

УДК 678.(028+742):541.49

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ  
НА АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
2-ВИНИЛПИРИДИНА С ГАЛОГЕНИДАМИ ЦИНКА  
ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

*A. A. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин*

Ранее было показано [1, 2], что при вулканизации комплексными соединениями (КС) 2-метил-5-винилпирдида с галогенидами металлов каучуки различного строения приобретают свойства, характерные для вулканизаторов винилпиридинового каучука [3]. Сравнение КС 2-метил-5-винилпиридина (МВП) и 2-винилпиридина (ВП) с хлористым цинком показало [4], что в присутствии последних получаются вулканизаты с улучшенными свойствами, а преимущества КС на основе ВП сильнее проявляются при вулканизации насыщенного этилен-пропиленового каучука. Помимо строения амина на свойства комплексного соединения влияют также тип центрального иона и характер внешнесферного заместителя. Целью данной работы является исследование влияния внешнесферного заместителя в КС типа  $[Zn(BP)]_2X_2$  (Х — галоген) на эффективность этих веществ при вулканизации насыщенного этилен-пропиленового каучука (ЭПК).

Комплексные соединения получали по методике, разработанной для пиридина [5]. Состав и результаты анализа КС представлены в табл. 1.

Комплексные соединения вводили в ЭПК, содержащий по 50% этиленовых и пропиленовых звеньев, на вальцах совместно с перекисью дикумила (ПДК) и вулканизировали в электропрессе 45 мин. при 155°. Определяли физико-механические свойства вулканизаторов (согласно ГОСТам), общее число поперечных связей по набуханию в *m*-ксилоле, а также степень структурирования за счет ковалентных и координационных связей с помощью специально разработанной методики [6]. Параметры взаимодействия ЭПК с растворителем ( $\mu$ ) исследовали по методике [7, 8].

Как видно из рис. 1, с увеличением густоты сетки  $\mu$  несколько уменьшается. Для расчета числа поперечных связей использовали  $\mu$ , соответствующее данной степени вулканизации.

Проводили две серии опытов: в одной серии изменяли количество КС, а в другой — количество перекиси дикумила (рис. 2).

Таблица 1

Характеристика комплексных соединений

Формула	Мол. вес	Т. пл., °C	Вычислено, %		Найдено, %	
			галоген, %	N, %	галоген, %	N, %
$[Zn(BP)]_2Cl_2$	346,40	118—119	20,50	8,07	23,40	6,96
$[Zn(BP)]_2Br_2$	425,20	148—155	37,60	6,59	44,22	6,66
$[Zn(BP)]_2I_2$	463,50	153—163	54,75	6,04	49,22	5,31

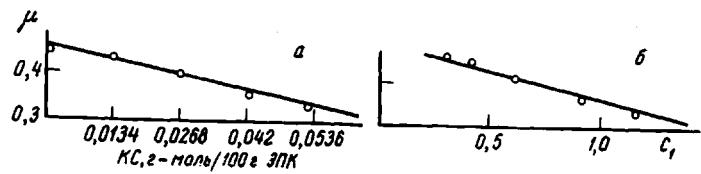


Рис. 1. Зависимость константы Хаггинаса ( $\mu$ ) вулканизатов ЭПК от количества  $[Zn(BP)_2]Cl_2$  (a) и от степени вулканизации  $C_1$  (б)

