

УДК 541.64:547.539

СПИВАНИЕ КАУЧУКОВ ГЕКСАХЛОР-*n*-КСИЛОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ АМИНОВ

Шершнев В. А., Соколова Л. В., Яковлева Т. В.

Изучена вулканизация бутадиенметилстирольного каучука под действием гексахлор-*n*-ксилола в присутствии аминов: пиперидина и *N*-метилпиперидина. Показано, что гексахлор-*n*-ксилол образует с пиперидином четвертичную соль, которая обладает вулканизирующей активностью. *N*-метилпиперидин ускоряет процесс сшивания каучука в большей степени, чем пиперидин. Влияние амина на вулканизацию каучуков галлоидпроизводными зависит от степени замещения амина и его основности.

Ранее было показано, что сшивание диеновых каучуков гексахлор-*n*-ксилолом (ГХК) происходит более эффективно в присутствии аминов. Структурирующая активность ГХК возрастает с увеличением основности используемого амина. Например, сшивание бутадиенметилстирольного каучука (БСК) гексахлор-*n*-ксилолом в присутствии 1,2,5-триметил-4-аминопиперидина ($pK_a=8,26$) происходит эффективнее, чем в случае 1,2,5-триметил-4-диметиламинопиперидина ($pK_a=7,54$) [1]. В этой связи интересно было оценить влияние степени замещения амина на его вулканизационную активность.

В настоящей работе проведено сравнение двух аминов — пиперидина и *N*-метилпиперидина* — при сшивании бутадиенметилстирольного каучука.

Образцы бутадиенметилстирольного каучука марки СКМС-30АРК и изопренового каучука марки «Карифлекс IR-305» предварительно экстрагировали горячим ацетоном. Вулканизацию БСК гексахлор-*n*-ксилолом (4 вес.%) и пиперидином (6,5 вес.%) или *N*-метилпиперидином (7,5 вес.%) проводили в прессе при 140, 150 и 160°. Содержание связанного хлора в вулканизатах, предварительно экстрагированных горячим этиловым спиртом, определяли по методу Шонигера с последующим меркурометрическим титрованием.

Четвертичную соль пиперидина с ГХК получали при нагревании их смеси (мольное отношение 8:1 соответственно) в запаянной ампуле в течение 5–10 мин при 140°. Образовавшиеся при охлаждении раствора игольчатые кристаллы соли промывали диэтиловым эфиром. Четвертичная соль пиперидина и ГХК образуется также и при комнатной температуре, но при длительном стоянии на воздухе. Согласно данным элементного анализа, состав ее описывается формулой $(C_8H_4Cl_6 \cdot 6C_8H_5NH)$. Температура разложения четвертичной соли, по данным ДТА, 243°. Солянокислую соль пиперидина получали пропусканием через него HCl.

ИК-спектры снимали на спектрографе UR-10. Образцы готовили в виде таблеток из KBr и пленок. Для записи ИК-спектров жидкостей применяли кюветы толщиной 0,02 см.

Структура четвертичной соли пиперидина и ГХК исследована с помощью ИК-спектроскопии. Появление в ИК-спектре кристаллов четвертичной соли новых интенсивных полос поглощения при 2050, 2410 и 2510 cm^{-1} (рис. 1), отсутствующих в спектрах пиперидина и ГХК, обусловлено валентными колебаниями связи $N-\overset{+}{N} \left\langle [2] \right.$

Полоса поглощения при 3290 cm^{-1} от валентных колебаний связи N—H пиперидина при образовании четвертичной соли полностью исчезает. Но-

* *N*-метилпиперидин синтезирован Е. Т. Головиным, которому авторы выражают благодарность.

