

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАРКАСНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГРЕДИЕНТОВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

© В. Г. Кочетков, В. В. Бурмистров, В. С. Дьяченко, Е. В. Рассказова,
О. М. Новопольцева, Г. М. Бутов

Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а,
E-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2019 г.

После доработки 3 сентября 2019 г.

Принята к публикации 8 февраля 2019 г.

Синтезированы бисазометины на основе D,L-камфоры, 2-адамантана и алифатических диаминов. Исследована возможность применения бисазометинов в качестве ускорителей вулканизации. Определены физико-механические показатели вулканизатов на основе СКИ-3 и их стойкость к термоокислительному старению. Установлено влияние структуры бисазометина на скорость реакции вулканизации. Показано, что по комплексу вулканизационных и эксплуатационных свойств наиболее эффективным из синтезированных соединений является N,N'-(пропан-1,3-диил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-имин).

Ключевые слова: камфора; 2-адамантанон; азометины; ускорители вулканизации; эластомеры; СКИ-3

DOI: 10.31857/S0044461820060043

Ароматические азометины (основания Шиффа, имины, альдимины) имеют большое научно-практическое значение. Они применяются в медицине, парфюмерии, цветной фотографии, электронике, текстильной, резиновой промышленности, в сельском хозяйстве [1]. Наличие в составе азометинов аминогрупп дает возможность использовать их в качестве модификаторов, в том числе и для алюмосиликатных микросфер. Обработка такими азометинами поверхности микросфер позволяет повысить их сродство к полимерной матрице и улучшить их распределение [1].

Ранее проводились исследования адамантансодержащих азометинов в качестве ускорителей вулканизации резиновых смесей [2].

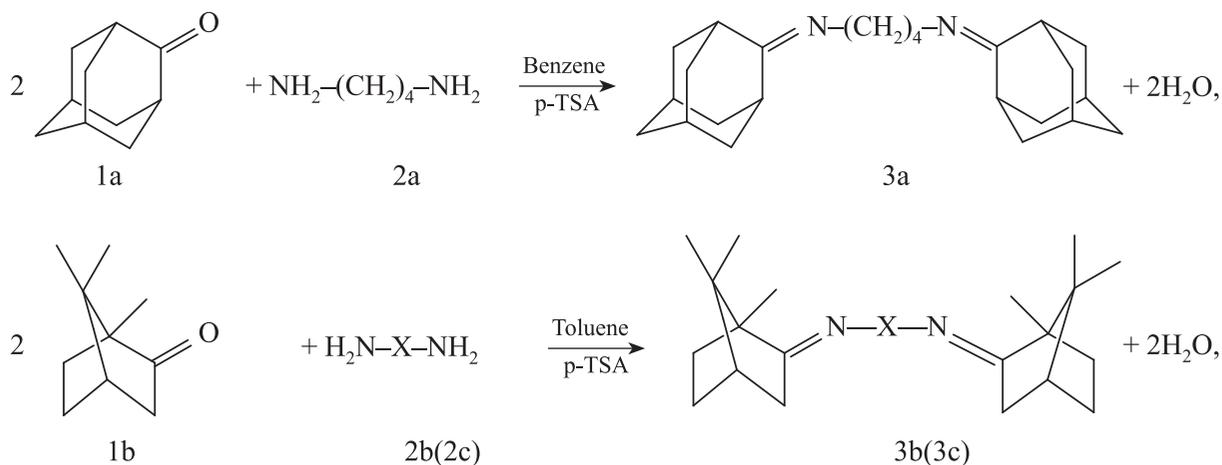
Целью работы являлось исследование возможности применения синтезированных бисазометинов, содержащих концевые каркасные заместители (камфорная и адамантильная группы), в качестве ускорителей вулканизации резиновых смесей. Введение таких групп в молекулу бисазометинов позволит по-

лучить соединения, способные проявлять широкий спектр практически полезных свойств. В частности, можно предположить, что такие имины, диимины, гидразоны и амины найдут применение в качестве ускорителей вулканизации и стабилизаторов термоокислительных процессов резинотехнических изделий [3–7], что определяет актуальность работы.