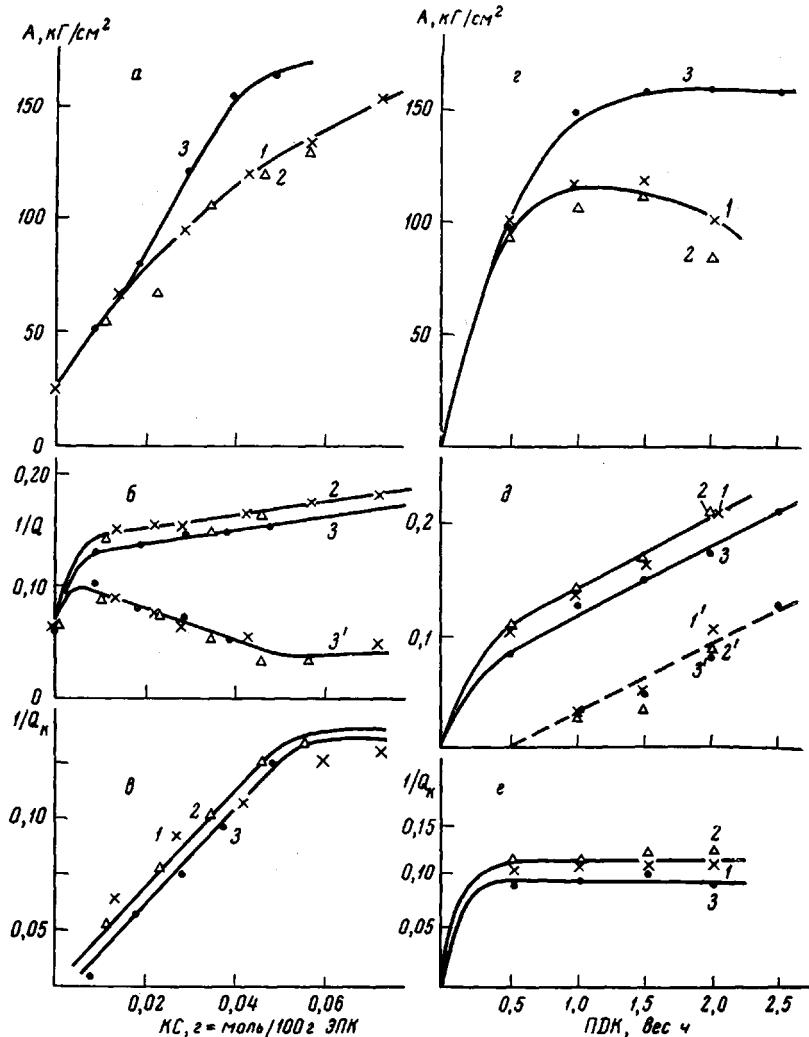


Рис. 2. Зависимость свойств вулканизатов ЭПК от количества КС (a — e) и ПДК (з — е)

a — e — Концентрация ПДК — 1,44 вес. ч.; з — е — концентрация КС (вес. ч.):  $[Zn(BP)_2]Cl_2$  — 15;  $[Zn(BP)_2]Br_2$  — 18,8;  $[Zn(BP)_2]I_2$  — 22,5. 1 —  $[Zn(BP)_2]Cl_2$ ; 2 —  $[Zn(BP)_2]Br_2$ ; 3 —  $[Zn(BP)_2]I_2$ . а, з — сопротивление разрыву ( $A$ ); б, з — общая степень структурирования ( $1—3$ ) и степень структурирования за счет ковалентных связей ( $1'—3'$ ); е, з — степень структурирования за счет координационных связей ( $1/Q_K$ )

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации КС сопротивление разрыву вулканизатов непрерывно возрастает, достигая 170 кГ/см<sup>2</sup> в случае  $[Zn(BP)_2]I_2$  и 120–130 кГ/см<sup>2</sup> при использовании ди-2-винилпиродиноцинкхлорида и бромида. Начиная с концентрации КС 0,01 г-моль на 100 г ЭПК для всех исследуемых КС, возрастание общей степени структурирования замедляется, а степень структурирования за счет ковалентных связей уменьшается.

Одновременно с уменьшением степени структурирования за счет ковалентных связей наблюдается линейное в широком интервале концентраций КС увеличение степени структурирования за счет координационных поперечных связей ( $1/Q_K$ ): изменение этих показателей заканчивается при одинаковой концентрации КС.