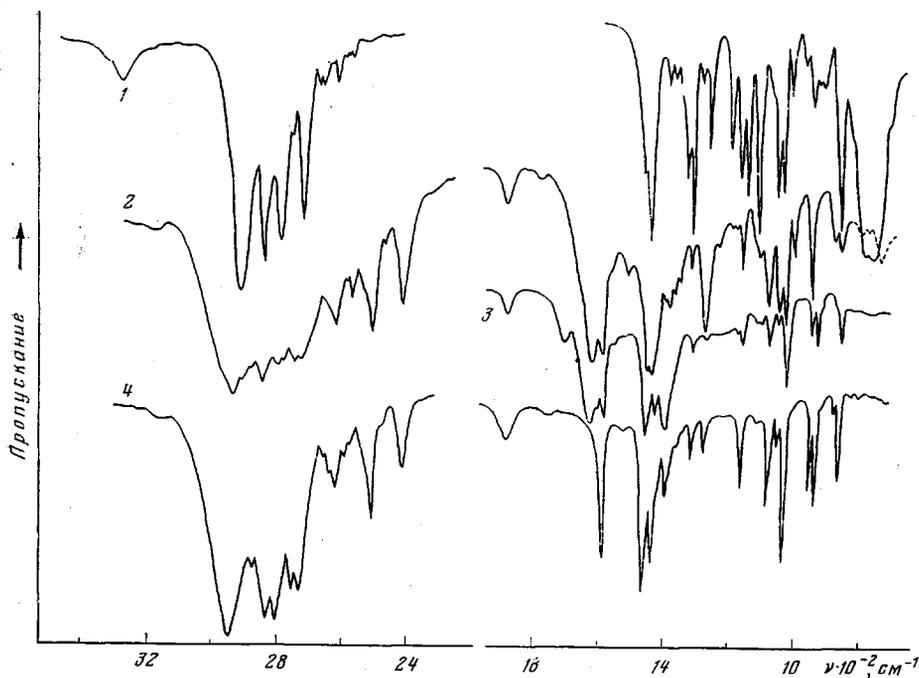


Рис. 1. ИК-спектры пиперидина (1), продуктов взаимодействия пиперидина и ГХК при мольном соотношении 15:1 (2) и 1:1 (3) (жидкостная кювета) и четвертичной соли пиперидина и ГХК (таблетка КВг) (4)

вая интенсивная полоса поглощения при 1600 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи $\text{>N}^+-\text{H}$. При образовании четвертичной соли исчезли полностью интенсивные полосы поглощения при 740 см^{-1} от валентных колебаний связи $\text{C}-\text{Cl}$, 780 и 875 см^{-1} от деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{H}$ 1,4-дизамещенного бензольного кольца ГХК (рис. 1). Исчезли также интенсивные полосы поглощения при 740 и 827 см^{-1} от скелетных колебаний пиперидинового кольца и деформационных колебаний группы $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ соответственно, полосы поглощения при 1120 и 1330 см^{-1} от валентных колебаний связи $\text{C}-\text{N}$ пиперидина и колебаний, обусловленных изменением угла $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ [3]. Появление полос поглощения при 1410 и 1450 см^{-1} при переходе от пиперидина к его четвертичной

соли указывает на образование группировки $\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}^+}}$ Новая поло-

са поглощения при 950 см^{-1} , вероятно, соответствует деформационным колебаниям связи $\text{C}-\text{N}$ четвертичной соли пиперидина. Интенсивные полосы поглощения при 2735 и 2808 см^{-1} расщепились в дублеты 2745 и 2765 ; 2815 и 2845 см^{-1} . Интенсивная полоса поглощения при 2860 см^{-1} отсутствует в ИК-спектре четвертичной соли пиперидина. Появились новые полосы поглощения при 2960 и 2980 см^{-1} . Полоса поглощения при 546 см^{-1} от деформационных колебаний скелета пиперидинового кольца присутствует и в спектре четвертичной соли пиперидина.

Сопоставление ИК-спектров пиперидина и кристаллов четвертичной соли его с ГХК свидетельствует о связывании устойчивого конформера пиперидина. Полосы поглощения малоустойчивого конформера пиперидина в ИК-спектре четвертичной соли отсутствуют.

