал I + ПНДФА; г – радикал I + ПНДФА + ИППД; д – радикал I + ПНДФА + каучук СКИ-3; е – радикал I + ИППД + каучук СКИ-3; ж – радикал I + ИППД + ПНДФА + каучук СКИ-3. С этой целью растворы реагентов смешивали в равных объемах (соотношение концентраций мономерных звеньев каучука, ПНДФА, ИППД и азотокислых радикалов составляло  $100 : 10 : 10 : 1$ ). Смеси растворов помещали в ампулы диаметром 4 мм, обезгаживали и запаивали под вакуумом  $5 \cdot 10^{-3}$  тор. Ампулы нагревали в масляном термостате при  $120^\circ \pm 1^\circ$ . Изменение концентрации стабильных радикалов в ходе реакции определяли на радиоспектрометре типа ЭПА-2.

Для проведения исследований использовали ПНДФА с температурой плавления  $142 - 143^\circ$ , полученный перегрузкой технического  $N$ -нитрозодифениламина по методике, описанной в работах [9, 10], и перекристаллизованный из этанола.

Антиоксидант ИППД использовали технический (4010Na) с содержанием основного вещества 98%.

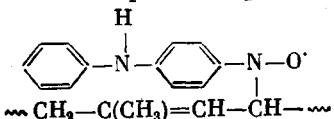
Каучук СКИ-3 экстрагировали этанол-толуольной азеотропной смесью при  $20^\circ$  в течение 24 час. Азотокислые радикалы I синтезировали по методике [11], т. пл.  $143^\circ$ . Перекисные вулканизаты получали вулканизацией СКИ-3 (100 вес. ч.) перекисью дикумила (перекристаллизованной из петролейного эфира, 2 вес. ч.) в прессе при  $150^\circ$  в течение 50 мин. Вулканизаты экстрагировали бензolem при  $20^\circ$  в течение 24 час. в токе аргона.

Исследование фиксации ПНДФА на макромолекулах синтетического полизопрена, проведенное непосредственно в радиоспектрометре, показало, что при нагревании ( $100^\circ$ ) перекисного вулканизата, набухшего в бензольном растворе ПНДФА, образуются свободные радикалы, спектр ЭПР которых представлен на рисунке. Интенсивность сигнала увеличивалась в процессе 10–15 мин. нагревания, а затем незначительно возрасала со временем, причем кинетика изменения концентрации радикалов не подчинялась уравнению реакций первого или второго порядка. Как видно из рисунка, спектр ЭПР образующихся радикалов – разрешенный триплет с расщеплением 9,4 э, каждая из компонент которого представляет собой плохо разрешенный мультиплет, состоящий из трех или четырех линий. Образовавшиеся свободные радикалы были достаточно стабильны и не гибли ни при  $20^\circ$ , ни при  $100^\circ$ . Наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен свободными радикалами, находящимися не в растворе, а в вулканизате, так как бензольный раствор ПНДФА, отделенный от набухшего в нем вулканизата, не имел сигнала ЭПР, а амплитуда и вид сигнала ЭПР в набухшем вулканизате после отделения от него раствора практически не изменились.

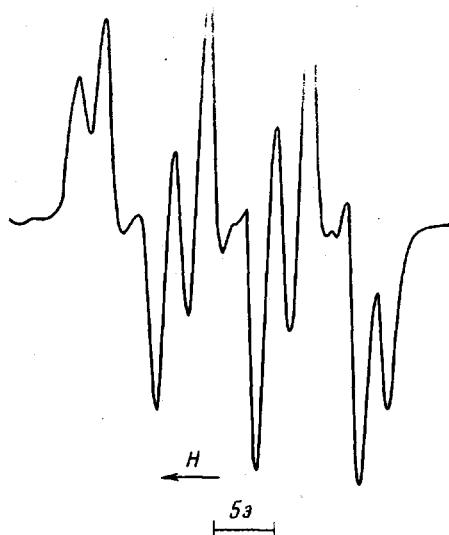
Таким образом, можно предположить, что наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен не низкомолекулярными продуктами превращения в системе ПНДФА – полизопрен, а одним из продуктов присоединения. Следует отметить, что концентрация образующихся радикалов была значительно ниже исходных концентраций ПНДФА.

