

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИНОВОГО ПОРОШКА С *n*-НИТРОЗОДИФЕНИЛАМИНОМ МЕТОДОМ ЭПР

*Захаров Н. Д., Изюмова В. И., Мельников М. Я.,
Шах-Пароньянц А. М., Кострыкина Г. И.*

Установлено, что процесс взаимодействия *n*-нитрозодифениламина с резиновым порошком сопровождается образованием свободных радикалов и прививкой амина к поверхности резинового порошка. В ходе реакции резинового порошка на основе *cis*-1,4-полибутадиена с модификатором образуется нитроксильный радикал; взаимодействие резинового порошка на основе полихлоропрена с *n*-нитрозодифениламином протекает через стадию образования макрорадикала аллильного типа.

В последние годы в практике широко применяют *n*-нитрозодифениламин (НДФА) как модификатор каучуков и резиновых смесей [1–3]. В работах [4, 5] показана эффективность использования НДФА для модификации поверхности частиц тонкоизмельченного резинового порошка. Отмечается [5], что эффективность поверхностной модификации резинового порошка зависит от типа полимера в резиновой матрице и в резиновом порошке. Следует ожидать, что это связано с различным характером химических превращений, протекающих при модификации резинового порошка в зависимости от используемого типа полимера.

Известно [6, 7], что резиновый порошок, образующийся при механическом измельчении, несмотря на свою трехмерную структуру, достаточно реакционноспособный материал, так как в нем в значительной степени остаются непрореагировавшие при вулканизации активные центры исходного полимера, а также имеются дополнительные активные центры на поверхности частиц, возникающие в процессе измельчения.

В имеющихся публикациях [2, 8–11] по-разному трактуются механизм реакций взаимодействия НДФА с непредельными углеводородами, причем в большинстве работ основное внимание уделяется исследованию реакций взаимодействия НДФА с полизопреном. Несмотря на отсутствие единого мнения, ряд авторов [8, 10, 11] указывают на их свободнорадикальный характер.

В связи с этим представляет интерес с помощью метода ЭПР выяснить характер химических превращений, протекающих при модификации с помощью НДФА поверхности частиц резинового порошка в зависимости от используемого типа полимера, а также оценить влияние на эти процессы присутствия активного наполнителя — технического углерода.

Регистрацию свободных радикалов осуществляли непосредственно в ходе реакции НДФА с поверхностью резинового порошка на радиоспектрометре Е-3 фирмы «Varian». С этой целью в ампулы диаметром 3 мм помещали тонкодисперсный резиновый порошок, смешанный с НДФА при соотношении 100 : 5. Ампулы дегазировали, запаивали под вакуумом (10^{-2} мм рт. ст.) и нагревали в резонаторе с помощью микронагревателей струей горячего азота. Образование свободных радикалов изучали на следующих образцах: тонкодисперсном резиновом порошке на основе *cis*-1,4-полибутадиена (СКД-II марки ГОСТ 14924-75), содержащем в качестве вулканизующей группы 2,0 вес. ч. серы и 0,7 вес. ч. сантокюра, и тонкодисперсном резиновом порошке на основе полихлоропрена (наирита КР-50 ТУ 6-01-798-77) с оксидной вулканизующей группой в составе 5,0 вес. ч. ZnO и 7,0 вес. ч. MgO .

Учитывая, что присутствующий в резиновом порошке технический углерод имеет на своей поверхности активные парамагнитные центры и может оказывать влияние

на ход реакции, исследованию подвергали также резиновые порошки, наполненные техническим углеродом. Резиновый порошок на основе *цис*-1,4-полибутиадиена содержал 50 вес. ч. технического углерода ПМ-75, а резиновый порошок на основе полихлоропрена 40 вес. ч. технического углерода ПМ-15. В каждом конкретном случае тонкодисперсный резиновый порошок получали на измельчителе для резин [12], работающем по принципу высокоскоростного реза при положительных температурах, и просевом через сито выделяли фракцию с размером частиц ≤ 250 мкм. Для проведения исследования использовали НДФА – темно-фиолетовый кристаллический порошок с температурой плавления 142–143°. По данным элементного анализа найдено, %: С 72,73; Н 5,05; N 14,14. Вычислено, %: С 72,50; Н 5,09; N 14,20. Поляграфический анализ (на поляографе LP-7, Чехословакия) показал, что содержание основного вещества составляет 99,8%.