Экспериментальная часть

Синтез и выделение органического ускорителя вулканизации на основе адамантанона-2 проводили по методике, описанной в работе [8]. Для получения целевых бисазометинов осуществляли реакцию 2-адамантанона с 1,4-диаминобутаном (2а) и реакцию D,L-камфоры с 1,3-диаминопропаном (2b) или 1,6-диаминогексаном (2с). В реакциях происходит нуклеофильное присоединение аминогрупп диаминов по карбонильной группе с образованием бисазометинов (основания Шиффа, диимины) 3а–3с (см. схему).

Схема взаимодействия D,L-камфоры и 2-адамантана с диаминами



Реакции D,L-камфоры с диаминами проводили в среде толуола при молярном соотношении реагентов 1b:2b и 1b:2c = 2:1.25. В качестве катализатора использовали *n*-толуолсульфоокислоту. Об окончании реакции судили по выделению эквимолярного количества воды, собираемой в насадке Дина–Старка. Для повышения выхода бисазометинов на основе камфоры (3b, 3c) после того, как полностью прекращалось выделение воды, в полученные реакционные массы дополнительно добавляли диамины (2b, 2c) в количестве 0.25 от эквимолярного и продолжали реакцию.

Реакционную массу промывали водой, органический слой отделяли и сушили сульфатом натрия. Растворитель упаривали. Выход продуктов после очистки составил (%): 3a — 93, 3b — 78, 3c — 75. Полученные соединения являются смолообразными веществами.

Состав и строение полученных соединений (табл. 1) подтверждали с помощью хроматомасс-спектрометрии. Масс-спектры регистрировали на хроматомасс-спектрометре Agilent GC 5975/MSD 7820. Капиллярная кварцевая колонка HP-5MS длиной 30 м, газ-носитель — гелий. Программируемый нагрев колонки от 80 до 280°C, температура испарителя 250°C. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin Elmer Series II 2400.

N,N'-(бутан-1,4-диил)бис(адамантан-2-имин) 3a. К 7 г (0.0466 моль) 2-адамантана добавили 2.06 г (0.0234 моль) 1,4-диаминобутана, 60 мл бензола и 0.1 г *n*-толуолсульфоокислоты. Реакцию проводили при температуре кипения бензола (80°C). Получено 7.68 г (93%) бесцветного смолообразного вещества, свойства соответствуют литературным данным [4]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338 (M, 13%), 190

($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}^+$, 7%), 176 ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}^+$, 100%), 162 ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}^+$, 32%), 148 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}^+$, 4%).

Найдено (%): C 78.51, H 10.79, N 6.70. $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено (%): C 78.59, H 10.75, N 6.79.

N,N-(Пропан-1,3-диил)бис(1,7,7-триметилбicyclo[2,2,1]гептан-2-имин) 3b. К 5 г (0.033 моль) камфоры добавили 1.221 г (0.0165 моль) 1,3-диаминопропана, 30 мл толуола и 0.2 г *n*-толуолсульфоокислоты. Для повышения выхода бисазометина 3b, после того как полностью прекращалось выделение воды, в полученную реакционную массу дополнительно добавляли 0.303 г (0.0041 моль) 1,3-диаминопропана. Реакцию проводили при температуре кипения толуола (110°C). Получено 4.4 г (78%) бесцветного смолообразного вещества, свойства соответствуют литературным данным [6]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 342 (M, 20%), 136 (13%), 178.2 ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}^+$, 100%).

Найдено (%): C 80.61, H 11.12, N 8.10. $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2$. Вычислено (%): C 80.64, H 11.18, N 8.18.

N,N-(Гексан-1,6-диил)бис(1,7,7-триметилбicyclo[2,2,1]гептан-2-имин) 3c. Получен аналогично 3b из 5 г (0.033 моль) камфоры, 1.91 г (0.0165 моль) 1,6-диаминогексана, 40 мл толуола и 0.2 г *n*-толуолсульфоокислоты с последующим добавлением 0.476 г (0.0041 моль) 1,6-диаминогексана. Получено 4.75 г (75%) бесцветного смолообразного вещества, свойства соответствуют литературным данным [6]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 384 (M, 3%), 179 (17%), 234 ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}^+$, 100%).

Найдено (%): C 81.27, H 11.55, N 7.21. $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2$. Вычислено (%): C 81.19, H 11.53, N 7.28.