Учитывая предложенный ранее [7] механизм реакций, а также известные литературные и полученные в настоящей работе данные о стабильности образующихся парамагнитных частиц, следует предположить, что

этими частицами являются полимерные нитроксильные радикалы



Триплетный характер спектра ЭПР и величина расщепления (9,4 э) подтверждают вывод. Более тонкое расщепление компонент триплета для таких радикалов обусловлено обычно взаимодействием неспаренного электрона с протонами кольца и аминогруппы в *пара*-положении [12].



Спектр ЭПР полимерного витроксильного радикала, образующегося при нагревании перекисного вулканизата СКИ-3, набухшего в бензольном растворе ПНДФА ( $10^{-2}$  моль/л, 100°; спектр записан после 10 мин. нагревания)

чем в 100 раз меньше. Кроме того, необходимо принимать во внимание возможное понижение этой константы из-за различий в специфике рассматриваемой реакции в «массе» полимера и в его растворе.

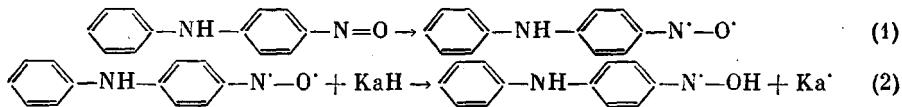
Из таблицы следует также, что радикалы I в условиях опыта не взаимодействуют ни с ПНДФА, ни с ИППД. Гибель радикалов не наблюдается также в системе e. В системе d радикалы I гибнут с константой скорости

#### Константы скорости расхода стабильных азотокислых радикалов I при 120°

Обозначение системы	Система (бензольные растворы)	Константа скорости расхода стабильного радикала $k_0$ , сек <sup>-1</sup>
а	I + каучук СКИ-3	Расход не наблюдался
б	I + ИППД	То же
в	I + ПНДФА	»
г	I + ПНДФА + ИППД	»
д	I + ПНДФА + каучук СКИ-3	$(1,52 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
е	I + ИППД + каучук СКИ-3	Расход не наблюдался
ж	I + ПНДФА + каучук СКИ-3 + ИППД	$(1,33 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$

превышающей  $k_0$  при 120° [8], рассчитанную для применяемой  $[RH] = 10^{-1}$  моль/л без учета специфики жидкой фазы, в ~600 раз. Отсюда следует, что введение ПНДФА в раствор полизопрена вызывает генерацию макрорадикалов. Ранее [7] было высказано предположение, что эта реак-

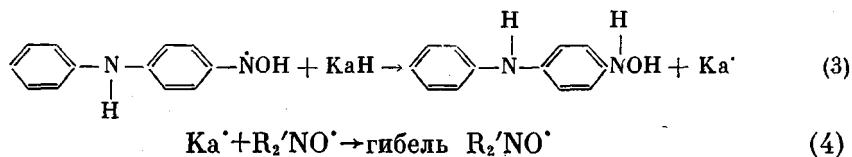
ция протекает по следующей схеме:



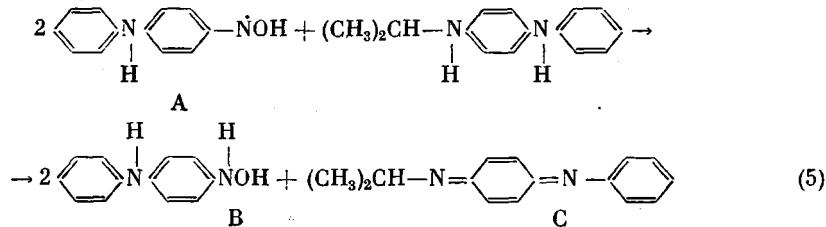
где  $\text{KaH}$  — макромолекула каучука.