Следует отметить, что ИК-спектр четвертичной соли пиперидина с ГХК практически идентичен спектру солянокислой соли пиперидина, что, вероятно, обусловлено высокой степенью симметрии молекул ГХК и его четвертичной соли с пиперидином. Получить четвертичную соль N-метил-

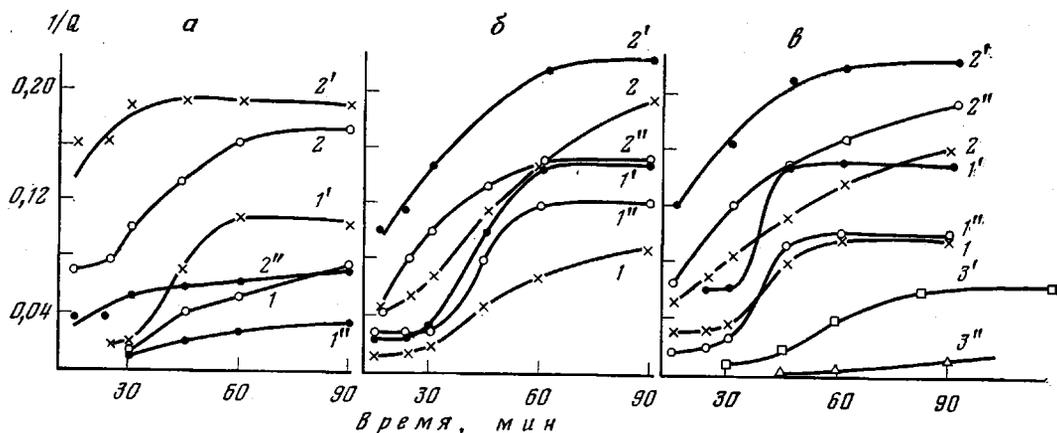


Рис. 2. Кинетики вулканизации каучука СКМС-30АРК 4 вес.% ГХК (а); 4 вес.% ГХК и 6,5 вес.% пиперидина (б); 10,5 вес.% четвертичной соли пиперидина (в) и 9,3 вес.% солянокислой соли пиперидина (3', 3'') в присутствии 5 вес.% ZnO (1'-3') и 2,5 вес.% MgO (1''-3'') при 150° (1-1', 3', 3'') и 160° (2-2')

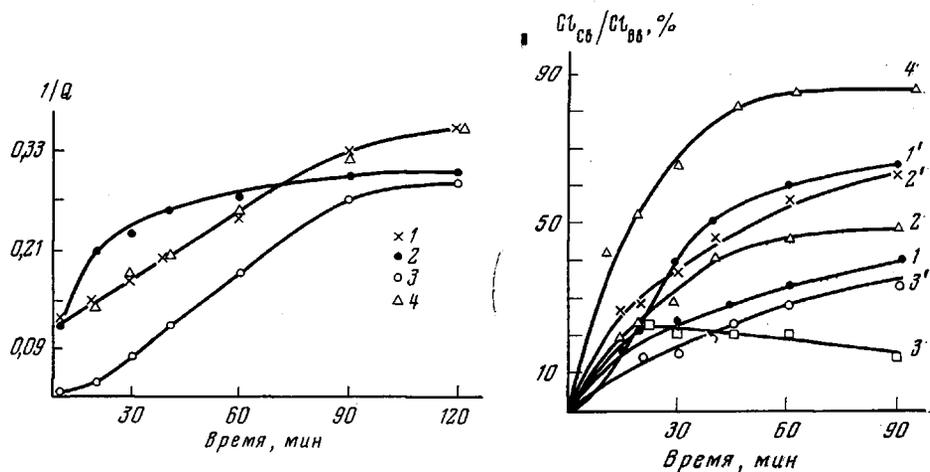


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кинетика вулканизации каучука СКМС-30АРК 4 вес.% ГХК и 7,5 вес.% N-метилпиперидина (1) в присутствии 5 вес.% ZnO (2); 2,5 вес.% MgO (3) и бензойной кислоты (4) при 150°

Рис. 4. Содержание связанного хлора по отношению к введенному в вулканизатах с 4 вес.% ГХК (1, 1'), 4 вес.% ГХК и 6,5 вес.% пиперидина (2, 2'), 4 вес.% ГХК и 10,5 вес.% четвертичной соли пиперидина (3, 3'), 4 вес.% ГХК и 7,5 вес.% N-метилпиперидина (4) при 150° (1-4) и 160° (1'-3')

пиперидина с ГХК в аналогичных условиях не удалось, что, возможно, связано со стерическими эффектами со стороны метильной группы амина.

