

УДК 541.64 : 547.416

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИДИЕНАМИ
В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ**

**Л. В. Гинзбург, Г. С. Польсман, А. С. Кузьминский,
С. М. Кавун, В. В. Седов, З. Н. Нудельман,
Т. А. Соболева, А. Б. Беляевский**

Хлорсодержащие органические соединения находят широкое применение для вулканизации каучуков [1], амины [2] ускоряют этот процесс и повышают степень структурирования. Было высказано предположение, что ускоряющее действие аминов в случае структурирования гексахлорэтаном вызвано образованием промежуточного комплекса. Однако существование этого комплекса не было подтверждено экспериментально.

Взаимодействие полидиенов с хлорсодержащими полимерами не изучено, хотя такие системы представляют интерес для получения композиций с новыми свойствами; кроме того, подобные процессы имеют место в случае образования адгезионной связи резины с другими субстратами с помощью клеевых композиций на основе хлорсодержащих полимеров в процессе вулканизации.

Цель работы — исследование механизма взаимодействия хлорсодержащих полимеров с полидиенами в присутствии аминов. В качестве объектов исследования были выбраны полизопрен (ПИ) и поли-1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 (ТХБ), который можно рассматривать как полимерный аналог некоторых хлороганических вулканизующих агентов [1, 3].

Экспериментальная часть

Смешение ТХБ с ПИ (в соотношении 1:1 по весу) проводили соосаждением в метаноле смеси их растворов в толуоле. Этот способ, несмотря на несовместимость полимеров, позволил получить достаточно однородные смеси. Образцы смеси высушивали в высоком вакууме и вулканизовали из них пленки в прессе.

Взаимодействие полимеров приводит к потере растворимости системы. На рис. 1 представлена зависимость количества гель-фракции G от длительности реакции при 150° в смеси ТХБ + ПИ и в сочетании с аминами. Из этих данных следует, что уже в чистой смеси ТХБ оказывает структурирующее действие на ПИ, хотя количество гель-фракции мало и составляет величину, меньшую 50%. Для доказательства образования единой пространственной сетки смеси ТХБ + ПИ были сняты ИК-спектры вулканизатов, а также золь- и гель-фракций образцов с различной длительностью вулканизации. ИК-спектры содержат полосы поглощения ПИ, например поглощение при 1335 см^{-1} , соответствующее группам CH_2 , отсутствующим в ТХБ, или при 835 см^{-1} , характеризующее деформационные колебания в звеньях *чис-1,4* ПИ, и полосы ТХБ при $710, 755, 780 \text{ см}^{-1}$, отсутствующие в спектре ПИ. Анализ относительных концентраций ТХБ и ПИ в золь- и гель-фракциях удобно вести по соотношению интенсивностей поглощения ПИ при 835 см^{-1} и одной из полос ТХБ при $710, 755$ или 780 см^{-1} (рис. 2). Длительность вулканизации не влияет на соотношение этих полос в вулканизате. Анализ спектров золь- и гель-фракций показывает, что большую часть золь-фракции составляет ТХБ, а гель-фракции — ПИ, и лишь при длительности вулканизации 60 мин. содержание полимеров как в той, так и в другой фракции одинаково, т. е. такое же как в исходной смеси.

В качестве аминов были выбраны сополимер 2-метил-5-винилпиридиния с бутадиеном (15:85 вес. % соответственно) (СКМВП) в количестве 5 мол. % по отношению к ТХБ в расчете на пиридиновые группы сополимера и пиридин в количестве 50 мол. %. Амины ускоряют и повышают степень структурирования системы ТХБ + ПИ (рис. 1).

Ранее [4] было показано, что ТХБ при термическом воздействии выше 140° претерпевает химические превращения, сопровождающиеся выделением хлористого водорода. Дегидрохлорирование чистого ТХБ в присутствии аминов исследовали по