Полученные в настоящей работе данные в значительной мере подтверждают выдвинутый прежде механизм реакции ПНДФА с полизопреном [7], хотя и оставляют невыясненным вопрос об образовании бирадикала ПНДФА.

Введение в систему ПНДФА — каучук ингибитора ИППД, как видно из таблицы, несколько понижает скорость гибели азотокисных радикалов I, хотя изменение  $k_0$  (на 12%) незначительно превышает ошибку в ее определении (5–8%). В рамках предложенного в работе [7] механизма взаимодействия ПНДФА с полизопреном этот результат может быть обусловлен тем, что наряду с реакциями



ведущими к расходу стабильных радикалов-счетчиков, в присутствии ИППД происходит восстановление радикалов А до *n*-гидроксиламинодифениламина В:



Способность *n*-фенилендиаминов, к которым относится ИППД, превращаться в хинондиимины С под действием окисляющих реагентов известна из литературы [14].

Таким образом, полученные данные позволяют подтвердить выдвинутые ранее механизм свободнорадикальных реакций при модификации полизопрена *n*-нитрозодифениламином, высказать предположение о природе возникающих свободных радикалов и установить практически мало-существенное влияние на этот процесс антиоксиданта ИППД. Эти данные позволяют также прийти к выводу, что понижение эффективности модифицирующего действия ПНДФА в присутствии ИППД, установленное в работе [5], не связано с химическим участием последнего в реакции макромолекул СКИ-3 с ПНДФА.

Учитывая известные данные [6] о существенном влиянии С-нитрозомодификаторов на взаимодействие в системах каучук — технический углерод, следует предположить, что антагонизм влияния ПНДФА и ИППД на свойства наполненных резин обусловлен изменением указанного взаимодействия в присутствии ароматических аминов. Это предположение нуждается, однако, в специальной проверке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *M. E. Cain, K. F. Gaseley, I. R. Gelling, P. M. Lewis, Rubber Chem. and Technol.*, 45, 201, 1972.
2. *P. Hamed, L. A. Walker, Rubber World*, 164, 51, 1971.
3. *C. M. Кавун, Т. В. Федорова, М. Н. Малев, А. С. Лыкин, Каучук и резина*, 1972, № 9, 44.
4. *Л. И. Коган, В. А. Кроль, Химическая модификация полимеров диенов*, Тематический обзор, ЦНИИТЭНефтехим, 1976, стр. 43.
5. *И. Р. Алексеева, С. М. Кавун, А. С. Лыкин, М. Ю. Токарева, Каучук и резина*, 1977, № 3, 26.
6. *A. Sullivan, J. Kerwood, R. Wise*, В кн. Усиление эластомеров, под ред. Дж. Крауса, «Химия», 1968, гл. 9.
7. *C. M. Кавун, Т. В. Федорова, Г. И. Акиньшина, З. Н. Тарасова, И. В. Ходжаева, Высокомолек. соед.*, А15, 2378, 1973.
8. *C. M. Кавун, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед.*, Б9, 667, 1967.
9. *O. Fischer, Liebigs. Ann. Chem.*, 190, 174, 1900.
10. *Н. В. Мартынов, Л. В. Муратова, В. Ф. Пивоварова, Химич. пром-сть*, 1976, № 9, 17.
11. *Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман*, Изв. АН СССР, серия химич. 1965, 391.
12. *А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы*, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 115.
13. *П. Т. Франгопол, М. Франгопол, Р. Байкан*, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2506.
14. *Ю. А. Лъвов, Кандидатская диссертация*, ЛГУ, 1974.

---

### THE STUDY OF FREE-RADICAL REACTIONS ON MODIFICATION OF POLYISOPRENE BY *p*-NITROZODIPHENYLAMINE

*Kavun S. M., Shankin S. N.*

#### Summary

The radical mechanism for the reaction of polyisoprene with *p*-nitrozdiphenylamine which has earlier been proposed, is proved. The kinetics of the formation of carbon-centered macroradicals and the effects of N-isopropyl-N'-phenyl-*p*-phenylenediamine antioxidant on this process are studied.

---