

УДК 541.64:547.415.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА С ПОЛИХЛОРОПРЕНОМ**

*Сахарова Е. В., Потапов Е. Э., Тутторский И. А.,
Кабанов С. П.*

Исследованы основные закономерности и определены кинетические параметры взаимодействия гексаметилентетрамина с полихлоропреном. Показано, что процесс протекает по механизму реакции Соммле через образование четвертичных аммониевых солей.

Исследование основных закономерностей взаимодействия гексаметилентетрамина (ГМТА) с полихлоропреном представляет интерес как с точки зрения получения информации о процессах, происходящих при вулканизации полихлоропрена аминами [1–3], так и с точки зрения выяснения механизма модификации полихлоропрена молекулярными комплексами типа РУ-1, компонентом которых является ГМТА.

В качестве объектов исследования были использованы ГМТА марки «фармаконный» и полихлоропрен меркаптанового регулирования марки «бутахлор МС-10». Полихлоропрен очищали переосаждением из раствора хлороформа. В качестве модельного соединения использовали хлористый аллил марки х.ч., который сушили над хлористым кальцием и перегоняли в вакууме.

Степень поперечного спшивания вулканизатов определяли методом равновесного набухания. Расчет основных параметров сетки вели по модифицированному уравнению Флори – Ренера [4]. Анализ связанных азота в вулканизатах проводили по методике [5] с точностью до 0,05%. Образцы готовили в виде тонкой пленки и предварительно экстрагировали горячим этанолом, полноту экстракции проверяли аналитически с помощью соли Рейнеке.

Анализ газообразных продуктов разложения комплекса хлористого аллила и ГМТА проводили методами масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Отбор пробы проводили на вакуумной установке при 150° в ампулу, охлаждаемую до –80°.

Введение в полихлоропрен ГМТА вызывает его спшивание, протекающее по реакции первого порядка. На рис. 1 представлены кинетические кривые зависимости степени спшивания полихлоропрена ГМТА при различных температурах вулканизации. Ниже 100° спшивания практически не наблюдается. Небольшая реверсия после достижения оптимума обусловлена, очевидно, увеличением скорости протекания процесса деструкции поперечных связей, которые могут принимать участие во вторичных реакциях типа аминолиза.

Структура хлоропреновых каучуков меркаптанового регулирования характеризуется содержанием 1,2-звеньев 1–2% [6–8], что соответствует концентрации аллильных групп $(12\text{--}24) \cdot 10^{-5}$ моль/г полимера. Большинством исследователей принимается значение 1,5% [9–12], т. е. $10 \cdot 10^{-5}$ молей активного хлора на 1 г полимера. Исходя из этого, необходимая для проведения кинетических расчетов максимально возможная степень спшивания полихлоропрена [9] была принята нами равной $9 \cdot 10^{-5}$ моль связей/г полимера.

Зависимость степени спшивания полихлоропрена от содержания ГМТА в смеси носит экстремальный характер (рис. 2). Снижение густоты сетки

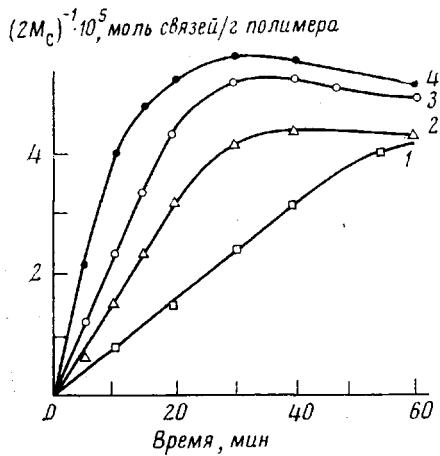


Рис. 1. Сшивание полихлоропрена ГМТА при 130 (1), 140 (2); 150 (3) и 160° (4) (содержание ГМТА — 5 вес.ч.)

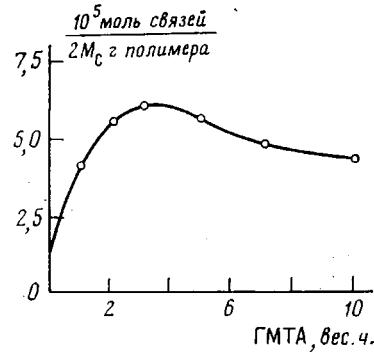


Рис. 2. Зависимость степени сшивания полихлоропрена от содержания ГМТА в смеси; (150°, 60 мин.)