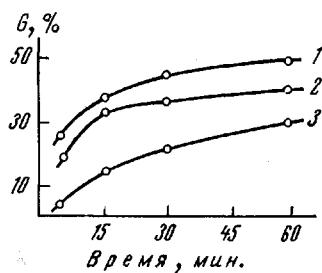


Рис. 1

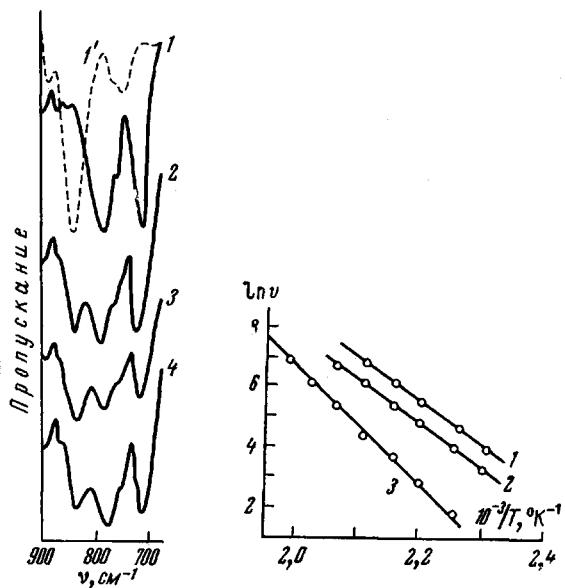


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Влияние СКМВП (1) и пиридины (2) на кинетику структурирования системы ТХБ + ПИ (3)

Рис. 2. ИК-спектры ТХБ (1), ПИ (1'), вулканизата (150°; 5 мин.) смеси ТХБ + ПИ (2), его гель- (3) и золь-фракции (4)

Рис. 3. Влияние пиридины (1) и СКМВП (2) на зависимость скорости дегидрохлорирования ТХБ (3) от обратной температуры при линейном подъеме температуры 4 град/мин

изменению скорости выделения HCl в масс-спектрометре омегатронного типа ИПДО-1 при стационарном подъеме температуры. Энергию активации определяли по наклону прямой из логарифмической зависимости скорости выделения HCl от обратной температуры (рис. 3). При постоянной скорости откачки скорость выхода летучего продукта распада определяется его парциальным давлением. Образцы получали, отливая пленки из растворов продуктов взаимодействия ТХБ с СКМВП в толуоле, а также с пиридином. В последнем случае образуется устойчивый аддукт; остаток несвязанного пиридина удаляли в вакууме, глубину реакции контролировали по содержанию связанныго азота. При мольном соотношении ТХБ : пиридин = 100 : 50, количество связанныго азота составляло 3.5 ± 0.2 вес. %, что соответствует почти 100% конверсии.

Энергии активации процесса дегидрохлорирования, рассчитанные из зависимостей рис. 3, составляют для чистого ТХБ — 38, для ТХБ + СКМВП и ТХБ + пиридин — 30 ккал/моль. Анализ масс-спектров летучих продуктов распада системы ТХБ + пиридин показал, что наряду с HCl из аддукта выделяется пиридин.

Соответствие между активирующими действием аминов на дегидрохлорирование ТХБ и структурирование ПИ в присутствии ТХБ позволяет считать, что эти процессы являются следствием одной и той же реакции.

При смешении раствора ТХБ с пиридином или СКМВП было отмечено появление окраски раствора. Электронные спектры поглощения растворов ТХБ с аминами показали, что появляются полосы поглощения, которые отсутствуют в спектрах составляющих смесь компонентов. Поглощение света смесью соединений, из которых одно является донором, а другое акцептором электронов, может быть связано с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) [5, 6]. Критерием для отнесения полос поглощения к переносу заряда является, в частности, изменение положения аборбционных полос при изменении потенциала ионизации донора или сродства к электрону акцептора. Поэтому были изучены электронные спектры поглощения продуктов взаимодействия ТХБ с различными аминами: три-, ди- и моноэтиламином, диэтиланилином, пиридином, СКМВП.

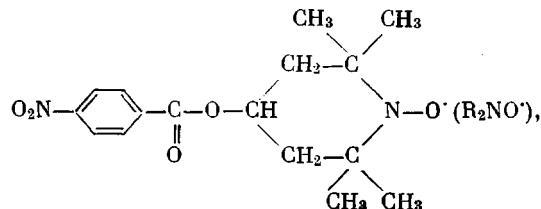
На рис. 4 показано влияние типа амина на положение полос в спектре его раствора с ТХБ в толуоле. Спектры имеют развитую колебательную структуру с характерным для каждого амина набором интервалов между полосами, что доказывает

образование КПЗ в этих системах. Колебательная структура спектра свидетельствует о том, что электронный переход осуществляется на различные колебательные уровни возбужденного состояния комплекса. Расстояние между полосами электронного спектра поглощения может соответствовать полосам поглощения в ИК-спектре, отвечающим связям в молекуле [6], однако однозначная интерпретация полос поглощения затруднительна. В области 450–520 мкм расстояние между полосами составляет 1350–1500 см⁻¹, что можно отнести к валентным колебаниям возбужденной связи C=C в звенях 1,4-присоединения ТХБ; в области 340–450 мкм – 1600–2100 см⁻¹; эти интервалы могут быть отнесены к валентным колебаниям возбужденных связей C–H или N–H.

