

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 2, с. 295 - 298

УДК 541.64.678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА МЕТОДАМИ ЭПР И ЯМР

© 1995 г. Е. Ю. Юшкова, А. М. Остапкович, А. Г. Лундин

Сибирский технологический институт

660049 Красноярск, пр. Мира, 82

Поступила в редакцию 01.02.94г.

Методами ЭПР и ЯМР изучена вулканизация синтетического бутадиен-нитрильного каучука СКН-40 хиноловым эфиром бензохинондиоксима и *n*-динитрозобензолом. Кинетика накопления и расходования нитроксильных радикалов, образующихся в ходе реакции, сопоставлена с изменением степени отверждения образца. Отмечено уменьшение второго момента спектра ЯМР образцов с увеличением степени их отверждения.

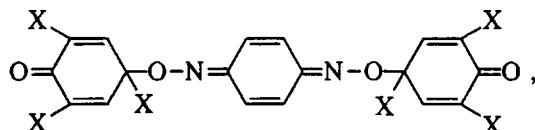
ВВЕДЕНИЕ

Свойства эластомеров и изделий из них в значительной мере определяются природой вулканизующих агентов, температурным режимом и другими условиями проведения процесса сшивания каучуков. При получении эластомеров с заданными свойствами и выборе режима вулканизации необходимы ясные представления о природе превращений, проходящих при вулканизации. В связи с этим выяснение механизма процессов вулканизации каучуков имеет важное теоретическое и практическое значение. Широкие возможности для изучения процессов вулканизации на микроскопическом уровне представляют спектроскопические методы. Настоящая работа посвящена изучению вулканизации каучука СКН-40 методами ЭПР и ЯМР, позволяющими непосредственно изучать промежуточные соединения, возникающие в ходе реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутадиен-нитрильный каучук СКН-40 является продуктом сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты [1]. После пластификации дибутилфталатом (ДБФ) в массовом соотно-

шении СКН-40 : ДБФ = 1 : 4 каучук отверждали хиноловым эфиром бензохинондиоксима (ХЭ)



где X = C(CH₃)₃.

Отверждение проводили в термостате при 50 - 80°C. Спектры ЭПР реакционной смеси на различных стадиях процесса вулканизации записывали на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1306. Концентрацию радикалов и их спектроскопические характеристики определяли путем сравнения с эталонами (дифенилпикрилгидразил и ионы Mn²⁺ в MgO).

Спектры ЯМР широких линий записывали на спектрометре лабораторного изготовления на частоте 21 МГц; измерение времени спин-решеточной релаксации производили на автоматическом релаксометре [2]. Спектры некоторых образцов регистрировали на спектрометре высокого разрешения MSL-200 фирмы "Брукер" в институте химической физики РАН.

Степень отверждения образцов (относительное количество сшитого полимера) определяли методом экстракции по стандартной методике [3].