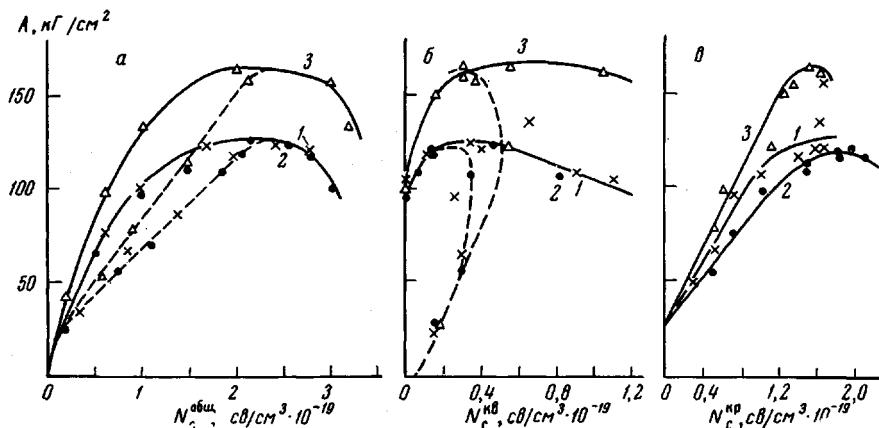


Рис. 3. Зависимость сопротивления разрыву ( $A$ ) вулканизатов ЭПК с КС и ПДК от общей концентрации поперечных связей —  $N_c^{\text{общ}}$  (а), от концентрации ковалентных —  $N_c^{\text{ко}}$  (б) и координационных —  $N_c^{\text{кр}}$  (в) поперечных связей

Сплошные линии — смеси с эквимолярными количествами КС и переменной концентрацией ПДК; пунктирные — смеси с постоянной концентрацией ПДК и переменными количествами КС. Обозначения кривых те же, что и на рис. 2

Повышенная эффективность  $[Zn(BP)_2]I_2$  вновь наблюдается в опытах с переменным количеством перекиси дикумила (концентрация КС 0,042 г/моль на 100 г ЭПК).

Как видно из рис. 2, сопротивление разрыву вулканизатов с  $[Zn(BP)_2]I_2$  возрастает сильнее, чем с другими КС и достигает оптимального значения (160 кГ/см<sup>2</sup>) при 1,5 вес. ч. перекиси. Зависимости сопротивления разрыву вулканизатов с  $[Zn(BP)_2]Cl_2$  и  $[Zn(BP)_2]Br_2$  от концентрации ПДК накладываются друг на друга и проходят через максимум при содержании в смеси 1,0–1,5 вес. ч. ПДК. Общая степень структурирования и степень структурирования за счет ковалентных связей непрерывно возрастают с увеличением дозировки ПДК, причем не наблюдается существенных различий в поведении исследуемых КС. Степень структурирования за счет координационных поперечных связей для вулканизатов с  $[Zn(BP)_2]Cl_2$  и  $[Zn(BP)_2]Br_2$  несколько выше, чем вулканизатов с  $[Zn(BP)_2]I_2$ . Она возрастает с концентрацией ПДК вплоть до 0,5 вес. ч. и не меняется при дальнейшем увеличении концентрации ПДК.

С целью объяснения полученных результатов на рис. 3 представлены зависимости, связывающие сопротивление разрыву ненаполненных вулканизатов с количеством поперечных связей различного типа для обеих серий опытов. При увеличении общего числа поперечных связей (рис. 3, а) сопротивление разрыву проходит через максимум при  $N_c^{\text{общ}} = (1,8-2,6) \cdot 10^{19} \text{ cB/cm}^3$ . Анализ кинетики вулканизации с КС на основе ВП показал [4], что реверсии вулканизации не происходит, поэтому уменьшение статической прочности связано с затруднением ориентационных эффектов

при растяжении из-за чрезмерно большой густоты сетки поперечных связей.

Однако зависимость статической прочности вулканизатов от  $N_c^{\text{общ}}$  не позволяет объяснить особенностей действия КС различного строения и условий реакции. Так, в смесях с переменным количеством ПДК прочность при увеличении  $N_c^{\text{общ}}$  возрастает быстрее, чем в смесях с переменным количеством КС. Кроме того, при одинаковом  $N_c^{\text{общ}}$ , вулканизаты с  $[\text{Zn}(\text{ВП})_2]\text{I}_2$  обладают большей прочностью. Как видно из рис. 3, б, между статической прочностью и числом ковалентных поперечных связей также не существует сколько-нибудь определенной корреляции. Вулканизаты

Таблица 2

Зависимость конверсии от времени полимеризации в растворе  
в диоксане при 60°\*

Комплексное соединение	Содержание мономера, %	Степень конверсии по ходу реакции, %					
		время, часы					
		1	2	3	6	12	24
2-Винилпиридин	92,5	3,8	6,5	9,0	10,4	12,0	12,0
$[\text{Zn}(\text{ВП})_2]\text{Cl}_2$	84,8	2,4	5,5	10,6	10,6	10,6	11,0
$[\text{Zn}(\text{МВП})_2]\text{Cl}_2$	95,5	57,5	60,4	61,2	70,6	74,8	74,6

\* В качестве инициатора использовали перекись бензоила (1 % от веса мономера), а концентрацию КС поддерживали равной 0,1–0,2 г-мол/100 мл раствора. Степень конверсии определяли по расходу двойных связей.

