

УДК 541.64 : 547.541.513

**О ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ДИСУЛЬФОХЛОРИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ**

***E. V. Дегтярев, Н. Д. Захаров, Г. И. Кострыкина,  
А. А. Чеканова***

Показано, что дисульфохлоридные ароматические соединения являются структурирующими агентами для некоторых непредельных каучуков. Вулканизация ими *цис*-бутадиенового каучука протекает по радикальному, а бутадиен-нитрильного каучука — по ионно-радикальному типу.

Известно [1], что органические вещества, содержащие активный галоген, энергично взаимодействуют с углеводородной частью молекулы эластомера. В присутствии соединений, содержащих два или более активных атома галогена, наблюдается структурирование каучуков, таким образом удается получать достаточно прочные резины, имеющие высокое сопротивление тепловому старению, истиранию и высокую динамическую выносливость [2, 3]. Изучение протекающих при этом химических реакций позволяет значительно облегчить разработку рецептур для изготовления резин с заданными свойствами.

Нами было предложено использовать в качестве структурирующего агента для бутадиеновых эластомеров дисульфохлорид бензола (ДСХБ), который получали взаимодействием бензола с избытком хлорсульфоновой кислоты [4].

О характере взаимодействия ДСХБ с каучуками судили по изменению числа поперечных связей ненаполненных вулканизатов, определяемых методом равновесного набухания в *m*-ксилоле [5]; по содержанию серы и хлора в резинах, предварительно экстрагированных бензолом [6]; по изменению вязкости растворов каучука с ДСХБ, замеряемой на приборе «Реотест» при 130° в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью; по сравнению ИК-спектров пленок системы каучук — ДСХБ после прогревания последних в вакууме при 160° и экстрагирования. О появлении свободных радикалов при вулканизации каучуков судили по данным исследования резиновых смесей на приборе ЭПА-2\*.

Как показали результаты исследования, при повышенных температурах происходит взаимодействие ДСХБ с молекулами *цис*-бутадиенового и бутадиен-нитрильного каучуков, приводящее к образованию трехмерной сетки, о чем свидетельствует рост числа поперечных связей с увеличением времени прогревания (рис. 1). Сами полимеры в отсутствие вулканизующего агента в этих же условиях или не структурируются (СКД), или структурируются в очень незначительной степени (СКН-26М).

Известно, что реакции каучуков с вулканизирующими агентами могут протекать по радикальному, ионному или ионно-радикальному механизмам. Для выяснения типа реакции при вулканизации каучука с дисульфо-

\* Исследование выполнено в НИИМСК при участии О. П. Яблонского и Р. Б. Свитыча.

хлоридными ароматическими соединениями исследовали влияние доноров и акцепторов свободных радикалов на густоту пространственной сетки, возникающей при взаимодействии эластомера с ДСХБ [7]. Как следует из рис. 2, введение донора (перекись дикумилла) и акцептора (гидрохинон) свободных радикалов в резиновую смесь с ДСХБ по-разному влияет на число поперечных связей, образующихся при вулканизации. Так, при структурировании с помощью ДСХБ *цис*-бутадиенового каучука перекись дику-

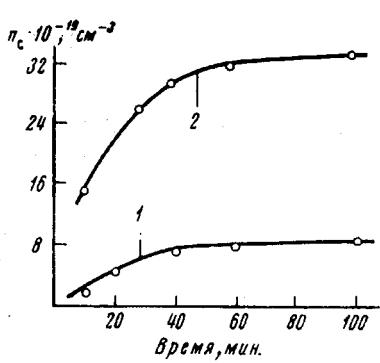


Рис. 1

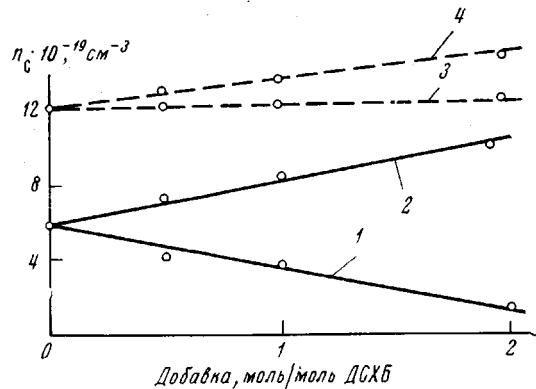


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость числа поперечных связей  $n_c$  от времени вулканизации при 160° *цис*-бутадиенового (1) и бутадиен-нитрильного каучуков (2) с помощью ДСХБ (3 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука)