Таблица 1
Структурные формулы синтезированных ускорителей вулканизации

Структурная формула	Бисазометин
	N,N'-(Бутан-1,4-диил)бис(адамantan-2-имин), ДАДИ, 3а
	N,N-(Пропан-1,3-диил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-имин), КД-3, 3б
	N,N-(Гексан-1,6-диил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-имин), КД-6, 3с

Полученные бисазометины были испытаны в качестве ускорителей вулканизации для эластомерных композиций на основе СКИ-3 (табл. 2). Для сравнения свойств полученных вулканизатов использовали образцы, содержащие промышленный ускоритель вулканизации — каптакс.

Изготовление и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в соответствии с ГОСТ 30263–96 «Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы». Вулканизация резиновой смеси проходила в вулканизационном прессе РНГ-2 212/4 при температуре 155°C в течение 20 мин.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре MDR3000 Professional ASTM D 2084–79. Определение упругопрочностных свойств резин осуществляли по

ГОСТ 270–75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении». Испытания на стойкость к термическому старению резин выполняли согласно ГОСТ 9.024–74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению».

Обсуждение результатов

Симметричные бисазометины 3б и 3с являются примером ускорителей вулканизации, которые совмещают в своей структуре природные фрагменты (камфорный), связанные между собой спейсерными мостиками.

Исследование синтезированных соединений в качестве ингредиентов полифункционального действия проводили в составе резиновой смеси на основе каучука СКИ-3.

Таблица 2
Составы исследуемых резиновых смесей

Ингредиент	Состав, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	контрольный образец	ДАДИ	КД-3	КД-6
Каучук СКИ-3	100	100	100	100
Сера техническая	1.8	1.8	1.8	1.8
Белила цинковые ЦБО	5	5	5	5
Каптакс	1.5	—	—	—
Стеариновая кислота	1.5	1.5	1.5	1.5
ТУ П 234	40	40	40	40
ДАДИ	—	1.5	—	—
КД-3	—	—	1.5	—
КД-6	—	—	—	1.5

Для оценки влияния природы и строения бисазометинов ДАДИ, КД-3 и КД-6 на скорость вулканизации была исследована кинетика вулканизации реометрическим методом (см. рисунок). Замена каптакса на бисазометин КД-3 приводит к повышению максимальной скорости вулканизации с 1.19 до 1.9 кгс·мин⁻¹, т. е. практически в 2 раза по сравнению с контрольным образцом. В присутствии бисазометина КД-6 значение максимальной скорости вулканизации остается неизменным (наложение кривых скорости 1 и 4). Замена каптакса на бисазометин ДАДИ приводит к уменьшению максимальной скорости вулканизации с 1.19 до 0.73 кгс·мин⁻¹.

Индукционный период в присутствии КД-3 уменьшается с 1.61 до 1.16 мин, в то время как замена каптакса на ДАДИ приводит к увеличению индукционного периода с 1.61 до 1.66 мин (табл. 3). В присутствии КД-6 ($\tau_S = 1.59$ мин) индукционный период остается практически неизменным по сравнению со стандартным ускорителем вулканизации каптаксом ($\tau_S = 1.61$ мин).

Установлено, что все исследованные бисазометины ДАДИ, КД-3 и КД-6 проявляют активность в качестве ускорителей вулканизации. Равномассовая замена каптакса на КД-3 и КД-6 приводит к увеличению скорости вулканизации с 0.33 до 0.35 рад (показатель скорости вулканизации возрастает на 6%), в то время как замена каптакса на ДАДИ приводит к уменьшению скорости вулканизации с 0.33 до 0.31 рад.

Введение камфорных бисазометинов КД-3 и КД-6 способствует увеличению плотности вулкани-