с переменным количеством ПДК имеют высокую прочность и в отсутствие ковалентных поперечных связей. При увеличении  $N_c^{\text{KB}}$ , прочность вначале несколько возрастает (от 100 до 120–160 кГ/см<sup>2</sup>), а затем, начиная с  $N_c^{\text{KB}} = (0,3–0,4) \cdot 10^{19}$  св/см<sup>3</sup>, увеличение числа ковалентных поперечных связей приводит к снижению прочности. В вулканизатах с переменным количеством КС возрастание прочности в некоторых случаях сопровождается уменьшением  $N_c^{\text{KB}}$ . Существенно, что в обеих сериях опытов вулканизаты с максимальной прочностью получены при близких значениях  $N_c^{\text{KB}} \sim 0,3 \cdot 10^{19}$  св/см<sup>3</sup>.

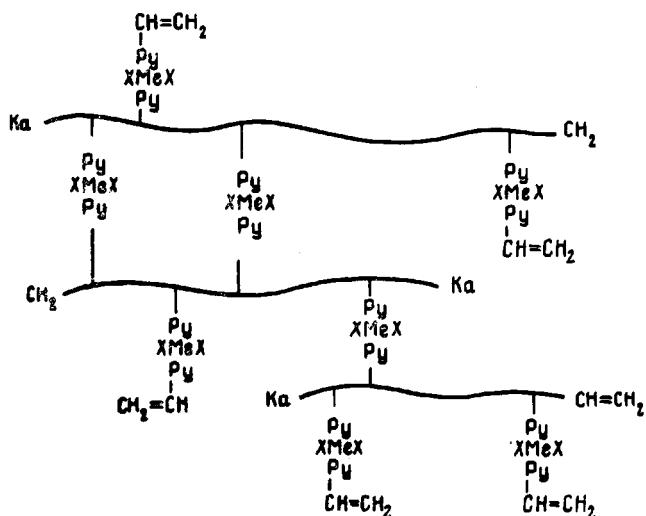
Линейная корреляция наблюдается при сопоставлении сопротивления разрыву с числом координационных поперечных связей (рис. 3, в). Число последних линейно возрастает вплоть до достижения максимальной прочности. Изменение прочности в вулканизатах, где  $N_c^{\text{общ}}$  превышает оптимальное значение, не сопровождается заметным изменением числа координационных поперечных связей, но при этом заметно увеличивается число ковалентных поперечных связей (рис. 3, б, в). Зависимости  $A - N_c^{\text{kp}}$ , полученные из двух серий опытов, накладываются для каждого из изученных КС, что рассматривается как дополнительное подтверждение непосредственной связи статической прочности вулканизатов с числом координационных поперечных связей в них. Максимальная прочность неодинакова для КС с различными внешнесферными заместителями, но достигается во всех исследованных случаях при близких значениях  $N_c^{\text{kp}}$  ( $\sim (1,5–1,7) \cdot 10^{19}$  св/см<sup>3</sup>). Сопоставляя эту величину с количеством  $N_c^{\text{KB}}$  в тех же вулканизатах, видим, что соотношение  $N_c^{\text{kp}} : N_c^{\text{KB}} = 4–5$ . Возможно, что повышение статической прочности при переходе от вулканизатов с КС на основе МВП к вулканизатам ЭПК с КС из ВП [4] объясняется более благоприятным соотношением координационных и ковалентных поперечных связей. Различная статическая прочность вулканизатов с КС на основе ВП, отличающихся внешнесферными заместителями при одинаковом  $N_c^{\text{kp}}$ , может быть связана либо с неодинаковой прочностью координационных поперечных связей, либо с особенностями химических

реакций присоединения КС к полимеру и, прежде всего, их склонностью к полимеризации. Рассчитав количество молекул связанного КС, приходящихся на каждую координационную поперечную связь, получили следующие значения: для  $[Zn(BP)_2]Cl_2$  — 13,8, для  $[Zn(BP)_2]Br_2$  — 13,0 и для  $[Zn(BP)_2]I_2$  — 12,6 соответственно. Следовательно, различия между КС связаны, в первую очередь, с различиями в строении координационных поперечных связей.

