

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 678.43/44 : 547.412

СТРУКТУРИРОВАНИЕ КАУЧУКОВ ПОЛИГАЛОИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

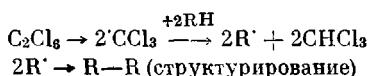
В. А. Шершнев, В. А. Сиднев, В. В. Глушко,
Б. А. Догадкин

Среди различных соединений, применяемых для структурирования каучуков без элементарной серы с целью повышения, главным образом, теплостойкости резин, представляют интерес различные галоидсодержащие алифатические, ароматические и гетероциклические производные. К ним относятся галогенированные бензохиноны (например тетрахлорхинон), галогенированные алифатические и ароматические соединения (бензальхлорид, *o*-хлорбензотрихлорид, гексахлор-*n*-ксилол и др.), трихлор- и гексахлормеламин [1].

Нами исследован механизм структурирующего действия на различные каучуки алифатических полигалоидных соединений — гексахлорэтана (ГХЭ) и 1,1,1,5-тетрахлорпентана в присутствии активирующих добавок типа аминов и галогенидов металлов [2].

Структурирование каучуков ГХЭ протекает относительно малоэффективно, в основном вследствие высокой летучести этого соединения и невысокой скорости его распада в условиях вулканизации.

В качестве продуктов такого взаимодействия обнаружен хлороформ, образующийся по схеме

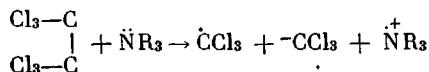


Здесь символом R обозначена молекула каучука с подвижным атомом водорода (α -метиленовый, третичный), в результате отрыва которого радикалами ГХЭ образуются полимерные радикалы каучука (R'); они дают затем сплитые структуры.

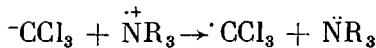
Подтверждением указанной схемы служит тот факт, что акцепторы свободных радикалов, введенные в систему каучук—ГХЭ (ионол, гидрохинон), подавляют образование пространственных структур, а бензойная кислота, способствующая протеканию ионных реакций, не влияет на скорость и степень структурирования каучука (рис. 1, а).

Эффективность структурирования ГХЭ повышается при введении в качестве активирующих добавок аминов, причем это повышение тем больше, чем выше основность введенного амина. Так, дифенилгуанидин (ДФГ) и пиперидин значительно эффективнее *o*-толуидина или анилина (рис. 1, б). Исследованный ряд гетероциклических аминов различной основности как активаторов процесса [5] показал, что электроноакцепторные свойства ГХЭ и электронодонорные свойства аминов, реализую-

щиеся при их взаимодействии в среде каучука, приводят к увеличению скорости и эффективности распада ГХЭ на свободные радикалы. Последние участвуют в реакциях поперечного спшивания каучука. В известной мере этот процесс аналогичен влиянию аминов на распад перекисей



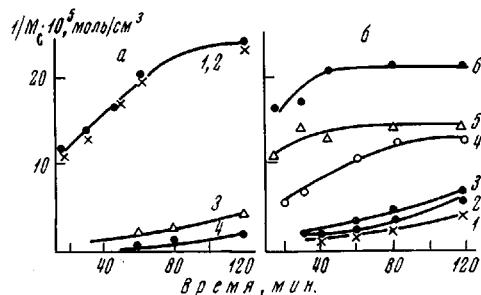
Аминиевый ион-радикал и трихлорметильный анион реагируют между собой с образованием нового трихлорметильного радикала и регенерацией амина



Значительного повышения эффективности вулканизующего действия ГХЭ удалось достигнуть при использовании его в виде канального комплекса с тиомочевиной $\text{C}_6\text{Cl}_6 \cdot 3\text{CS} (\text{NH}_2)_2$, так как в этом случае устраняется

Рис. 1. Кинетика структурирования СКМС-30 ГХЭ (5 вес. ч.) в присутствии ZnO (5 вес. ч.) и 2 вес. ч. различных добавок:

а: 1 — без добавок; 2 — бензойная кислота; 3 — ионол; 4 — гидрохинон; б: 1 — без добавок; 2 — 3 вес. ч. о-толуидина; 3 — 1 вес. ч. анилина; 4 — 2 вес. ч. ДФГ; 5 — 2 вес. ч. пиридины; 6 — 1,4 вес. ч. уротропина



основной недостаток ГХЭ — его высокая летучесть. Указанный комплекс легко получается при слиянии насыщенных растворов ГХЭ и тиомочевины в этаноле и представляет собой соединение включения тиомочевины в каналы которой внедрены молекулы ГХЭ [3].