при увеличении концентрации ГМТА выше 3–4 вес. ч. может быть связано, как это было отмечено еще Ковачичем [12], с блокированием активных центров каучука избытком амина.

На рис. 3 представлено изменение содержания в вулканизате связанныго азота в зависимости от времени вулканизации. Наличие в образцах 0,3–0,6% азота соответствует его содержанию — 20–40 г-атом/г полимера. Если исходить из предположения о том, что поперечная связь может содержать один атом азота и сравнить с количеством образующихся поперечных связей (рис. 1), то можно сделать вывод об образовании аминогрупп в боковых цепях, не участвующих в образовании поперечных связей, причем при больших временах вулканизации эти группы могут возникать не только по месту отщепления аллильного хлора. Этот факт согласуется с результатами работ Н. Д. Захарова с сотр. [13, 14] и свидетельствует о возможности участия на более глубоких стадиях процесса других активных центров в макромолекуле полихлоропрена, отличных по своей природе от хлораллильных группировок.

Энергия активации процесса взаимодействия ГМТА с полихлоропреном составляет 14 ккал/моль. Учитывая высокую комплексообразующую способность ГМТА в реакциях с галоидсодержащими органическими соединениями, можно было предположить, что процесс сшивания полихлоропрена аминами включает стадию образования активного промежуточного комплекса, которая определяет кинетику и механизм последующих реакций.

Непосредственное изучение процесса комплексообразования в полихлоропрене затруднено из-за низкого содержания 1,2-звеньев. Поскольку активный третичный хлор 1,2-звеньев вследствие их перегруппировки имеет аллильный характер, нами в качестве модельного соединения был выбран хлористый аллил. Ранее была показана возможность образования комплекса — хлораллилуротропина, представляющего собой четвертичную аммониевую соль [15]. Строение комплекса доказано элементным анализом, методом ИК-спектроскопии и диэлектрическими измерениями.

Комплексообразование приводит к снижению термической устойчивости уротропинового компонента, который в чистом виде не разлагается до 250°, и обусловливает его распад с выделением газообразных продуктов аминного типа уже при 140–150°.

Исследование распада ГМТА в среде полихлоропрена (рис. 4) служит подтверждением протекания комплексообразования ГМТА с хлораллильными группами каучука. Следует отметить, что выделяющийся при

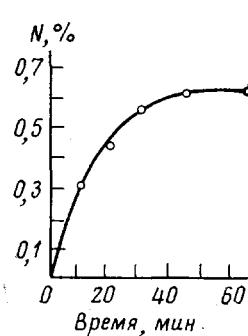


Рис. 3

Рис. 3. Содержание связанного азота в вулканизате полихлоропрена в зависимости от времени вулканизации при 150° (содержание ГМТА — 5 вес.ч.)

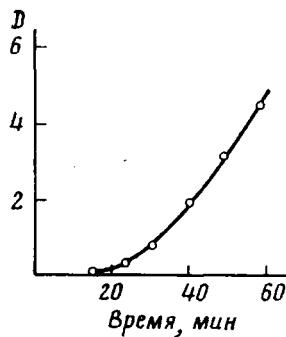


Рис. 5

Рис. 5. Изменение оптической плотности пленки вулканизата полихлоропрена, содержащего 10 вес.ч. ГМТА, в процессе вулканизации (полоса поглощения — 2400 см^{-1}) при 150°

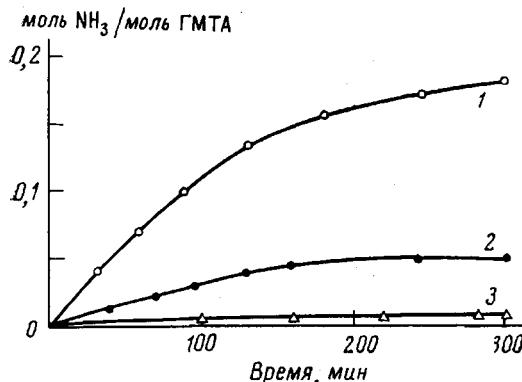


Рис. 4. Выделение летучих продуктов (в пересчете на аммиак) при нагревании хлораллилуротропина (1); ГМТА в среде полихлоропрена (2) и солянокислого ГМТА (3) при 150°

нагревании полихлоропрена хлористый водород не активирует распад ГМТА, так как солянокислый уротропин в этих условиях достаточно стабилен (рис. 4, кривая 3). Накопление в вулканизате термически стойких солянокислых аминов показано методом ИК-спектроскопии по полосе поглощения 2400 см^{-1} [16] (рис. 5). После горячей экстракции этанолом эта полоса поглощения исчезает, что свидетельствует о том, что образующиеся солянокислые продукты не связаны химически с полимером.