Сшивание БСК гексахлор-*n*-ксилолом в присутствии пиперидина происходит более эффективно, чем одним ГХК. Это особенно ярко выражено при температуре 150° (рис. 2). Вулканизирующая активность ГХК при 140° достаточно низкая. При 160° в силу высокой активности самого ГХК влияние пиперидина на степень сшивания каучука выражено слабее. Применение в качестве вулканизирующего агента четвертичной соли пиперидина позволяет заметно увеличить степень сшивания каучука при 150° по сравнению с механической смесью пиперидина с ГХК (рис. 2). Введение третичного амина N-метилпиперидина, имеющего константу основности ниже, чем у пиперидина ($pK_a=10,08$ вместо 11,22) [4], в эквимольном количестве приводит к ускорению вулканизации при 150° и увеличению густоты сетки (рис. 2 и 3).

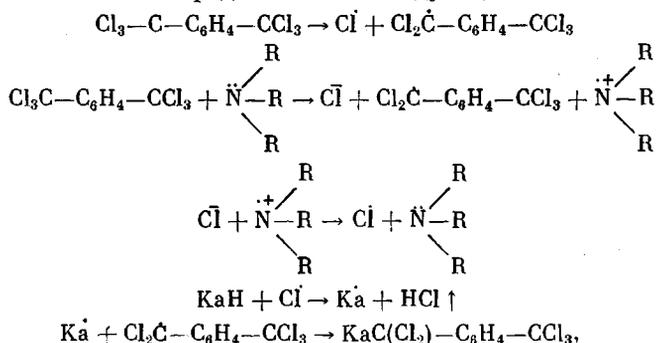
Данные о влиянии окислов металлов на сшивание каучука ГХК в присутствии пиперидина и N-метилпиперидина представлены на рис. 2 и 3. Наиболее эффективное сшивание каучука ГХК в присутствии пиперидина или под действием его четвертичной соли с ГХК происходит в присутствии окиси цинка. Окись магния в этих случаях либо не влияет на сшивание, либо слабо увеличивает степень его. При вулканизации БСК гексахлор-*n*-ксилолом без аминов окись магния замедляет процесс сшивания каучука. В случае N-метилпиперидина окись цинка несколько ускоряет сшивание в начальной стадии (рис. 3).

Вулканизаты, полученные под действием указанных выше систем, заметно различаются по содержанию связанного хлора (рис. 4). Так, введение пиперидина при вулканизации каучука ГХК при 150° приводит к увеличению содержания связанного хлора с 35 до 45%, тогда как вулканизаты, полученные при 160°, практически не различаются по содержанию связанного хлора (60–65%). Применение N-метилпиперидина вместо пиперидина приводит к получению вулканизатов не только с достаточно густой сеткой, но и с наиболее высоким содержанием связанного хлора (87%). Очевидно, N-метилпиперидин более эффективно способствует распаду ГХК. Применение в качестве вулканизирующего агента четвертичной соли пиперидина с ГХК сопровождается минимальным связыванием хлора. Вулканизаты, полученные при 150°, содержат 15% связанного хлора, при 160° — 30%, при большей густоте сетки чем с одним ГХК.

Расчет числа молекул ГХК, приходящихся на одну поперечную связь, показал, что наибольшим значением (~4) характеризуются вулканизаты, полученные под действием одного ГХК при 150°. Введение пиперидина и N-метилпиперидина и сшивание каучука четвертичной солью пиперидина приводит к уменьшению числа молекул ГХК, приходящихся на одну поперечную связь (до ~3, ~2,3 и ~2 соответственно).

Столь значительное различие вулканизатов по содержанию связанного хлора свидетельствует о различии механизмов сшивания БСК в присутствии вторичного и третичного аминов, а также четвертичной соли вторичного амина.