На рис. 1 и 2 представлены ЭПР-спектры исходных и модифицированных образцов. Установлено, что исходные резиновые порошки дают достаточно интенсивные сигналы ЭПР (рис. 1, *a*, *b* и 2, *a*, *b*). Следует отметить, что сигналы ЭПР регистрируются в наполненных техническим углеродом и ненаполненных резиновых порошках. Для наполненных резиновых порошков сигнал ЭПР, по-видимому, является суммой индивидуальных спектров компонентов и определяется наложением двух линий. На узкую линию, связанную со стабильными радикалами и парамагнитными примесями ненаполненного вулканизата, накладывается широкий сигнал, соответствующий парамагнитным центрам на поверхности технического углерода. При этом, как показывают полученные экспериментальные данные, технический углерод ПМ-15 имеет более высокую (в ~5 раз) концентрацию парамагнитных центров на поверхности частиц по сравнению с техническим углеродом ПМ-75 и дает широкий синглетный спектр с $\Delta H = -27$ – -28 Гц, в то время как для технического углерода ПМ-75 наблюдается еще более широкий синглетный сигнал с $\Delta H = -87$ – -88 Гц.

Обращает на себя внимание также тот факт, что в резиновом порошке на основе *цис*-1,4-полибутиадиена разница в концентрации парамагнитных центров между образцами наполненного (рис. 1, *b*) и ненаполненного порошка (рис. 1, *a*) сравнительно невелика. Это, по-видимому, обусловлено тем, что технический углерод ПМ-75 (типа HAF) дает малоинтенсивный сигнал ЭПР [13].

Напротив, сравнение интенсивности сигнала ЭПР наполненного и ненаполненного резинового порошка на основе полихлоропрена (рис. 2, *a* и *b*) показывает, что использование в данном случае более грубодисперсного и менее активного технического углерода ПМ-15 (типа FEF) [14] существенно увеличивает концентрацию неспаренных спинов в исследуемых образцах. Кроме того, в исходном резиновом порошке на основе полихлоропрена присутствует сигнал Mn^{2+} , содержащегося в MgO (на рис. 2, *b* стрелками отмечены четыре центральные компоненты шестилинейного спектра Mn^{2+}).

При проведении исследования было установлено, что нагревание вакуумированных (10^{-2} мм рт. ст.) образцов ненаполненных резиновых порошков в отсутствие НДФА вплоть до 150–160° не приводит к каким-либо заметным изменениям в спектрах ЭПР. В наполненных образцах в этих же условиях при температурах выше 100° наблюдается лишь чисто температурный эффект некоторого сужения интенсивности синглетного сигнала, по всей вероятности, за счет небольшого уменьшения концентрации парамагнитных центров прежде всего в техническом углероде.

Картина наблюдаемых превращений коренным образом меняется с введением в систему модификатора НДФА. Так, нагревание вакуумированных образцов ненаполненного резинового порошка на основе *цис*-1,4-полибутиадиена в присутствии НДФА уже до 40–50° приводит к необратимым изменениям в спектрах ЭПР, что свидетельствует о том, что при нагревании резинового порошка с НДФА протекает химическая реакция, приводящая к образованию новых парамагнитных центров. Наблюдаемый сигнал ЭПР (рис. 1, *b*) определяется нитроксильным радикалом [15] и представляет собой триплет триплетов (с расщеплением на атоме азота 11 Гц и на атомах водорода 2,5 Гц). НДФА в этой системе выступает, по-видимому, в роли «спиновой ловушки» [16, 17]: образующиеся в ходе