Рис. 2. Зависимость числа поперечных связей от содержания гидрохинона (1, 3) и перекиси дикумилы (2, 4) при вулканизации *цис*-бутадиенового каучука (5 вес. ч. ДСХБ на 100 вес. ч. каучука) (1, 2) и бутадиен-нитрильного каучука (1,5 вес. ч. ДСХБ на 100 вес. ч. каучука) (3, 4)

мила увеличивает, а гидрохинон уменьшает количество связей, что характерно для реакций, протекающих по радикальному механизму. В смесях на основе бутадиен-нитрильного каучука перекись дикумилла несколько увеличивает количество связей, образующихся при прогревании, а гидрохинон не влияет на их число. Такое действие перекиси и гидрохинона можно объяснить, если предположить, что структурирование бутадиен-нитрильного каучука с помощью ДСХБ протекает по смешанному ионно-радикальному механизму. В этом случае гидрохинон одновременно замедляет радикальные и ускоряет ионные реакции [8].

Подтверждение радикального механизма образования поперечных связей при структурировании *цис*-бутадиенового каучука ДСХБ было получено при исследовании этой системы на приборе ЭПА-2. При 150° в системе были обнаружены свободные радикалы — сигнал ЭПР имел вид узкого симметричного синглета (рис. 3). При прогревании *цис*-бутадиенового каучука и ДСХБ, взятых в отдельности, а также системы бутадиен-нитрильный каучук — ДСХБ, свободные радикалы не были обнаружены.

Известно [9], что величина диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  оказывает значительное влияние на скорость протекания ионных реакций. При исследовании растворов бутадиен-нитрильного каучука в *м*-ксилоле ( $\epsilon=2,36$ ) и хлорбензоле ( $\epsilon=6,08$ ) было обнаружено, что при 130° изменение вязкости начинается значительно раньше в растворителе с большей диэлектрической проницаемостью (рис. 4, кривая 2). Вязкость растворов каучука без структурирующего агента в тех же растворителях меняется незначительно (рис. 4, кривые 3, 4). На вязкость растворов *цис*-бутадиенового каучука величина диэлектрической проницаемости растворителя влияния не оказывает.

Эти результаты подтверждают предположение, что при структурирова-

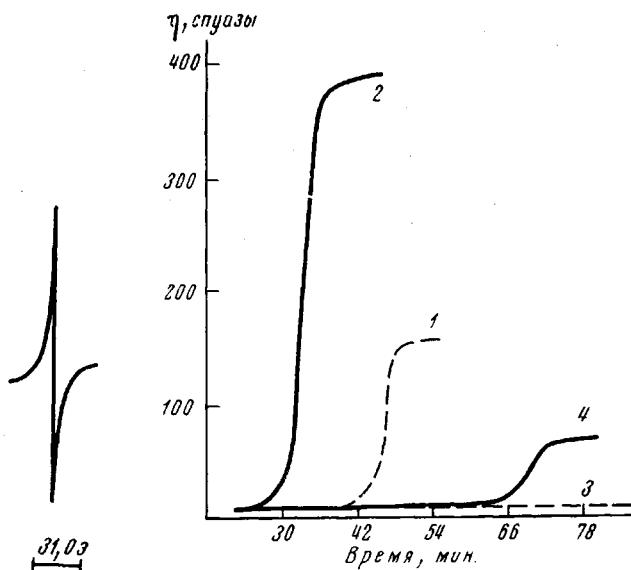


Рис. 3

Рис. 3. Сигнал ЭПР смеси цис-бутадиенового каучука с DCXB при 150°

Рис. 4

Рис. 4. Изменение динамической вязкости  $\eta$  растворов бутадиен-нитрильного каучука с DCXB (1, 2) и без него (3, 4) в *m*-ксилоле (1, 3) и хлорбензоле (2, 4) от времени нагревания при 130°

нии бутадиен-нитрильного каучука DCXB имеют место реакции ионного типа.

О характере взаимодействия DCXB с каучуками судили по изменению ИК-спектров (рис. 5).