Следует отметить, что спектр с развитой колебательной структурой с течением времени переходит в диффузное поглощение с интервалом 300–600 см⁻¹ (преимущественно 400 см⁻¹), что иллюстрируют представленные на рис. 5 спектры одного и того же раствора ТХБ с диэтиланилином, снятые через разные промежутки времени. Такие низкие частоты скорее всего соответствуют деформационным колебаниям, что свидетельствует об изменении величины валентного угла, либо валентным колебаниям возбужденной связи C–Cl.

Для исследования термических превращений ТХБ в присутствии аминов были изучены спектры ЭПР смесей ТХБ + СКМВП и ТХБ + пиридина, выдержанных в течение 30 мин. при 80° и резко охлажденных до –190°. При этом лабиодали слабое парамагнитное поглощение (синглет с шириной 7–8 э), отсутствующее в отдельно взятых компонентах.

Термические превращения в этой системе изучали в присутствии стабильных азотокислых радикалов



являющихся избирательными акцепторами углеводородных радикалов [7].

На рис. 6 видно, что гибель R₂NO· в системах амин — полигалоидуглеводород проходит быстрее, чем в отдельных компонентах. Гибель R₂NO· в отдельно взятых поли-

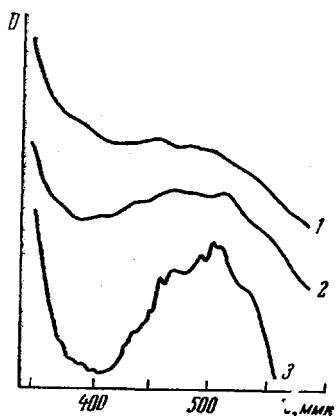


Рис. 5. Изменение электронного спектра поглощения раствора ТХБ с диэтиланилином во времени: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 50 суток

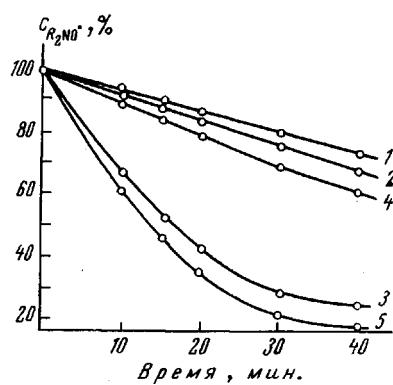


Рис. 6. Влияние пиридина и СКМВП на кинетику расхода стабильного радикала R₂NO· в полимерах СКМВП (1), ТХБ (2), ТХБ + СКМВП при 70° (3), ТХБ (4) и ТХБ + пиридин при 85° (5)

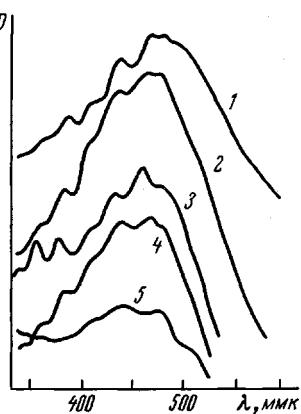
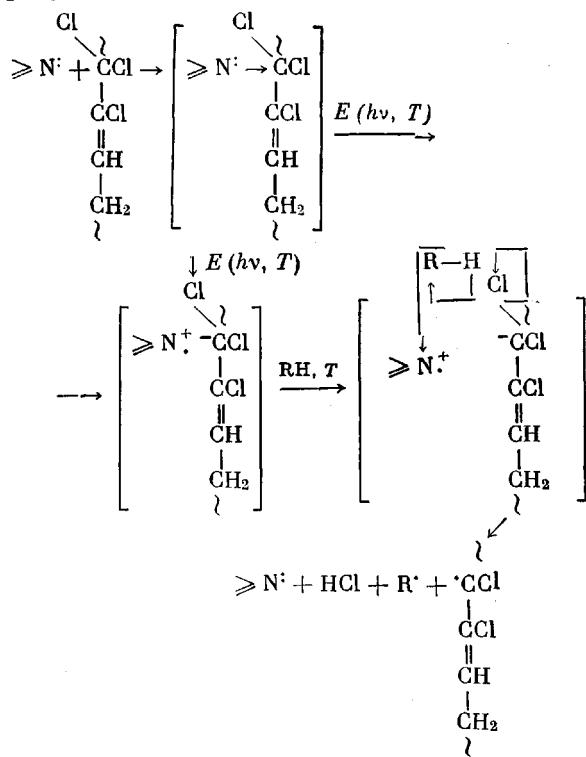