Методом измерения тангенса угла диэлектрических потерь показано появление нового максимума при 50°, что служит дополнительным доказательством образования в среде полимера электропроводящих примесей. В случае термовулканизата и сырой смеси полихлоропрена с ГМТА максимум отсутствует.

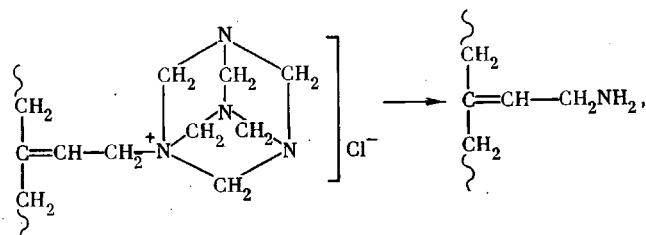
Хотя в молекуле ГМТА имеется четыре атома азота, потенциально способных вступить в реакцию, однако состав комплексов ГМТА с сильными протонодонорами характеризуется, как правило, эквимольным соотношением компонентов [17]. Это обусловлено, очевидно, как и в случае реакции ГМТА с сильными протонными кислотами [18], изменением реакционной способности остальных атомов азота после того, как один из них вступил в комплексную связь. Исходя из этого представления, нельзя рассматривать действие ГМТА в полихлоропрене как полифункционального спивающего агента, входящего без изменения в попаречную связь.

Согласно реакции Соммле [19, 20], четвертичные соли галоидалкилов и ГМТА при нагревании распадаются с образованием первичных аминов и иминов, а в присутствии влаги дают в качестве конечных продуктов альдегиды. Состав газообразных продуктов термического разложения комплекса хлораллилуротропина (%), полученный методом масс-спектрометрии: NH₃—21; H₂O—1,5; CH₃NH₂—10, (CH₃)₂NH—20, CH₂=NH—2; CH₂=CH—CHO—3,5; CH₂=CH—CH₂NH₂—42.

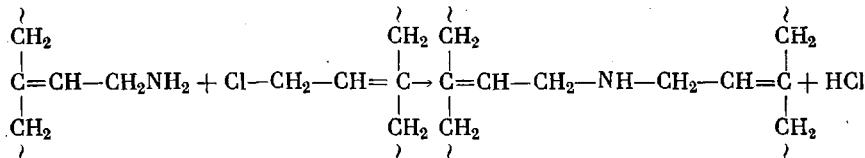
Основными продуктами распада являются аллиламин, аммиак и диметиламин. Чрезвычайно важным является то, что в продуктах распада хлораллилуротропина имеется метиленимин, отличающийся высокой реакционной способностью по отношению к полихлоропрену.

В ИК-спектре газообразных продуктов разложения комплекса имеется широкая полоса поглощения при 3470 см⁻¹, характерная для валентных колебаний связанных NH₂-групп [16] (рис. 6).

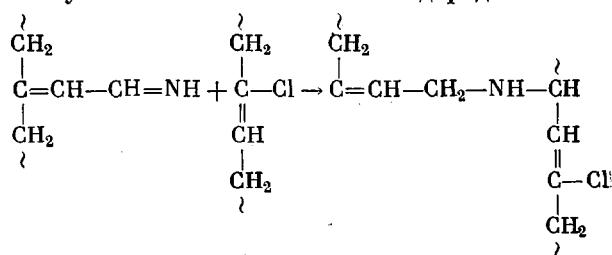
Полученные экспериментальные результаты позволили нам предположить следующий механизм действия ГМТА в полихлоропрене. На первом этапе при взаимодействии ГМТА с хлоралильными группами полихлоропрена образуется комплекс — соль четвертичного аммония, которая затем при температуре вулканизации распадается с образованием аминов