После прогревания пленок в случае обоих каучуков происходит уменьшение интенсивности полос поглощения при 1380, 1195 и 1170  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для групп  $-\text{SO}_2\text{Cl}$ , а также появление новой полосы при 1150  $\text{cm}^{-1}$ , относящейся к сульфоновой группе  $-\text{SO}_2-$  [10]. И в том и в другом случае происходит уменьшение интенсивности максимума при 1650  $\text{cm}^{-1}$ , характерного для колебания связей  $-\text{C}=\text{C}-$ .

У цис-бутадиенового каучука под влиянием DCXB наблюдается цис-транс-изомеризация молекул полимера, о чем свидетельствует увеличение оптической плотности полосы при 967  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для групп  $\text{CH}=\text{CH}$  транс-конфигураций и уменьшение оптической плотности полосы при 730  $\text{cm}^{-1}$ , связанной с колебаниями групп  $\text{CH}_2$  в цис-положении [10].

Для системы бутадиен-нитрильный каучук — DCXB наблюдается некоторое уменьшение оптической плотности полосы поглощения при 967  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для двойных связей в группах транс- $\text{CH}=\text{CH}$ .

На основании ИК-спектров можно сделать вывод о том, что при нагревании системы каучук — DCXB за счет отщепления активного хлора в сульфохлоридных группах происходит химическое взаимодействие вулканизующего агента с двойными связями полимера. Образующиеся при этом поперечные связи содержат сульфоновые группы  $-\text{SO}_2-$ .

В пользу этих предположений свидетельствуют данные элементного анализа образцов, предварительно экстрагированных бензолом. После 40 мин. прогревания при 160° практически вся сера, содержащаяся в вулканизующем агенте, остается в резине; количество хлора значительно уменьшается и составляет в вулканизатах цис-бутадиенового каучука 28,8%, а бутадиен-нитрильного каучука — 34,2% от первоначально введен-