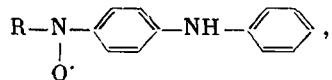


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при взаимодействии НДФА с ненаполненным (*а*, *б*) и наполненным техническим углеродом ПМ-75 (*в*, *г*) резиновым порошком на основе *цис*-1,4-полибутидена: *а*, *в* – спектры исходных образцов резинового порошка (запись при 20°); *б*, *г* – спектры нитроксильных макрорадикалов, образующихся при нагревании резинового порошка с НДФА (запись при 50 (*б*) и 100° (*г*))



Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при взаимодействии НДФА с ненаполненным (*a*, *b*) и наполненным техническим углеродом ПМ-15 (*c*, *d*) резиновым порошком на основе полихлоропрена: *a*, *c* – спектры исходных образцов резинового порошка (запись при 20°); *b*, *d* – спектры макрорадикалов аллильного типа, образующихся при нагревании резинового порошка с НДФА (запись при 80 (*b*) и 120° (*d*)). Стрелками отмечены четыре центральные компоненты шестилинейного спектра Mn^{2+} в MgO

взаимодействия макрорадикалы присоединяются к нитрозосоединению, что приводит к образованию «спин-аддуктов» – нитроксильных радикалов типа



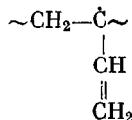
где R – макрорадикальный фрагмент полимера.

Обработка образцов в вакууме этанолом, являющимся хорошим растворителем для модификатора, практически не приводит к снижению интенсивности наблюдаемого сигнала нитроксильного радикала или переходу радикалов в раствор, что свидетельствует о том, что они прививаются к поверхности частиц резинового порошка.

В ранее проведенном исследовании [5] с помощью УФ-спектроскопии было показано, что доля НДФА, присоединенного таким образом к поверх-

ности резинового порошка, в зависимости от условий модификации может составлять 40–60%. Можно полагать, что взаимодействие НДФА с резиновым порошком на основе *цис*-1,4-полибутиадиена протекает по такому же механизму, что и при модификации полизопрена [18, 19].

В случае резинового порошка на основе полихлоропрена характер протекающих превращений существенно отличается от рассмотренной выше системы. В данном случае в процессе реакции регистрируется не нитроксильный радикал, а наблюдается появление мультиплетного сигнала ЭПР (рис. 2, б), скорее всего пятилинейного, который может принадлежать радикалам аллильного типа (расщепление между компонентами 11–12 Э)



Однако это не свидетельствует о том, что модификатор не присоединяется к поверхности резинового порошка. С помощью УФ-спектров было показано [4, 5], что при взаимодействии резинового порошка на основе полихлоропрена с НДФА наблюдается присоединение этого продукта, и его количество в зависимости от способа модификации достигает 50–80%. Отсутствие сигнала нитроксильного радикала в данном случае может быть связано с тем, что при прогревании образующийся в ходе реакции нитроксильный радикал взаимодействует с подвижным хлором Cl^- , выделяющимся в большом количестве при прогревании полихлоропрена [20], в результате чего нитроксильный радикал гибнет. При отщеплении хлора в системе остается радикал аллильного типа, наличие которого и регистрируется методом ЭПР.

Обнаруженное различие в характере протекающих превращений сохраняется в рассматриваемых системах и в присутствии технического углерода (рис. 1, г и 2, г). Однако в этом случае изменения в спектрах ЭПР регистрируются при более высоких температурах: при взаимодействии наполненного резинового порошка на основе *цис*-1,4-полибутиадиена с НДФА эти изменения появляются при 100° , для наполненного резинового порошка на основе полихлоропрена — при 120° . По-видимому, это обусловлено адсорбией НДФА на поверхности технического углерода и уменьшением скорости протекания диффузионных процессов в ходе химической реакции.