Особенностями вулканизации ЭПК с КС на основе ВП по сравнению с КС из МВП [1, 4, 9] является уменьшение числа ковалентных поперечных связей при увеличении концентрации КС, а также гораздо меньшая склонность КС на основе ВП к полимеризации (табл. 2).

Можно полагать, что в отличие от ранее предложенного механизма вулканизации эластомеров в присутствии КС на основе МВП [9] в исследуемом случае уменьшается вероятность полимеризационных процессов и возрастает вероятность присоединения КС из ВП к макромолекулам каучука.

В результате протекающих реакций образуются полифункциональные координационные поперечные связи следующего вида:

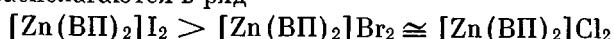


где Py — пиридиновое кольцо, Me — центральный ион, а X — галоген. Образование полифункциональных узлов такого типа было отмечено при вулканизации эластомеров солями метакриловой кислоты и объяснено плохой растворимостью мономерной соли в каучуке [10]. Не вызывает сомнения, что растворимость КС в каучуке также оказывает влияние на строение полифункциональных координационных поперечных связей.

Наличие в вулканизационной структуре углерод-углеродных и полифункциональных координационных поперечных связей обеспечивает получение резин с повышенной прочностью.

## Выводы

1. При нагревании насыщенного этилен-пропиленового каучука с перекисью дикумила и комплексными соединениями (КС) 2-винилпиридина (ВП) с галогенидами цинка получены ненаполненные вулканизаты с сопротивлением разрыву до 160—170 кГ/см<sup>2</sup>. По эффективности при вулканизации КС располагаются в ряд



2. В вулканизатах с КС обнаружены ковалентные и координационные поперечные связи. Основными структурными параметрами, определяю-

щими повышение статической прочности вулканизатов являются полифункциональные координационные поперечные связи и соотношение полифункциональных координационных и ковалентных поперечных связей. Оптимальное соотношение между ними равно 4—5:1.

3. Предложен радикальный механизм вулканизации эластомеров в присутствии КС, согласно которому в результате присоединения КС к каучуку и протекания полимеризационных процессов образуются полифункциональные поперечные связи, соединяющие молекулы каучука как ковалентными, так и координационными связями.

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

Поступила в редакцию  
6 I 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1968, № 2, 19.
2. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Авт. свид. 215477, Бюлл. изобретений, 1968, № 13, 78.
3. Н. Д. Захаров, Новые типы синтетических каучуков в области их практического использования, ЦБТИ, Ярославль, 1962, стр. 104.
4. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, А. А. Поджунас, А. А. Рыбаков, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1968, № 11, 3.
5. Н. Grossman, Berg., 37, 1225, 1904.
6. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 29, 445, 1967.
7. S. M. Gubrell, L. Mullins, R. S. Rivlin, Trans. Faraday Soc., 49, 1495, 1953.
8. Л. М. Кураченко, А. Г. Шварц, Высокомолек. соед., Б10, 104, 1968.
9. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А11, 2370, 1969.
10. А. А. Донцов, В. Ф. Солдатов, А. Н. Каменский, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 370, 1969.

---

#### EFFECT OF EXTERNAL SPHERE SUBSTITUENTS ON ACTIVITY OF 2-VINYLPYRIDINE COMPLEXES WITH ZINC HALIDES IN VULCANIZATION

A. A. Dontsov, G. K. Lobacheva, B. A. Dogadkin

#### Summary

Heating of saturated ethylene-propylene rubber with  $(2 - VP)_2 \cdot ZnX_2$  complexes ( $X$  is halogen) in presence of dicumeneperoxide results in unfilled vulcanizates with tensile strength of 160—170 kg/cm<sup>2</sup>. The most effective is  $(2 - VP)_2 \cdot ZnI_2$ . Heightened strength of the vulcanizate is due to polyfunctional coordination bonds and depends on the ratio of coordination to covalent bond (the optimum ratio is 4—5 to 1). The radical mechanism of the process resulting in polyfunctional crosslinks bounding the macromolecules with covalent and coordination bonds has been proposed.

---