Сопоставление данных по кинетике сшивания БСК и содержанию связанного хлора в вулканизатах (рис. 2 и 4) показывает, что при 150° в течение первых 30 мин наблюдается лишь слабое сшивание, тогда как вулканизаты содержат более 50% предельного количества связанного хлора. Очевидно, на первых стадиях процесса сшивания происходит образование подвесок на макромолекулах каучука в виде фрагментов молекул ГХК [5]. Эта реакция в системах с одним ГХК или с ГХК и третичным амином протекает по радикальному механизму. Бензойная кислота, инициирующая ионные реакции, не влияет на скорость и степень сшивания каучука. Гидрохинон, являющийся акцептором свободных радикалов, вступая в реакцию с ГХК, ускоряет сшивание в этих системах. Это дает возможность предположить следующий механизм сшивания:



где KaH — каучук.

Образование подвесок — фрагментов молекулы ГХК — на макромолекулах полимера подтверждается данными ИК-спектроскопии [6]. Согласно ИК-спектрам пленок вулканизатов, между ГХК и стерически осложненными третичными аминами, такими как N-метилпиперидин, других реакций в матрице каучука не протекает. По этой схеме основное количество связанного хлора образуется в результате присоединения фрагментов ГХК к каучуку (рис. 4, кривая 4).

Вулканизация бутадиенметилстирольного каучука ГХК в присутствии вторичного амина — пиперидина несколько ускоряется бензойной кислотой. Введение гидрохинона приводит также к увеличению степени сшивания каучука из-за реакции гидрохинона с ГХК. Сшивание каучука ГХК в этом случае, возможно, протекает по радиально-ионному механизму, а образования четвертичной соли пиперидина и ГХК не происходит. С целью выяснения причины влияния пиперидина на процесс сшивания каучука ГХК было изучено взаимодействие пиперидина с ГХК при 150° (в отсутствие каучука) с помощью ИК-спектроскопии. В случае большого избытка пиперидина, когда не удалось выделить кристаллы четвертичной соли, продукт реакции имел спектр, представленный на рис. 1. В ИК-спектре продукта отсутствуют полосы поглощения свободного ГХК, появились новые интенсивные полосы поглощения при 960, 1285, 2790 и 2870 $см^{-1}$, которых нет в спектрах чистых пиперидина, ГХК и их четвертичной соли. ИК-спектры продуктов, полученных прогреванием при 150° в течение 1 час смесей пиперидин — ГХК состава 2 : 1, 3 : 1 и 1 : 1 моль/моль, кроме полос поглощения четвертичной соли, содержат новые полосы поглощения при 1400 $см^{-1}$ от валентных колебаний связи C—N [2] и при 1720 $см^{-1}$. Полосы поглощения свободного ГХК в спектре отсутствуют (рис. 1, кривая 1). Таким образом, в матрице каучука в условиях вулканизации между ГХК и пиперидином протекает непосредственная реакция, сопровождающаяся выделением газообразного хлористого водорода. Молекулы продукта реакции ГХК и пиперидина в силу перераспределения в них электронной плотности легче вступают в реакцию с макромолекулами каучука, чем молекулы ГХК. Аналогичное влияние на вулканизирующую активность ГХК слабоосновного первичного амина — тиомочевины отмечалось нами ранее [7]. Как и в случае третичных аминов, при взаимодействии первичных и вторичных аминов с ГХК в матрице каучука первой стадией является образование комплекса с переносом заряда.

Несколько иначе протекает сшивание каучука четвертичной солью пиперидина. Гидрохинон в значительной степени подавляет образование пространственной сетки вулканизата. Бензойная кислота несколько замедляет процесс сшивания каучука. Эти факты, а также низкое содержание связанного хлора в вулканизатах указывают на иной механизм процесса в отличие от сшивания одним ГХК или ГХК в присутствии аминов. Так, *цис*-1,4-полиизопрен в присутствии ГХК или системы ГХК — дифенилгуанидин (вторичный амин) заметно циклизуется и изомеризуется и практически не сшивается [6]. *Цис*-1,4-полиизопрен в присутствии 10,2 вес. % четвертичной соли в условиях вулканизации подвергается только *транс*-изомеризации, на что указывает появление полосы поглощения при 1156 $см^{-1}$, характерной для *транс*-1,4-полиизопрена [8].