Таким образом, полученные данные показывают, что при взаимодействии НДФА с поверхностью резинового порошка, сопровождающемся прививкой модификатора на поверхность и повышающем реакционную способность резинового порошка, происходит образование свободных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кавун С. М., Федорова Т. В., Лыкин А. С., Малеев М. Н. Каучук и резина, 1972, № 9, с. 44.
2. Шварц А. Г., Фроликова В. Г., Кавун С. М. В кн.: Пневматические шины из синтетического каучука. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1979, с. 90.
3. Сурпина В. И., Мокина С. М. Каучук и резина, 1981, № 2, с. 17.
4. Изюмова В. Й., Шах-Пароньянц А. М., Кострыкина Г. И., Нейенкирхен Ю. Н., Строеев В. Н. В кн.: Тез. докл. на Всес. научно-техн. конф. «Пути модификации эластомеров с целью повышения качества». Ярославль: Политехи. ин-т, 1979, с. 5.
5. Изюмова В. Й., Захаров Н. Д., Шах-Пароньянц А. М., Кострыкина Г. И. Каучук и резина, 1980, № 12, с. 21.
6. Альтзицер В. С., Тугорский И. А., Тугов И. И., Шершнев В. А., Каплунов Я. Н., Догадкин Б. А. В кн.: Полимеры. М.: Изд-во МГУ, 1965, с. 137.
7. Изюмова В. Й., Захаров Н. Д., Шах-Пароньянц А. М., Кострыкина Г. И. В кн.: Тез. докл. VIII Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. М.: Лесотехн. ин-т, 1981, с. 99.
8. Sullivan A. B. J. Organ. Chem., 1966, v. 31, № 19, p. 2811.
9. Коган Л. М., Кроль В. А., Давыдова Л. М., Монастырская Н. Б., Белгородская О. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1076.
10. Усиление эластомеров / Под ред. Крауса Дж. М.: Химия, 1968, с. 226.

11. Кавун С. М., Шанкин С. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1026.
12. Борисов Е. М., Соловьев Е. М., Захаров Н. Д., Парменычев В. Н. Каучук и резина, 1977, № 10, с. 32.
13. Jamroz M., Kozlowski K., Sieniakowski M., Jachym B. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 6 p. 1359.
14. Cashell E. M., McBrierty V. I. J. Mater. Sci., 1977, v. 12, № 6, p. 2011.
15. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 150.
16. Фрейдлина Р. Х., Кандорп И. И., Гасанов Р. Г. Успехи химии, 1978, т. 47, № 3, с. 508.
17. Белевский В. Н. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, № 1, с. 3.
18. Химия нитро- и нитрозогрупп / Под ред. Фойера Г. М.: Мир, 1972, т. 1, с. 186.
19. Кавун С. М., Федорова Т. В., Акиньшина Г. И., Тарасова З. Н., Ходжаева И. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 10, с. 2378.
20. Жовнер Н. А., Захаров Н. Д., Орехов С. В., Романова Р. Г., Кострыкина Г. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 821.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
12.II.1983

**ESR STUDY OF INTERACTION OF THE SURFACE
OF RUBBER POWDER WITH *n*-NITROSODIPHENYLAMINE**

**Zakharov N. D., Tzyumova V. I., Mel'nikov M. Ya.,
Shakh-Paron'yants A. M., Kostrykina G. I.**

S u m m a r y

The process of interaction of *n*-nitrosodiphenylamine with rubber powder is shown to be accompanied by formation of free radicals and grafting of anion to the surface of rubber powder. During the reaction of rubber powder on the basis of *cis*-1,4-polybutadiene with the modifier the nitroxyl radical is formed, while the interaction of powder on the basis of polychloroprene with *n*-nitrosodiphenylamine includes the formation of macroradicals of allyl type.