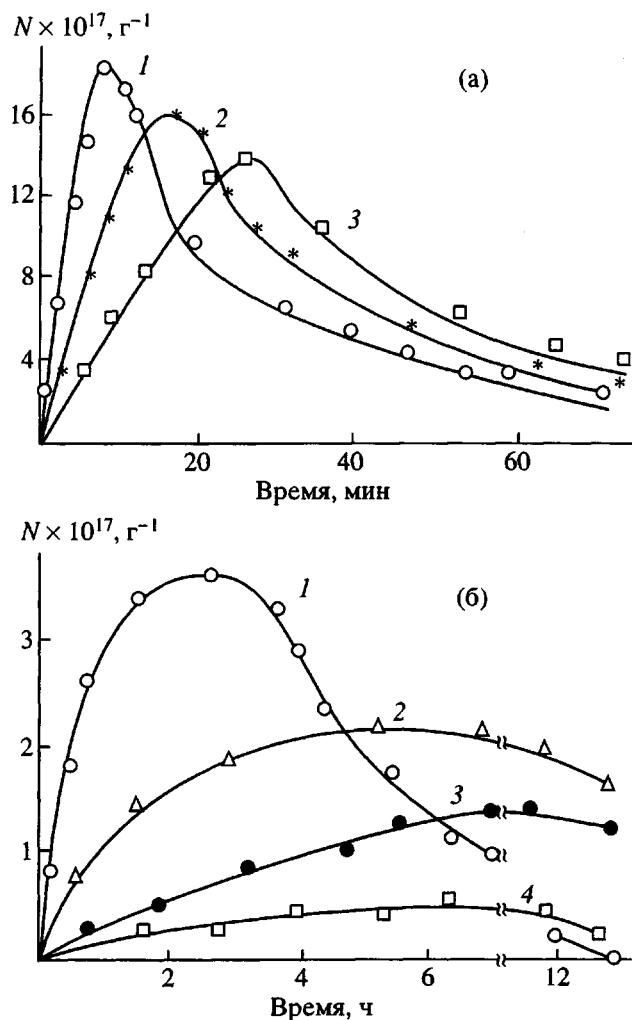


Рис. 1. Изменение концентрации ТБФР (а) и нитроксильных радикалов (б) при вулканизации СКН-40 хиноловым эфиром. Температура вулканизации 75 (1), 70 (2), 65 (3) и 60°C (4).

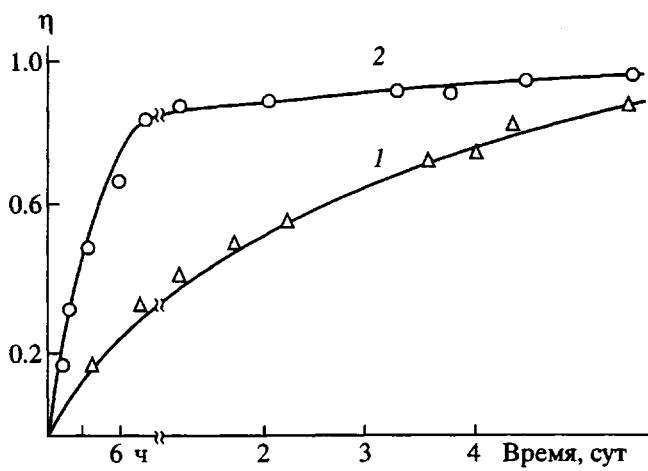
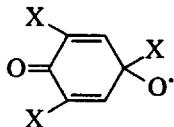


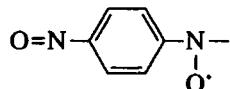
Рис. 2. Изменение степени вулканизации образцов η в ходе реакции при 60°C. Отвердитель хиноловый эфир (1) и *n*-ДВБ (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр ЭПР термостатированной смеси СКН-40-ДБФ-ХЭ представляет собой суперпозицию спектров двух типов радикалов, появляющихся в ходе реакции. Спектр ЭПР первого из них (R_1)—синглет с g -фактором 2.002 и шириной 4 Гц. Для идентификации R_1 мы разбавляли смесь ДБФ. При этом синглет превращается в триплет с соотношением интенсивностей компонент триплета 1 : 2 : 1 и константой расщепления 1.9 Гц, что связано с взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными мета-протонами. Радикал идентичного строения образуется и при термостатировании отвердителя в ДБФ. Известно [4], что при термораспаде из одной молекулы хинолового эфира образуется одна молекула *n*-динитрозобензола (*n*-ДНБ) и два феноксильных радикала. Сравнение полученного нами спектра ЭПР со спектрами феноксильных радикалов, изученными в работе [5], позволяет утверждать, что R_1 , проявляющийся в реакционной смеси при отверждении СКН-40 хиноловым эфиром, – это триптетбутилфеноксильный радикал (ТБФР), образующийся при термораспаде отвердителя



Спектр ЭПР второго радикала (R_{II}) представляет собой триплет с g -фактором 2.002 и константой расщепления 12.1 Гц. Соотношение интенсивностей компонент триплета на начальных стадиях реакции близко к 1 : 1 : 1, далее происходит перераспределение интенсивностей линий триплета и изменение их ширины (широкие высокополовые компоненты). Спектроскопические характеристики и характер изменения вида спектра с увеличением вязкости системы позволяют сделать вывод о том, что при отверждении СКН-40 хиноловым эфиром появляющиеся в реакционной смеси радикалы R_{II} являются нитроксильными (НР) [6]:



Концентрации феноксильных и нитроксильных радикалов в реакционной смеси изменяются с течением времени. На рис. 1 представлена кинетика изменения концентрации ТБФР и НР в ходе реакции.

