

УДК 678.01:54+678.41

**СТРУКТУРИРОВАНИЕ КАУЧУКОВ ПРОДУКТАМИ
ГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ФЕНОЛОВ**

**Л. В. Гинзбург, В. А. Шершинев, А. Г. Шварц,
Т. Н. Нератова, Б. А. Догадкин**

Проблема ускоряющих добавок при структурировании эластомеров диметилольными производными алкилфенолов имеет большое практическое значение, так как применяемые ускорители страдают рядом существенных недостатков. С этой точки зрения представляют интерес продукты гидрогалогенирования фенолоспиртов, так как их структурирующая активность достаточно высока и в отсутствие каких-либо добавок.

Нами исследовался процесс структурирования каучуков в присутствии 2,6-дигромдиметил-4-трет.бутилфенола (ДБФ) и 2,6 - дихлордиметил - 4 - трет.бутилфенола (ДХФ).

Эти соединения были синтезированы пропусканием соответствующего сухого галогенводорода в насыщенный раствор 2,6-диметил-4-трет.бутилфенола (ДМФ) в ледяной уксусной кислоте. Полученные вещества после перекристаллизации из лигроина представляли собой белые кристаллические вещества с т. пл. 71° (ДБФ) и 68° (ДХФ). Элементный анализ синтезированных соединений дал хорошее совпадение с рассчитанными значениями. Степень структурирования каучуков выражалась как число поперечных связей в см^{-3} , рассчитанное из данных о набухании образцов в *m*-ксилоле по формуле Флори — Ренера. Кинетику присоединения ДБФ к каучукам исследовали с применением соединения, меченного радиоактивным углеродом ^{14}C и синтезированного из фенола ^{14}C . Образцы для спектральных исследований были приготовлены по методике, описанной ранее [1]. Для изучения кинетики выделения НВр исследуемые образцы прогревали в ампуле в термостате; выделяющийся НВр вместе с поступающим сухим и нагретым до температуры реакции аргоном барботировал через раствор AgNO_3 , из которого через определенные промежутки времени отбирали пробы. Количество выделившегося НВр рассчитывали из результатов титрования пробы по Фольгарту. Отсутствие проскара проверяли определением содержания брома в сухом остатке после прекращения выделения НВр [2] и сведением материального баланса.

ДБФ и ДХФ структурировали каучуки с высокой скоростью, что совпадает с литературными данными [3]. Кинетика структурирования различ-

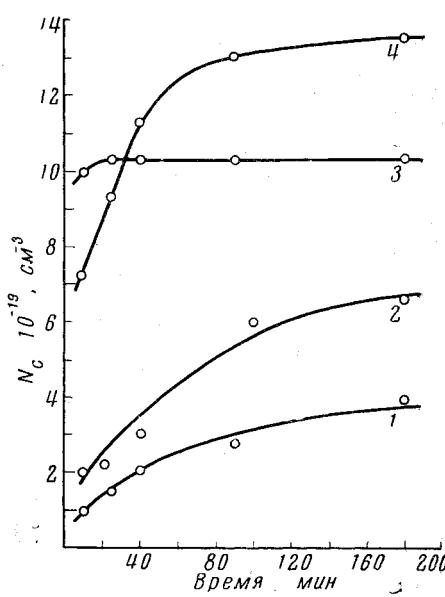


Рис. 1. Кинетика структурирования НК (1), бутилкаучука (2) и СКД (3, 4) в присутствии 6 вес. ч. ДБФ (1, 2, 3) и ДХФ (4)

ных эластомеров в присутствии указанных соединений представлена на рис. 1. Структурирующая активность ДБФ и ДХФ при вулканизации СКД, определенная по выходу поперечных связей на молекулу вулканизующего агента, практически одинакова. Разный ход кривых 3 и 4 на рис. 1 объясняется более высокой молярной концентрацией ДХФ по сравнению с ДБФ

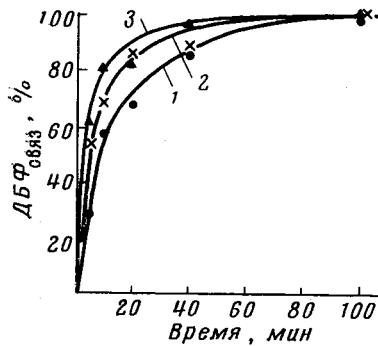


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика присоединения ДБФ к НК при различных температурах: 1 — 120°, 2 — 130°, 3 — 140°