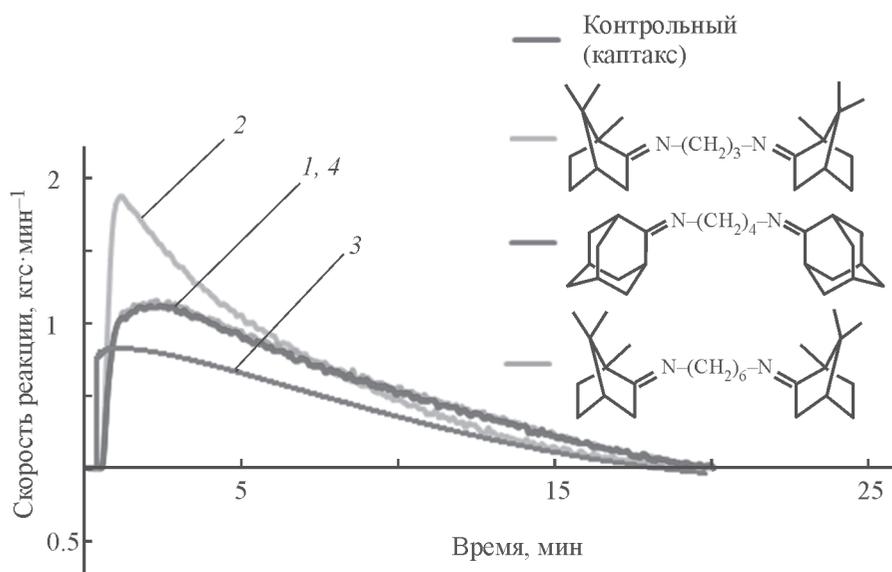
зационной сшивки: ΔM возрастает на 5–12%, что коррелирует с уменьшением степени набухания (табл. 3).

В настоящее время нет единой теории, объясняющей механизм действия полученных ускорителей вулканизации, так как природа промежуточных соединений и механизм процесса различны для ускорителей разного типа [9]. Предположительно, азометиновые соединения сначала образуют промежуточные комплексы (комплексы ускорителей, серы и активаторов вулканизации) за счет неподеленных пар электронов у атомов азота в молекулах ускорителей. Далее при температуре вулканизации промежуточный комплекс распадается с образованием активных частиц, которые в свою очередь атакуют и молекулы серы, и макромолекулы каучука с образованием полисульфидных подвесок, содержащих фрагменты ускорителя [9].

В результате реакции полисульфидных подвесок с немодифицированными молекулами каучука образуются поперечные связи, в их образовании существенную роль играют свободные ускорители и активаторы вулканизации [9].

Проведенные исследования показали, что в присутствии бисазометинов КД-3 и КД-6 прочность вулканизатов увеличивается с 16.9 у контрольного образца (каптакс) до 20.6 МПа у образца, ускорителем вулканизации которого является КД-3. Хорошую стойкость к термоокислительному старению показывает бисазометин КД-6 (табл. 3).

Бисазометины КД-3 и КД-6, содержащие камфорные фрагменты, имеют лучшие физико-механические



Влияние природы и строения бисазометинов ДАДИ, КД-3 и КД-6 на скорость реакции вулканизации.

1 — контрольный образец (каптакс), 2 — КД-3, 3 — ДАДИ, 4 — КД-6.

Таблица 3

Влияние природы и строения бисазометинов на вулканизационные, физико-механические показатели и стойкость к термоокислительному старению

Показатель	Контрольный образец	ДАДИ	КД-3	КД-6
Вулканизационные характеристики резиновых смесей при 155°C				
Минимальный крутящий момент M_{\min} , Н·м	2.06	2.41	2.5	2.18
Максимальный крутящий момент M_{\max} , Н·м	12.34	13.46	14.05	12.80
Разность максимального и минимального крутящих моментов ΔM , Н·м	10.28	11.05	11.55	10.62
Индукционный период τ_S , мин	1.61	1.66	1.16	1.59
Оптимальное время вулканизации τ_{90} , мин	12.95	23.44	11.14	12.93
Показатель скорости вулканизации R_v , мин ⁻¹	0.33	0.31	0.35	0.35
Свойства вулканизатов (вулканизация 155°C, 20 мин)				
Напряжение при удлинении 300% M_{300} , МПа	4.2	7.7	6.7	6.3
Условная прочность при растяжении f_p , МПа	16.9	17.1	20.6	17.9
Относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{отг}$, %	550	450	540	545
Относительное остаточное удлинение после разрыва $\theta_{ост}$, %	13	12	21	20
Степень набухания в толуоле w , %	140	150	125	137
Изменение показателей после теплового старения (100°C × 72 ч)				
Δf_p , %	-24.8	-27.7	-21.1	0.2
$\Delta \epsilon$, %	-32.9	-10.7	-30.1	-17.4