В литературе не сложилось определенного мнения о том, какие именно радикалы принимают участие в многостадийном процессе образования трехмерной структуры. Для выяснения вопроса роли в этом процессе ТБФР мы исследовали влияние кислорода воздуха на скорость их

гибели. Оказалось, что скорость уменьшения концентрации феноксильных радикалов для вакуумированных образцов значительно меньше, чем для невакуумированных, т.е. в присутствии кислорода воздуха указанные радикалы гибнут быстрее. Можно считать, что уменьшение количества ТБФР в ходе реакции не связано с процессами сшивания полимерных цепей. Кроме того, время жизни R_1 значительно меньше времени отверждения образцов (рис. 1)..

С другой стороны, если образование трехмерной структуры идет с участием НР, то большую роль должен играть *n*-ДНБ, образующийся при термораспаде отвердителя. В связи с этим была изучена реакция отверждения СКН-40 *n*-ДНБ. Мы установили, что при термостатировании смеси СКН-40 + ДБФ + *n*-ДНБ образуются НР, аналогичные появляющимся при отверждении каучука хиноловым эфиром. Спектр ЭПР этих радикалов также представляет собой триплет с $g = 2.002$ и константой расщепления 12.1 Гс. Увеличение вязкости образца в процессе его вулканизации приводит к отклонению в распределении интенсивностей компонент триплета от соотношения 1 : 1 : 1, наблюдаемого на начальных стадиях реакции.

Для выяснения причины появления в реакционной смеси нитроксильных радикалов мы проводили длительное нагревание *n*-ДНБ и ДБФ при 40 - 80°C. При этом в спектрах ЭПР никаких радикалов не обнаруживается, так же как и при длительном нагревании при этих температурах чистого *n*-ДНБ. Следовательно, образование НР при вулканизации не связано с термораспадом *n*-ДНБ. На рис. 2 приведены кривые вулканизации пластифицированного ДБФ каучука СКН-40 хиноловым эфиром бензохинондиоксима и *n*-ДНБ. Сопоставление их с кинетическими кривыми накопления и расходования в реакционной смеси НР при вулканизации с помощью ХЭ и *n*-ДНБ (рис. 1) позволяют сделать вывод о том, что скорость вулканизации образцов коррелирует с временем накопления и скоростью расходования НР.

Мы провели также изучение вулканизации СКН-40 методами ЯМР широких линий, ЯМР релаксации и ЯМР высокого разрешения.

Для выделения сигнала ЯМР от протонов полимерной цепи пластификатор из образцов необходимо удалить. С этой целью образцы тщательно отмывали в диэтиловом эфире; полноту удаления пластификатора контролировали взвешиванием.

Спектр ЯМР широких линий при комнатной температуре представляет собой синглет, ширина которого составляет 2.5 Гс и мало зависит от степени вулканизации. Это свидетельствует о том, что при комнатной температуре фрагменты полимерных цепей обладают достаточно высо-

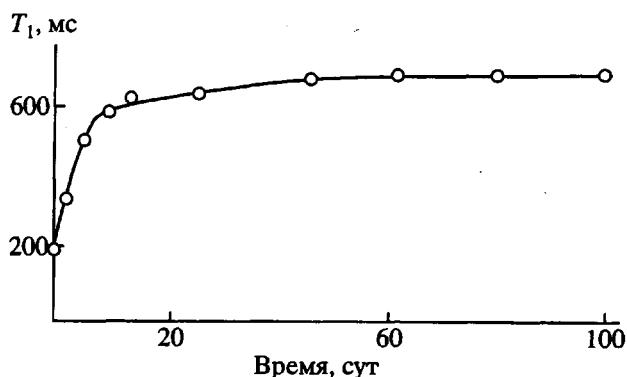


Рис. 3. Изменение T_1 протонов полимерной цепи при отверждении СКН-40 хиноловым эфиром.

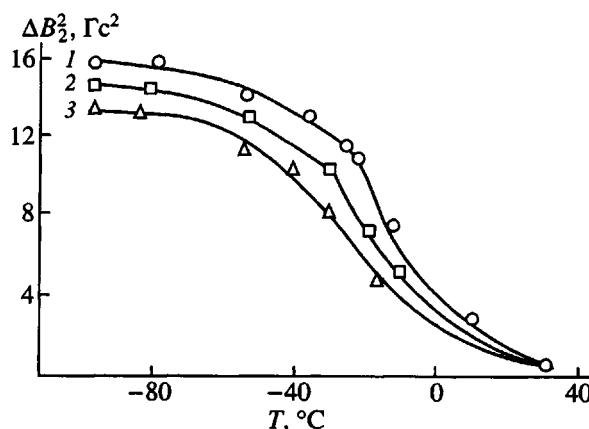


Рис. 4. Температурная зависимость второго момента линии ЯМР протонов полимерной цепи. Степень вулканизации 0 (1); 0.69 (2) и 0.85 (3).