Тиомочевина является слабоосновным амином, однако она ускоряет структурирование каучука ГХЭ в присутствии окислов металлов. Тиомочевина при действии ряда окислов металлов (например, HgO , PbO , Ag_2O , ZnO , CdO) разлагается с выделением сероводорода и цианамида, который при температуре плавления превращается в димер — дициандиамид, а при более высокой температуре ($\sim 100^\circ$) в меламин [4].

В процессе вулканизации (155°) нами были обнаружены аналогичные реакции тиомочевины в присутствии ZnO . По данным УФ-спектров исчезает полоса при 240 — 242 мкм, характерная для тиомочевины, а также отсутствует в ИК-спектре полоса при 1090 см $^{-1}$, характерная для $\text{C}=\text{S}$ -группы.

Среди продуктов превращения тиомочевины в условиях вулканизации были определены в водных экстрактах вулканизаторов меламин, гуанидин и тиоцианат аммония (качественная реакция с пикриновой кислотой — для меламина и гуанидина и с железоаммонийными квасцами — для тиоцианата).

Поскольку меламин и гуанидин являются сильными основаниями, очевидно, они активируют свободно-радикальный распад ГХЭ по указанному выше механизму переноса электронов. Приведенные экспериментальные данные подтверждают тем, что полностью алкилированная тиомочевина — тетраметилтиомочевина — не разлагается в описанных условиях с образованием сильноосновных аминов и не активирует структурирование каучука ГХЭ.

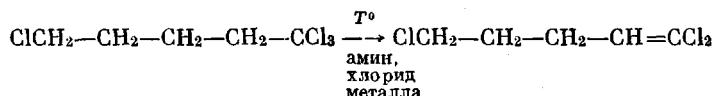
Радикалы CCl_3 вызывают спшивание каучука, отрывая подвижный водород от его молекул, либо присоединяясь по двойной связи. В обоих

случаях образуются полимерные радикалы, которые взаимодействуя друг с другом, образуют пространственно-сцепленные структуры.

1,1,1,5-Тетрахлорпентан, получаемый теломеризацией этилена и четыреххлористого углерода, может быть использован для структурирования каучука. Он представляет собой нелетучую светлую жидкость с т. кип. 206°, которая оказывает на каучук значительное пластифицирующее действие.

Относительно слабое вулканизующее действие тетрахлорпентана может быть повышенено в присутствии сильноосновных аминов или галогенидов металлов (FeCl_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Весьма эффективно вулканизуют каучук 15%-ный раствор ГХЭ в тетрахлорпентане, особенно в присутствии ДФГ.

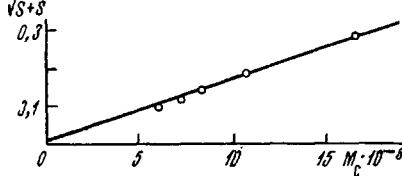
Все указанные активирующие добавки ускоряют выделение хлористого водорода из тетрахлорпентана с образованием трихлорпентена, который не структурирует каучук.



Окислы металлов, связывающие хлористый водород, препятствуют структурированию каучука. Структурированию тетрахлорпентаном подвергаются только те каучуки, которые содержат в своей структуре боковые винильные группы и третичные атомы углерода: бутадиенстирольные, бутадиеновые, бутадиеннитрильные, бутадиенметилвинилпиридиновые. Каучуки, не содержащие боковых винильных групп (НК, СКИ, бутилкаучук) или насыщенные (этилен-пропиленовый) тетрахлорпентаном, не структурируются. По-видимому, структурирование каучуков тетрахлорпентаном в присутствии активирующих добавок происходит по ионному механизму.