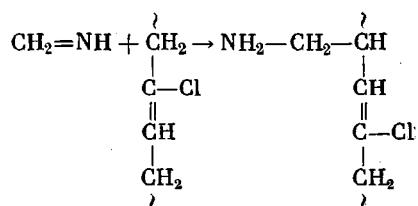
которые в дальнейшем участвуют в процессах спшивания полихлоропрена



Широкий набор реакционных продуктов распада комплекса ГМТА с хлоралильными группами делает возможным протекание целого ряда параллельных реакций. Так, в частности, способность иминогруппы акцептировать подвижный водород может приводить к реакции спшивания полихлоропрена с участием α -метиленового водорода



или к образованию аминогрупп в боковых цепях



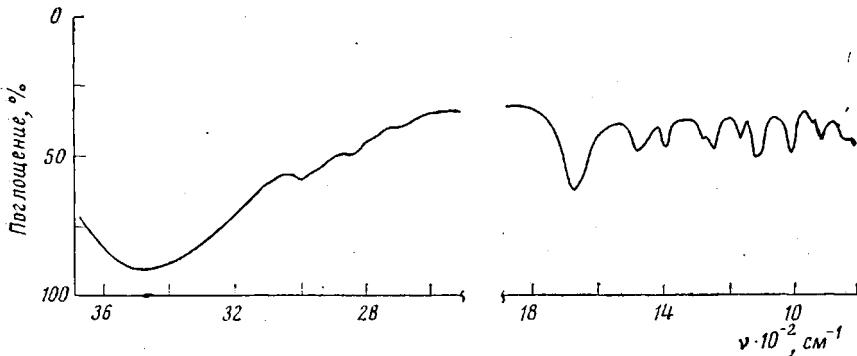


Рис. 6. ИК-спектр газообразных продуктов разложения (150°) хлораллипуротропина

Образующиеся «подвески» в дальнейшем могут блокироваться хлористым водородом и не участвовать в сшивании.

Таким образом, одной из основных стадий механизма взаимодействия ГМТА с полихлоропреном является стадия комплексообразования ГМТА с хлоралильными группами полимера, представляющая собой необходимый этап, обусловливающий модифицирующую и вулканизующую активность ГМТА в полихлоропрене.

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

Поступила в редакцию
8 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Захаров, Л. В. Макарова, Каучук и резина, 1960, № 6, 23.
2. Н. Д. Захаров, Химия и химич. технология, 11, 1380, 1969.
3. Н. Д. Захаров, Каучук и резина, 1970, № 10, 10.
4. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 512, 1943.
5. М. П. Струкова, Г. И. Веслова, Ж. аналит. химии, 28, 1025, 1973.
6. J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci., 13, 251, 1954.
7. R. C. Ferguson, J. Polymer Sci., 2, 4735, 1965.
8. Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 1967, № 20, 105.
9. В. Гофманн, Вулканизация и вулканизующие агенты, «Химия», 1968, стр. 285.
10. А. С. Стивенсон, в кн. Г. Аллигера, И. Сьютина, Вулканизация эластомеров, «Химия», 1967, стр. 283.
11. R. M. Murray, D. C. Thompson, Die Neoprene, Wilmington (Dee), Du Pont de Nemours, 1965.
12. P. Kovacic, Industr. and Engng Chem., 47, 1090, 1955.
13. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, А. Г. Романова, Р. Г. Кострыкина, Высокомолек. соед., A16, 824, 1974.
14. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., A12, 2457, 1970.
15. Е. В. Сахарова, Е. Э. Потапов, Т. Фараго, К. И. Петров, И. А. Тугорский, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Химия и химич. технология, 6, 82, 1976.
16. Применение спектроскопии в химии, Сб. статей под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 414.
17. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, стр. 467.
18. M. Horak, P. Tvaruzek, Collect. Czechosl. Chem. Com., 40, 2741, 1975.
19. П. Каррер, Курс органической химии, Госхимиздат, 1962.
20. S. J. Angual, R. C. Rassack, J. Chem. Soc., 10, 2700, 1949.

STUDY OF THE INTERACTION OF HEXAMETHYLENETETRAMINE WITH POLYCHLOROPRENE

Sakharova E. V., Potapov E. E., Tutorskit I. A., Kabanov S. P.

Summary

The main regularities of the interaction of hexamethylenetetramine with polychloroprene have been studied and the kinetic parameters of this interaction have been determined. The process occurs by the Sommelet reaction mechanism via formation of quaternary ammonium salts.