Окислы металлов существенно влияют на сшивание каучука ГХК [9]. При вулканизации им БСК в присутствии окиси цинка обнаружено наиболее высокое содержание хлорида цинка по сравнению с другими окислами металлов. Накопление хлорида цинка в вулканизатах связано с кинетикой образования поперечных связей, чего не наблюдали для других окислов металлов [10].

В этой системе возможно протекание реакций типа Фриделя — Крафта [9], что в случае БСК приведет к дополнительному сшиванию каучука.

Данные по вулканизирующему действию солянокислой соли пиперидина подтверждают это положение (рис. 2).

Одна соль (без окислов металла) при 150° не вулканизует каучук: очень слабая сетка образуется в присутствии MgO, а заметно лучше протекает сшивание каучука в присутствии ZnO. Ход кинетической кривой сшивания в последнем случае показывает, что сначала в матрице каучука происходит накопление хлорида цинка, который затем с хлористым водородом, выделяющимся при разложении солянокислой соли пиперидина, образует комплексное соединение $H^+[ZnCl_2]^-$, способное вулканизовать диеновые каучуки по типу реакции Фриделя—Крафтса. Таким образом, при вулканизации каучуков ГХК в присутствии окиси цинка хлористый водород, образующийся при отрыве α -метиленового водорода бутадиеновых звеньев эластомера, может приводить к дополнительному сшиванию каучука по типу реакции Фриделя—Крафтса [5]. В присутствии окиси магния такая реакция при вулканизации эластомера ГХК не имеет места.

Приведенные экспериментальные данные и данные работы [7] указывают на неодинаковый характер влияния аминов разного строения на вулканизирующую активность ГХК. На каталитическую активность аминов при вулканизации каучуков ГХК может оказывать влияние не только основность амина, характер заместителей, но также и сила обменного взаимодействия в комплексах с переносом заряда и резонансная энергия образующихся аминных радикалов.

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

Поступила в редакцию
7 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сиднев, В. А. Шершнев, Е. Т. Головин, Б. А. Догадкин, Производство шин, РТИ и АТИ, 1967, № 2, 4; В. А. Шершнев, В. А. Сиднев, В. В. Глушко, В. А. Догадкин, Высокомолек. соед., В14, 8, 1972.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. О. А. Анисимова, А. Н. Кост, Ю. А. Пенгин, Л. Г. Юдин, Вестник МГУ, серия химич. 4, 19, 1966.
4. Г. Альберг, Е. Сержант, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
5. В. А. Шершнев, В. Д. Юловская, Т. Н. Судзиловская, Доклад на Международной конференции по каучуку и резине, т. 1, Киев, 1973, секция А, стр. 15.
6. Л. В. Соколова, В. А. Шершнев, Т. Н. Судзиловская, Высокомолек. соед., В19, 189, 1977.
7. В. А. Шершнев, Л. В. Соколова, Каучук и резина, 1979, № 4, 13.
8. К. В. Нельсон, Л. С. Сиринова, Н. В. Козлова, В сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1965, стр. 86.
9. Т. Н. Судзиловская, В. А. Шершнев, Ю. Е. Шапиро, Коллоидн. ж., 4, 816, 1977.
10. В. А. Шершнев, Т. Н. Судзиловская, А. В. Кольцова, Р. Г. Романова, Химич. технология, серия Каучук и резина, Межвузовский сб., Ярославль, 2, 21, 1977.

CROSS-LINKING OF RUBBERS BY HEXACHLORO-*p*-XYLENE IN THE PRESENCE OF AMINES

Shershnev V. A., Sokolova L. V., Yakovleva T. V.

Summary

Cross-linking of butadiene-methylstyrene rubber under the action of hexachloro-*p*-xylene in the presence of piperidine and *N*-methylpiperidine has been studied. The formation of the quaternary salt with curing activity between hexachloro-*p*-xylene and piperidine was shown. *N*-methylpiperidine is a more active promoter of the rubber cross-linking than piperidine. The influence of amine on curing of rubber by halides depends on the degree of the substitution of amine and on its basicity.