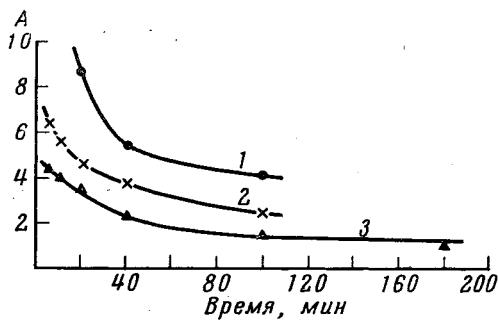


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость числа молекул ДБФ (A), попадающих на одну поперечную связь при структурировании НК, от времени реакции: 1 — 120°, 2 — 130°, 3 — 140°

(весовые концентрации ДБФ и ДХФ одинаковы, но молекулярный вес ДХФ ниже). Кинетика присоединения ДБФ к НК представлена на рис. 2. Видно, что присоединение ДБФ протекает по монотонным кривым, с ростом температуры реакции скорость присоединения возрастает. В конце реак-

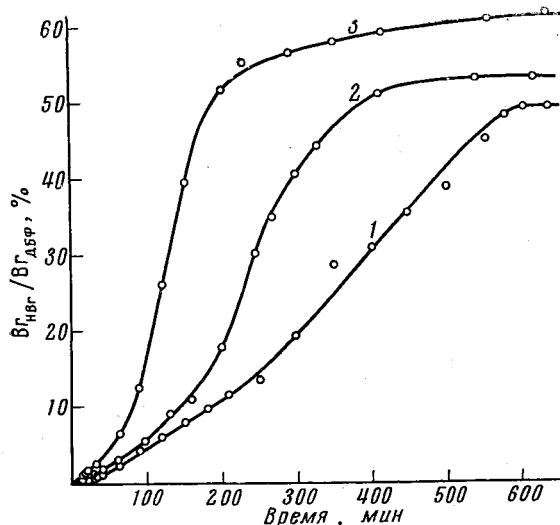


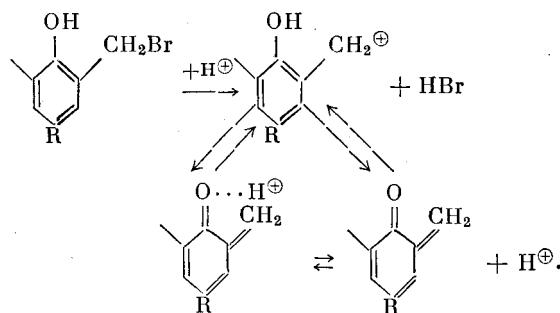
Рис. 4. Кинетика выделения бромистого водорода из ДБФ при различных температурах: 1 — 120°, 2 — 130°, 3 — 140°

ции, независимо от температуры, ДБФ присоединяется полностью. Структурирование протекает медленнее присоединения (сравни рис. 1 и 2), поэтому количество молекул ДБФ, идущих на образование одной поперечной связи, в процессе вулканизации падает (рис. 3). Этот факт говорит в пользу двухстадийности процесса структурирования: присоединения на первой стадии и образования поперечного мостика на второй. Окончательное зна-

чение числа молекул ДБФ, попадших на образование одной поперечной связи, составляет в случае СКД $\sim 1,4$, в случае СКД — $\sim 1,0$. Эти данные совпадают с результатами, полученными ранее для процесса структурирования каучуков в присутствии ДМФ и хлористого олова [4].

Падение концентрации фенольного гидроксила, исследование которой проводили с помощью ИК-спектров, происходит до половины от исходной, что аналогично наблюдавшемуся при структурировании каучуков в присутствии ДМФ и хлористого олова [1].

В температурных условиях вулканизации ДБФ отщепляет бромистый водород. Кинетика выделения HBr, представленная на рис. 4, выражается S-образными кривыми, характерными для автокатализических реакций. Процесс дегидробромирования ДБФ может быть выражен следующим образом:



Представленная схема подтверждается появлением и исчезновением на ИК-спектрах вулканизуемых образцов полосы вблизи 1700 cm^{-1} , которую можно отнести к валентным $\text{C}=\text{O}$ колебаниям хинонметида. Эта же полоса появляется и в спектрах продуктов нагревания ДБФ в среде аргона.

Реакции, приводящие к структурированию каучука, протекают по тому же механизму, что и в случае системы ДМФ + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1]. Образующиеся поперечные связи имеют структуру двух типов: α , β -замещенного хромана (дигидробензопирана) и ди-ортого-замещенного фенола. Заместителями являются молекулы эластомера.

