

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИЛАТНОГО КАУЧУКА
С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ**

И. А. Туторский, З. Смелый, Б. А. Догадкин

Цель настоящей работы — изучение взаимодействия бутадиенстирольного каучука, содержащего в цепи карбоксильные группы, с ϵ -капролактамом и выяснение возможности получения привитых полимеров на основе этих материалов. Для решения этой задачи в карбоксилатный каучук СК-1 (бутадиенстирольный сополимер, содержащий 1% метакриловой кислоты) на вальцах вводили различные количества ϵ -капролактама. Смесь нагревали при различных температурах в электрическом прессе. Количество ϵ -капролактама, присоединенного к каучуку, определяли весовым методом после водной или спиртовой экстракции образцов в течение 30 час.

На рис. 1 показана зависимость количества свободного ϵ -капролактама, после 30-минутного нагревания, от температуры. Как видно, реакция присоединения ϵ -капролактама к каучуку начинает идти с заметной скоростью лишь при 200—220°.

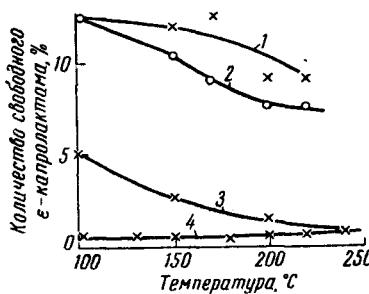


Рис. 1

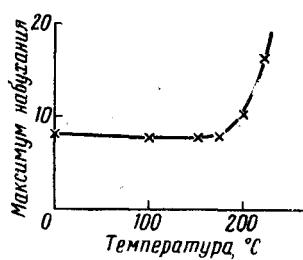


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества свободного ϵ -капролактама после 30-минутного нагревания от температуры:

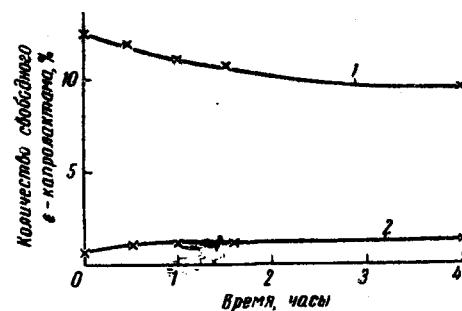
1 — концентрация ϵ -капролактама 14%, спиртовая экстракция; 2 — водная экстракция; 3 — концентрация ϵ -капролактама 5%; 4 — количество водорастворимых веществ при нагревании чистого каучука

Рис. 2. Зависимость максимума набухания при 20° от температуры прогрева смеси. Концентрация ϵ -капролактама 14%

Нагревание смеси приводит к изменению поведения каучука по отношению к действию растворителей. На рис. 2 представлены данные об изменении максимума набухания смеси в воде при 20° в зависимости от температуры нагревания смеси. Для образцов, нагревавшихся при 200°, наблюдается резкое увеличение максимума набухания, что соответствует значительному количеству присоединенного ϵ -капролактама при этой температуре. Смесь каучука с ϵ -капролактамом, прогретая при 220° в течение 30 мин., после

20-минутного вальцевания ограничено набухает в бензине, в то время как образцы чистого каучука, подвергавшиеся аналогичной обработке, полностью растворяются. Эти данные свидетельствуют о резком изменении полярности продукта вследствие образования боковых цепей поламида в молекулярных цепях каучука.

Рис. 3. 1 — кинетика расхода ε-капролактама при 200°; 2 — количество водорастворимых веществ при нагревании чистого каучука



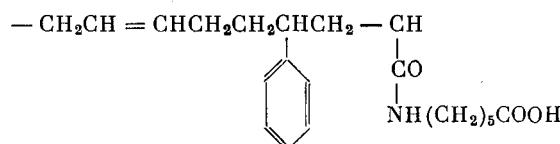
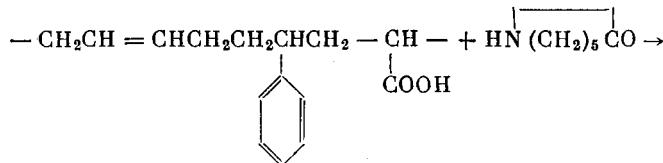
На рис. 3 представлены данные о кинетике расхода ε-капролактама при 200°. Для извлечения поликаапролактама, не связанного с каучуком (гомополимера), проводили экстракцию различных образцов муравьиной кислотой после водной экстракции. В экстрагированном образце определяли общий азот. Результаты представлены в таблице.

Таблица

Анализ продуктов взаимодействия ε-капролактама с каучуком

Введено ε-капролактама, %	Экстрагируемые вещества, %		Капролактам, связанный с каучуком, %	Связанный азот, %	
	водой	муравьиной кислотой		по Кельдялю (без диклов)	общий
11,03	4,81	0,66	5,56	0,16	1,09
11,03	5,66	1,98	3,39	—	—

Полученные данные позволяют считать, что карбоксильные группы, входящие в состав молекулы каучука, взаимодействуют с ε-капролактамом по схеме:



Эта схема не предусматривает промежуточных стадий, которые, по-видимому, включают реакцию раскрытия кольца капролактама.

Реакция протекает при высокой температуре (220°), что совпадает с температурой полимеризации ε-капролактама под катализитическим действием кислот или щелочей. В этих температурных условиях каучук подвергается сильной деструкции. Для уменьшения последней необходимо снизить температуру реакции путем изыскания соответствующих катализаторов.

Привитый полимер ϵ -капролактама и полиметакриловой кислоты получен Валентайном [1]. Догадкин, Кулезнев и Тарасова [2] показали, что применение kleевых прослоек из привитого полимера натурального и бутадиенстирольного каучука обеспечивает высокую прочность связи дублированных резин из этих каучуков. Согласно представлениям Воюцкого о механизме адгезии полимеров, последняя осуществляется за счет диффузионного проникновения свободных концов макромолекул из одного слоя в другой, что приводит к эффекту физического запутывания молекулярных цепей и возникновению прочной связи между слоями. На основании этого можно предполагать, что продукт взаимодействия ϵ -капролактама с каучуком будет обладать высокой адгезией к каучуку и полиамиду.

Выводы

- Нагревание карбоксилатного бутадиенстирольного каучука, содержащего 1% метакриловой кислоты, в прессе с ϵ -капролактамом приводит к присоединению последнего к каучуку.
- Продукты взаимодействия каучука с ϵ -капролактамом ограниченно набухают в бензине и воде, что указывает на изменение полярности исходного каучука.

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

Поступила в редакцию
18 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

- L. Valentine, Fibres, 16, 12, 1955.
- Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, З. Н. Тарасова, Колloidн. ж., 20, 43, 1958.

THE INTERACTION OF CARBOXYLATED RUBBER WITH ϵ -CAPROLACTAM

I. A. Tutorskii, Z. Smelyi, B. A. Dogadkin

Summary

On heating in a press at 200—220° a mixture of butadienestyrene rubber containing 1% methacrylic acid with ϵ -caprolactam the latter is found to add to the rubber. The product swells to a limited extent in benzine and swells in water, indicating an increase in polarity of the rubber as a result of the reaction.