кой подвижностью. Вулканизат можно рассматривать как совокупность полимерных цепей большой длины со слабым межмолекулярным взаимодействием, соединенных редкими связями. Поэтому образование пространственной сетки, по-видимому, мало влияет на подвижность протонов, особенно тех, которые расположены далеко от места сшивок.

Заметное изменение подвижности протонов полимерной цепи при вулканизации удается зафиксировать методом ЯМР релаксации. На рис. 3 приведены экспериментальные данные по изменению T_1 для образцов, вулканизованных с помощью ХЭ и отмытых от пластификатора. Зависимость времени спинрелаксационной релаксации от степени отверждения представляет собой гладкую кривую, которую можно разделить на две области: за первые 8 - 10 сут происходит наиболее сильное ограничение теплового движения протонов полимерной цепи; далее изменение подвижности становится менее значительным.

Полностью процесс заканчивается через 55 - 60 суток после начала вулканизации (при 60°C). Таким образом, из экспериментов по изменению T_1 можно более просто и с большей точностью контролировать процесс и время окончания вулканизации по сравнению со стандартными физико-химическими методами.

Кривая вулканизации, полученная нами для изучаемой системы методом экстракции, качественно соответствует данным рис. 3. Однако степень вулканизации образца на глубоких стадиях реакции (при выдержке более 10 сут) в пределах ошибки измерений не меняется.

Ограничение теплового движения протонов полимерной цепи в образцах с разной степенью вулканизации при понижении температуры происходит по-разному. На рис. 4 приведены температурные зависимости второго момента ΔB_2^2 [7] линии ЯМР образцов с отмытым пластификатором и разной степенью вулканизации. Характер изменения второго момента линии ЯМР одинаков для всех трех вулканизаторов, однако при низких температурах, как видно из рис. 4, ΔB_2^2 для образцов с большей степенью вулканизации несколько уменьшается. Спектры ЯМР высокого разрешения показали, что и при комнатной температуре вторые моменты с увеличением степени отверждения уменьшаются.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что вулканизация каучука СКН-40 хиноловым эфиром бензохинондиоксима и *n*-ДНБ проходит с образованием нитроксильных радикалов идентичного строения. Эти нитроксильные радикалы являются продуктом взаимодействия каучука с *n*-ДНБ. Три-трем-бутилфеноксильные радикалы, образующиеся в реакционной смеси в результате термического разложения хинолового эфира, не принимают участия в формировании сетки. Более медленная

вулканизация хиноловым эфиром связана с его термораспадом и накоплением в реакционной смеси *n*-ДНБ.

Можно было бы предположить, что различие вторых моментов при разных степенях вулканизации связано с изменением подвижности фрагментов полимерных цепей. Но тогда при увеличении частоты сетки подвижность должна уменьшаться, а второй момент расти. Таким образом, надежно установленный экспериментальный факт уменьшения ΔB_2^2 при увеличении степени вулканизации, на наш взгляд, свидетельствует о том, что статистически усредненные "эффективные" расстояния между атомами водорода в образце при образовании пространственной структуры несколько увеличиваются.

Выражаем благодарность И.С. Кернасюку за содействие при проведении релаксационных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978.
2. Бубенцов Е.П., Гаврилец Е.Г., Гризан А.Б., Марков А.А., Фролов В.В., Лундин А.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1990. № 4. С. 247.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Кашельская И.В., Шифрис Г.С., Сергеева А.А., Орлов И.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 9. С. 1953.
5. Шифрис Г.С. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2439.
6. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
7. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986.

ESR and NMR Studies of Vulcanization of Butadiene Acrylonitrile Rubber

E. Yu. Yushkova, A. M. Ostapovich, and A. G. Lundin

Siberian Institute of Technology, pr. Mira 82, Krasnoyarsk, 660049 Russia

Abstract — The vulcanization of synthetic butadiene acrylonitrile rubber SKN-40 with quinol ether of benzoquinondioxime and *p*-dinitrobenzene is studied using ESR and NMR spectroscopies. The kinetics of accumulation and consumption of nitroxyl radicals formed in the course of reaction is compared to the degree of polymer curing. A decrease in the second moment of the NMR spectrum with increasing degree of curing is noticed.