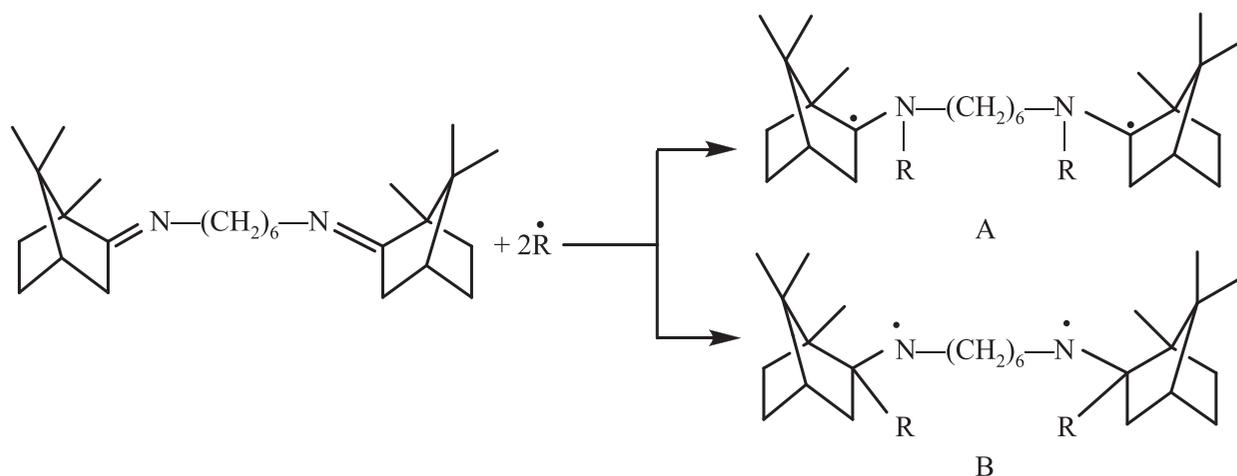
показатели по сравнению с адамантилсодержащим бисазометином ДАДИ. Это можно объяснить несколькими причинами. 2-Оксоадамантильный радикал в отличие от D,L-камфорной группы имеет более «жесткий» каркас, в результате чего не имеет возможности принимать другие конформации, что связано с наличием трех циклогексановых колец. Камфора имеет более подвижную конформационную структуру, подверженную фолдингу.

Относительная легкость конформационных превращений камфорного скелета [10] способствует равномерному распределению в матрице каучука. Наличие двух иминогрупп, разделенных алкиленовым мостиком, позволяет ожидать появления дополнительных сшивок, что объясняет увеличение ΔM и снижение степени набухания опытных образцов.

Как видно из свойств вулканизатов, синтезированные соединения играют роль стабилизаторов и антиоксидантов в условиях термоокислительного старения.

Механизм ингибирования азометиновыми соединениями термоокислительных процессов в полимерах можно рассматривать с точки зрения общепринятых теоретических представлений об ингибированном окислении как свободнорадикальном процессе. Роль антиоксидантов сводится к переводу активных пероксидных радикалов окисляющегося субстрата в малоактивные радикалы ингибитора [10].

По-видимому, предполагаемый механизм действия исследуемых бисазометиновых соединений в процессах термоокислительного старения резин заключается в протекании следующих радикальных реакций (на примере КД-6). Происходит присоединение свободных макрорадикалов R^\bullet , образующихся в процессе окисления и деструкции полимерной цепи, по двойной связи иминогруппы с образованием стерически затрудненных С-центрированных радикалов (А). При этом не исключается образование и малоактивного N-центрированного радикала (В), образующегося в результате присоединения макрорадикала R^\bullet к атому углерода иминной группы:



Наиболее вероятно образование С-центрированных радикалов (А), что может быть связано с меньшими стерическими затруднениями при присоединении макрорадикала $R\cdot$ по двойной связи к атому азота, чем к атому углерода. По-видимому, образовавшийся макрорадикал типа А будет обладать пониженной активностью вследствие стерических затруднений и малой вероятностью перегруппировки, что может привести к ингибированию радикальных процессов.

Введение N,N-(пропан-1,3-диил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]-гептан-2-имины) и N,N'-(гексан-1,6-диил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]-гептан-2-имины) способствует сохранению прочностных характеристик практически на исходном уровне в сравнении со стандартным ускорителем каптаксом.