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов ТХБ с триэтиламином (1), моноэтиламином (2), диэтиламином (3), пиридином (4) и СКМВП (5)

мерах обусловлена реакциями отрыва атома водорода и рекомбинации образующихся макрорадикалов с R_2NO [8]. Более чем аддитивная скорость гибели R_2NO в системе ТХБ + СКМВП свидетельствует о генерировании свободных радикалов в этих условиях.

Обсуждение результатов

Данные рис. 1 и 2 свидетельствуют о том, что ТХБ и ПИ взаимодействуют при термическом воздействии с образованием единой пространственно-сплошной системы. Скорость и степень взаимодействия полимеров существенно повышаются в присутствии пиридина и СКМВП. Последние, кроме того, ускоряют процесс дегидрохлорирования ТХБ. Электронные спектры поглощения растворов ТХБ в присутствии аминов показали, что в видимой области возникают полосы поглощения, обусловленные образованием КПЗ. Изучение кинетики гибели стабильных азотокислых радикалов в смеси ТХБ + амин и отдельно взятых компонентах показало, что термические превращения в этой системе протекают с участием свободных радикалов. Изложенные факты позволяют представить механизм взаимодействия ТХБ с ПИ в присутствии аминов следующим образом:



В этой схеме донором протона может быть как ТХБ, так и ПИ. Реакции возникающих радикалов приводят к образованию пространственной сетки.

В отсутствие амина взаимодействие ТХБ с ПИ осуществляется, вероятно, по схеме образования молекулярного комплекса $R_1H + ClR_2 \rightarrow R_1 \dots \dots H \dots Cl \dots R_2 \rightarrow R_1 - R_2 + HCl$. Отщепление HCl сопровождается структурированием системы, однако скорость и глубина реакции значительно меньше в отсутствие аминов.

Выводы

1. Изучено структурирование системы поли-1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 (ТХБ) — полизопрен в присутствии аминов.
2. Обнаружено появление новых полос в электронных спектрах растворов ТХБ с аминами и влияние типа амина на спектр поглощения, что

свидетельствует об образовании комплекса с переносом заряда (КПЗ) в этой системе.

3. Показано, что при активировании распада полигалоидалкилов аминами процесс дегидрохлорирования протекает через образование и последующие превращения КПЗ.

4. Методом ЭПР доказан свободно-радикальный характер вторичных реакций КПЗ. В матрице полидиенов эти реакции приводят к спшиванию.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
2 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. B. M. Stargis, A. A. Baum, I. H. Trepagnier, *Industr. and Engng Chem.*, **39**, 64, 1947.
2. В. А. Сиднев, В. А. Шершнев, Е. Т. Головин, Б. А. Догадкин, Научно-технический выпуск «Производство шин, РТИ и АТИ».
3. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., **6**, 1128, 1964.
4. Г. С. Польсман, Л. В. Гинзбург, А. С. Кузьминский, А. М. Медведева, А. А. Соколовский, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, А. Б. Белявский, Сб. докладов симпозиума «Кинетика и механизм полиреакций», Будапешт, 1969.
5. Э. М. Косовер, Новые проблемы физической органической химии, изд-во «Мир», 1969, стр. 36.
6. Г. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, изд-во «Мир», 1969.
7. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бураченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, **6**, 394, 1965.
8. С. М. Кавун, А. Л. Бураченко, Высокомолек. соед., **B9**, 661, 1967.

STUDY OF THE INTERACTION MECHANISM OF CHLORINE-CONTAINING POLYMERS WITH POLYDIENES IN THE PRESENCE OF AMINES

*L. V. Ginzburg, G. S. Pol'sman, A. S. Kuz'minskii,
S. M. Kavun, V. V. Sedov, Z. N. Nudel'man,
T. A. Soboleva, A. B. Belyavskii*

Summary

The mechanism of thermal transformations and cross-linking in the system poly-1,1,2-trichlorobutadiene-1,3-polyisoprene has been studied. In the presence of amines the processes are of a free-radical nature and occur with participation of charge-transfer complexes.