В соответствии с предполагаемым механизмом дегидробромирования ДБФ, в виде бромистого водорода должна выделяться половина содержащегося в соединении брома. В действительности выделяется несколько больше ($\sim 60\%$ при 140°). Этот факт может быть связан с протеканием возможного дегидробромирования, в результате которого должны образоваться полисопряженные структуры типа:

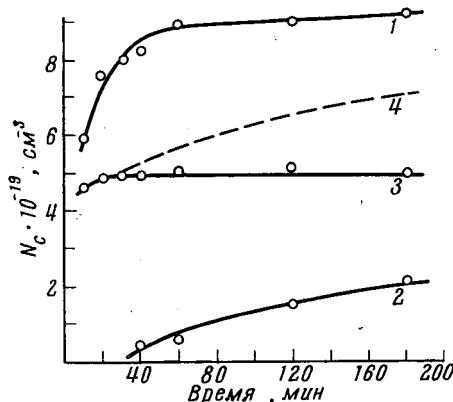
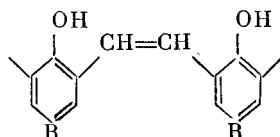


Рис. 5. Кинетика структурирования СКД в присутствии: 1 — 3 вес. ч. ДБФ, 6 вес. ч. ДМФ; 2 — 6 вес. ч. ДМФ; 3 — 3 вес. ч. ДБФ. Кривая 4 рассчитана как сумма кривых 2 и 3

Продукт нагревания ДБФ в атмосфере аргона дает в спектре ЭПР интенсивный сигнал в виде очень узкого синглета (~ 2 эрстеда). Механизм локальной активации и образования парамагнитных центров в полисопряженных системах исследован в ряде работ [5]. Подобным образом можно объяснить появление такого же сигнала в продуктах реакции хлористого олова с алкилфенолформальдегидной смолой при температуре вулканизации [6]. Очевидно, что это явление не может служить доказательством большой роли радикальных реакций при структурировании каучуков указанной системой.

В среде НК выделение НBr также наблюдается, но дегидробромирование протекает до значительно меньших степеней, что объясняется взаимодействием НBr с эластомером.

Продукты гидрогалогенирования диметиольных производных *пара*-алкилфенолов, являясь активными структурирующими агентами, благодаря своей способности в условиях вулканизации отщеплять галогенводород, ускоряют процесс структурирования в присутствии алкилфенолформальдегидных смол и мономерных продуктов. Факт ускоряющего воздействия ДБФ при вулканизации СКД в присутствии ДМФ проявляется в неаддитивном росте степени структурирования каучука при совместном применении этих вулканизующих агентов. Эти данные представлены на рис. 5.

Выводы

1. Синтезированы продукты гидрогалогенирования 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола: 2,6-дигромдиметил-4-трет.бутилфенол и 2,6-дихлородиметил-4-трет.бутилфенол. Показано, что полученные соединения являются активными структурирующими агентами.

2. В температурных условиях вулканизации 2,6-дигромдиметил-4-трет.бутилфенол отщепляет бромистый водород. Степень дегидробромирования при 140° составляет $\sim 60\%$.

3. Изучена кинетика присоединения 2,6-дигромдиметил-4-трет.бутилфенола к каучуку. Показано, что в случае СКД выход поперечных связей точно соответствует количеству молекул вулканизующего агента.

4. В соответствии с полученными данными обсуждены механизмы протекающих реакций.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Л. В. Гинзбург, В. А. Шершнев, В. П. Шепиницяна, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 55, 1965.
- Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
- S. Van der Meeg, Rubber Chem. and Technol., 18, 853, 1945.
- Л. В. Гинзбург, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 152, 335, 1963.
- А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Сер. химич., 1965, 59.
- М. С. Фельдштейн, В. А. Жукова, Каучук и резина, 1964, № 6, 16.

RUBBER STRUCTURATION WITH PRODUCTS OF HYDROHALOGENATION OF DIMETHYLOL DERIVATIVES OF PHENOL

L. V. Ginzburg, V. A. Shershnev, A. G. Shvarts, T. N. Neratova,
B. A. Dogadkin

Summary

It was shown that at unsaturated rubbers structuration with 2,6-dibromodimethyl-4-tert-butylphenol (DBPh) and with 2,6-dichlorodimethyl-4-tert-butylphenol at the end of the reaction there is expenditure of one molecule of vulcanizing agent on the formation of one crosslink, in case of SKD phenol hydroxyl concentration is one half of the initial one. The reaction proceeds through the intermediate protonated cyclohexadien form of the vulcanizing agent and is completed with formation of two types of crosslinks, substituted dihydrobenzopyrane and di-*ortho*-substituted phenol. At the temperatures of vulcanization DBPh is actively dehydrobrominated (to about 60%) which enables to use it for the acceleration of rubber vulcanization in presence of dimethyol derivatives of alkylphenol.