Выводы

Синтезированы азометиновые соединения каркасного строения на основе 2-адамantanона, D,L-камфоры и аминов различного строения, являющиеся активными полифункциональными ингредиентами резиновых смесей. Показано, что полученные вещества являются ускорителями серной вулканизации эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3, а также термостабилизаторами. Установлено, что по комплексу вулканизационных и эксплуатационных свойств наиболее эффективными из синтезированных соединений является N,N'-(пропан-1,3-диил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]-гептан-2-имин). В его присутствии показатель скорости вулканизации возрастает на 6% по сравнению с широко применяемым в резиновой промышленности ускорителем 2-меркаптобензотиазолом (камптакс).

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания на 2017-2019 гг. (проект 4.7491.2017/БЧ) и РФФИ и Волгоградской области в рамках научного проекта № 18-43-343003, гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-1802.2020.3) на оборудовании, приобретенном по Программе стратегического развития ВолгГТУ на 2012-2016 гг.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кочетков Владимир Григорьевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>

Бурмистров Владимир Владимирович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8547-9166>

Дьяченко Владимир Сергеевич, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6209-7106>

Расказова Елена Владимировна, магистр, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1317-3168>

Новопольцева Оксана Михайловна, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>

Бутов Геннадий Михайлович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0839-4513>

Список литературы

- [1] Чичерина Г. В., Попов Ю. В., Корчагина Т. К., Ермакова Т. А. Синтез и реакции азометинов,

- содержащих м-феноксифенильную группу. II. Химические превращения п-арил-м-феноксифенилметаниминов и арилгидразонов м-феноксифенальдегида // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. 2004. № 5 (159). С. 718–722.
<https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000043714.74375.30>
- [Chicherina G. V., Popov Yu. V., Korchagina T. K., Ermakova T. A. Synthesis and reactions of azomethines containing a m-phenoxyphenyl group. II. Chemical transformations of N-aryl-m-phenoxyphenylmethanimines and arylhydrazones of m-phenoxybenzaldehyde // Russ. J. Org. Chem. 2004. V. 40. N 5. P. 685–689. <https://doi.org/10.1023/B:RUJO.0000043714.74375.30>].
- [2] Пат. РФ 2212399 (опубл 2003). N-адамантил-2-пропил-(3-м-феноксифенил)-пропилиденамин в качестве противостарителя вулканизации каучуков.
- [3] Ignatz-Hoover F., Maender O. W., Lohr R. Antidegradants impact thermal oxidative stability // Rubber World. 1998. V. 218. N 2. P. 38–40.
- [4] Barbera V., Musto S., Infortuna G., Cipolletti V., Citterio A., Sun S., Galimberti M. Serinol derivatives for the sustainable vulcanization of diene elastomers // Rubber Chem. Technol. 2018. V. 91. N 4. P. 701–718. <https://doi.org/10.5254/rct.18.81528>
- [5] Higgins C. L., Filip S. V., Afsar A., Hayes W. Increasing the antioxidant capability via the synergistic effect of coupling diphenylamine with sterically hindered phenol // Tetrahedron. 2019. V. 75. N 51. P. 130–159. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130759>
- [6] Siddiqui R., Saify Z. S., Akhter S., Saeed S. M. G., Haider S. Leghari Q. Synthesis, characterization and evaluation of antioxidant potential of 2,6-diphenylpiperidine-4-one compounds and their novel imine derivatives // Pakistan J. Pharm. Sci. 2018. V. 31. N 6. P. 2361–2365.
- [7] Jutea F. Masotti V., Bessiere J. M., Dherbomez M., Viano J. Antibacterial and antioxidant activities of artemisia annua essential oil // Fitoterapia. 2002. V. 73. N 6. P. 532–535.
- [8] Бутов Г. М., Понов О. А., Бурмистров В. В., Зубович Е. А. Синтез ди(адамантил-2-ил)содержащих мономеров для супрамолекулярных циклодекстриновых полимеров // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. 2015. Т. 159. № 4. С. 14–18.
- [9] Карманова О. В., Попова Л. В., Пойменова О. В., Гусев Ю. К. Создание активирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров // Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технологий. 2014. № 3. С. 126–129.
<https://doi.org/10.20914/2310-1202-2014-3-126-129>
- [10] Sokolova A. S., Yarovaya O. I., Shernyukov A. V., Gatilov Y. V., Salakhutdinov N. F., Razumova Y. V., Pokrovsky A. G., Zarubaev V. V., Tretiak T. S., Kiselev O. I. Discovery of a new class of antiviral compounds: camphor imine derivatives // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 105. P. 236–273.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.10.010>
-