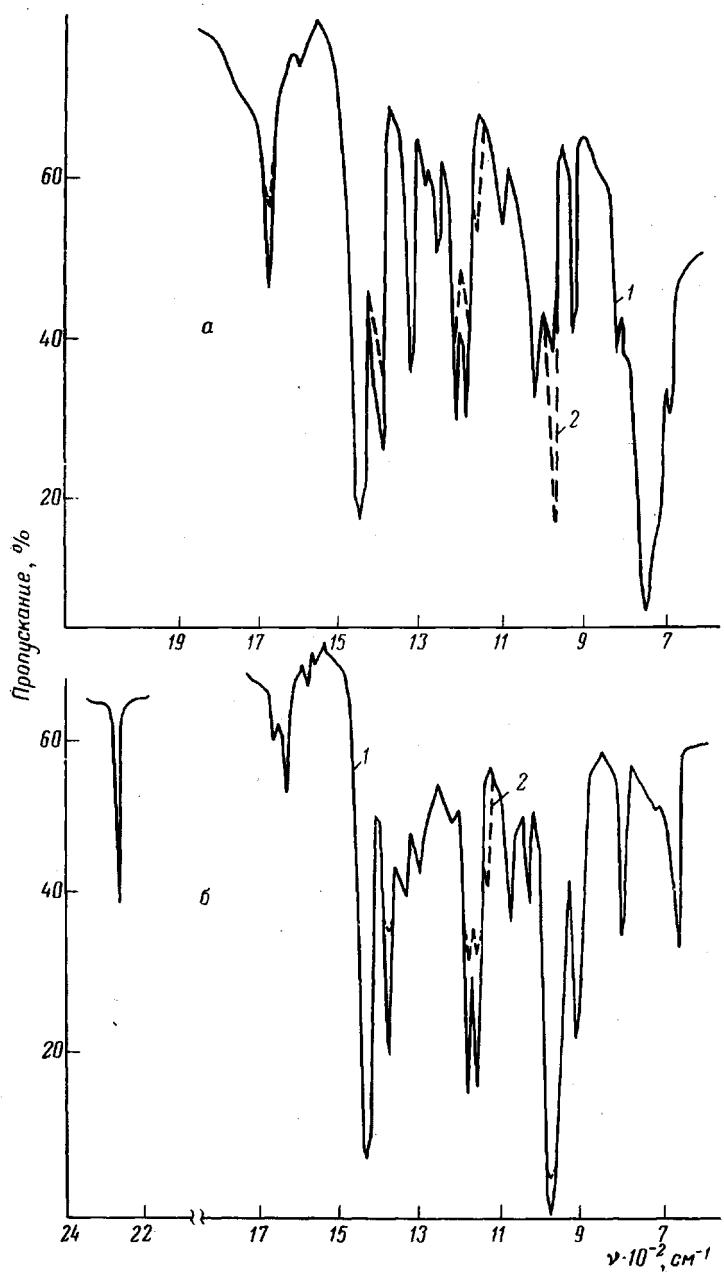


Рис. 5. ИК-спектры пленок систем цис-бутадиеновый каучук – DCXB (а) и бутадиен-нитрильный каучук – DCXB (б):

1 — исходные, 2 — после прогревания в вакууме при 160° в течение 100 мин. Содержание DCXB — 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука

ного с DCXB. Уменьшение количества хлора связано с дегидрохлорированием системы при вулканизации.

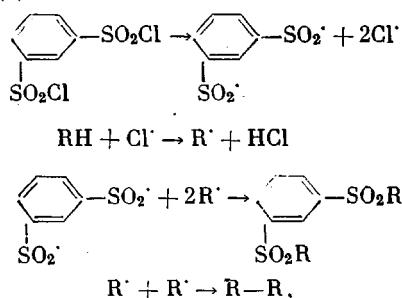
Оптическая плотность полосы при  $2230 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям группы  $\text{—C}\equiv\text{N}$  [10], при прогревании бутадиен-нитрильного каучука с DCXB не меняется. Это свидетельствует о том, что в реакции структурирования эти группы непосредственного участия не принимают. Однако есть предположения [11, 12], что нитрильные группы могут активировать соседний третичный углеродный атом и тем самым способствовать повыше-

нию степени спшивания молекул полимера. Как видно из приведенных ниже данных, происходит возрастание степени структурирования с увеличением содержания нитрильных групп в каучуке.

Каучук	СКН-18	СКН-26	СКН-40
Степень структурирования $10^2/Q$	35	57	87

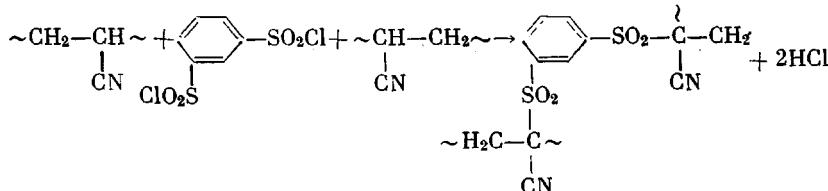
В реакциях вулканизации бутадиен-нитрильного каучука с помощью ДСХБ могут принимать участие третичные атомы углерода, входящие в полибутадиеновые участки структур 1,2-. Однако известно, что количество звеньев 1,2- в каучуках СКН-18, СКН-26 и СКН-40 практически одинаково (~10%). Поэтому следует признать, что определяющее влияние на образование поперечных связей оказывают третичные углеродные атомы, связанные с нитрильной группой.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно предположить следующую схему реакции структурирования непредельных каучуков с помощью ДСХБ



где RH — макромолекула каучука.

Для бутадиен-нитрильного каучука возможна реакция



Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию  
2 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Тугорский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 11, 2026, 1967.
2. Л. А. Мурашева, А. А. Чеканова, В. Г. Эпштейн, М. А. Поляк, М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, В. Л. Масленникова, Сб. Прочность и усиление резины, ЦНИИЭФТЕХИМ, 1967, стр. 24.
3. В. А. Шершнев, В. А. Сиднев, Л. И. Беседин, Производство шин, резино-техн. и asbestos-техн. изделий, 1971, № 11, 33.
4. Pollak, Heimberg-Krauss, Katscher, Lustig, Monatsch. Chem., 55, 358, 1930.
5. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1964, № 4, 39.
6. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
7. Дж. Шелтон, Е. Мак-Донель, Каучук и резина, 1960, № 12, 52.
8. П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, «Химия», 1971, стр. 29.
9. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», 1968, стр. 296.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Н. Д. Захаров, Б. А. Ширяев, Каучук и резина, 1958, № 12, 11.
12. Н. Д. Захаров, Высокомолек. соед., 5, 1190, 1963.