Данные золь-гель-анализа и вычисленные на его основе соотношения актов деструкции и структурирования показали, что деструкция бутадиенстирольного сополимера при вулканизации полигалоидными соединениями происходит в крайне незначительной степени, а образующиеся поперечные углерод-углеродные связи придают вулканизатам термическую и термоокислительную устойчивость, что проявляется в высоком сопротивлении их тепловому старению [2].

Рис. 2. Соотношение структурирования и деструкции при сшивании предварительно экстрагированного ацетоном бутадиенстирольного каучука комплексом (5 вес. ч.) и ZnO (5 вес. ч.); $\beta/\alpha = 0,008$



На рис. 2 представлены данные по измерению протекания деструктивных процессов при структурировании бутадиенстирольного каучука комплексным соединением ГХЭ с тиомочевиной. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, характеризующий отношение актов деструкции к актам структурирования, крайне мал; это соотношение (β/α) составляет 0,008.

На основе указанных структурирующих систем могут быть получены вулканизаты с хорошими показателями сопротивления разрыву, сохраняющимися при длительном тепловом воздействии (150°, 7 час.) [2].

Выводы

1. Изучено структурирование каучуков полигалоидными соединениями алифатического ряда — гексахлорэтаном (ГХЭ), 1,1,1,5-тетрахлорпентаном, а также комплексным соединением ГХЭ с тиомочевиной.

2. Показано, что сильноосновные амины активируют структурирование каучуков ГХЭ.

3. Тиомочевина, являющаяся слабоосновным амином, распадается в условиях вулканизации с образованием сильноосновных аминов, активирующих структурирование каучука ГХЭ.

4. Деструкция бутадиенстирольного каучука при вулканизации полигалоидными соединениями осуществляется в незначительной степени.

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

Поступила в редакцию
25 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

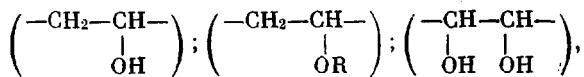
1. H. L. Fischer, Ind. Rubber World, 101, 38, 1940; B. M. Stargis, A. A. Baum, T. H. Tregagnier, Industr. and Engng Chem., 39, 64, 1947.
2. В. А. Сиднев, В. А. Шершнёв, О. Л. Ануфельд, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1966, № 2, 15.
3. В. А. Сиднев, В. А. Шершнёв, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1967, № 3, 17.
4. F. H. Allen, G. F. Frame, J. Organ. Chem., 7, 15, 1942.
5. В. А. Сиднев, В. А. Шершнёв, Е. Т. Головин, Б. А. Догадкин, Производство шин, РТИ и АТИ, 1967, № 2, 4.

УДК 541.64 : 547.361.2

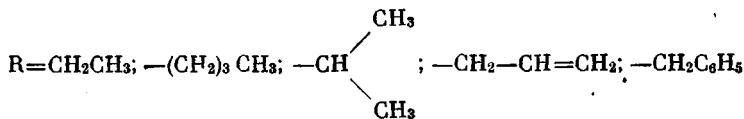
СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛЕНГЛИКОЛЯ И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

М. В. Волкова, О. М. Климова

При изучении кинетических закономерностей образования простых эфиров полимеров и сополимеров виниленгликоля и винилового спирта было отмечено, что по мере протекания процесса эфиризации наблюдается замедление общей скорости реакции. На интенсивность протекания реакций во времени, при прочих равных условиях, существенное влияние оказывает строение исходных полимеров и природа эфиризующих агентов. Это явление связано с изменением состава исходного полимера в процессе эфиризации, т. е. с превращением его в сополимер, имеющий наряду с гидроксилодержащими звеньями и звенья, в которые входят простые эфирные группы



где



По мере прохождения процесса эфиризации возникают стерические препятствия, меняется характер взаимодействия между полимером и реакционной средой.

Ранее нами был получен ряд простых эфиров и изучены кинетические закономерности процессов эфиризации полимеров и сополимеров виниленгликоля и винилового спирта [1, 2].