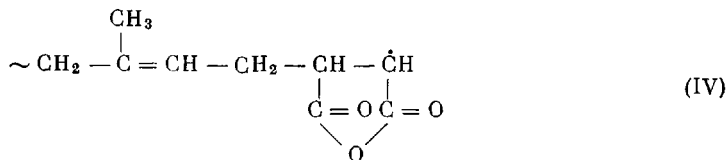
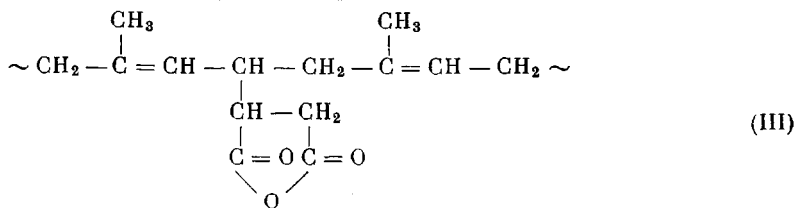
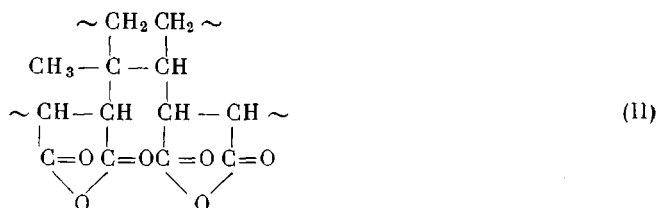
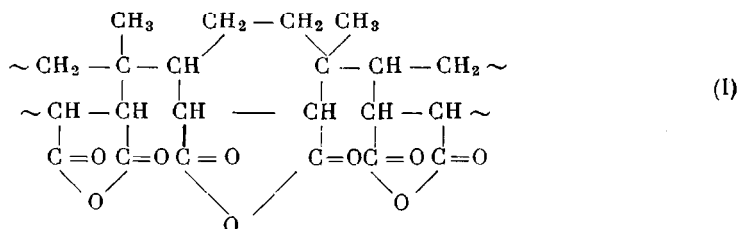


МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СКС-30

*Н. К. Барамбойл, Б. В. Саутин*

Одним из основных направлений механохимии в настоящее время является механохимический синтез новых полимерных продуктов, в частности, путем проведения механокрекинга в присутствии различных мономеров [1]. Полимеризация последних инициируется свободными макрорадикалами полимеров, образующимися в процессе механокрекинга. Среди мономеров особое самостоятельное значение имеют так называемые «сомономеры», т. е. вещества, не полимеризующиеся сами по себе, но способные к сополимеризации [2], как, например, кислород, малеиновый ангидрид и т. д.

Малеиновый ангидрид (МА) как «сомономер» при механокрекинге был объектом довольно тщательного исследования [3]. Когда впервые было установлено, что при вальцевании на холоду и даже при простом многократном сжатии в прессе МА присоединяется к натуральному каучуку (НК) и весьма существенно изменяет его свойства, то, основываясь, в частности, на широко известных разновидностях реакций МА с непредельными углеводородами, были предложены следующие схемы строения продуктов механосинтеза [4]:



Присоединение по схемам (I) и (II) естественно может быть как внутри-, так и межмолекулярным [4]. Первые три схемы исходят из возможности механической активации цепочек и только (IV) — из механокрекинга. Кроме того, был предложен еще ряд частных схем, однако приведенные можно считать типичными.

Для того чтобы облегчить сравнительную оценку правдоподобности приведенных схем, уместно кратко перечислить некоторые особенности [3] взаимодействия МА с НК.

1. Компоненты реагируют как при вальцевании, так и при нагревании выше  $150^{\circ}$ .

2. Реакция идет как в атмосфере  $N_2$ , так и на воздухе.

3. При вальцевании взаимодействие прекращается при температуре выше  $40^{\circ}$  и вновь начинается при  $160^{\circ}$  и выше.

4. Присутствующие акцепторы свободных радикалов резко затормаживают или даже исключают взаимодействие.

6. Ненасыщенность НК в результате взаимодействия с МА практически не изменяется.

Из перечисленных особенностей следует, что, вероятнее всего, МА реагирует со свободными макрорадикалами полимера, образующимися при термическом воздействии или механокрекинге (схема (IV)) и подобные вторичные радикалы могут в результате дальнейших превращений образовывать своеобразные «блок»- и «графт»- или трехмерные структуры, содержащие единичные жесткие циклические звенья МА. Наличие в структуре продуктов взаимодействия МА с НК циклических ангидридных звеньев послужило основанием для наименования их «ангидридным каучуком» [3]. Несколько позже, отдавая должное тому обстоятельству, что эти продукты предположительно отличаются от привитых сополимеров наличием не многозвенных боковых ответвлений, а единичных циклических звеньев, тем не менее весьма резко изменяющих физико-механические свойства исходного НК, они были названы [4] продуктами «мутации» каучука, а сам процесс «мутацией» в отличие от «прививки».

Все это, однако, не дает оснований для окончательного отказа от схем (I), (II) и (III), так как направление взаимодействия МА может быть различным для НК и обычных синтетических каучуков, не имеющих столь четкого чередования 1,4-звеньев диенов, лежащего в основе этих схем. К сожалению, о взаимодействии СК с малеиновым ангидридом сведения весьма ограничены. Поскольку продукты взаимодействия каучуков с МА обладают рядом весьма ценных свойств, а выяснение механизма взаимодействия представляет несомненный теоретический интерес, нами было поставлено систематическое исследование процесса механохимического взаимодействия МА с различными отечественными СК и каучукоподобными полимерами. В данном сообщении излагаются результаты исследования механокрекинга СКС-30 и полиизобутилена в присутствии МА.

Для проведения механосинтеза навески каучука СКС-30 или полиизобутилена весом 100 г вальцевали в воздушной среде с 1,3 и 5% МА на охлаждаемых водой туго поджатых валках в течение 2, 10 и 30 мин. Мы не очищали исходные продукты от ингибиторов и не применяли защитной атмосферы при вальцевании из расчета на то, что при таком жестком режиме вальцевания количество образующихся свободных макрорадикалов значительно превышает их затрату на взаимодействие с ингибиторами и кислородом и, следовательно, значительная часть их будет реагировать с МА. Полученные в подобных условиях результаты будут иметь большее прикладное значение. Это обстоятельство ранее было экспериментально установлено на ряде примеров механосинтеза [5]. Параллельно (для сравнения) в аналогичных условиях вальцевали исходные полимеры без малеинового ангидрида.

Первые же полученные результаты показали резкое отличие характера механохимического взаимодействия СКС-30 с МА в отличие от НК. Так,

при вальцевании НК с МА уже в первые минуты вальцевания резко возрастает жесткость смеси и она рассыпается. При вальцевании же СКС-30, наоборот, уже в начале значительно повышается пластичность, причем в соответствии с количеством введенного МА, как это следует из табл. 1.

Из полученных при вальцевании продуктов изготовлены стандартные подошвенные вулканизаты на ламповой саже, свойства которых приведены в табл. 2.

Из этой таблицы видно значительное увеличение прочности вулканизатов по мере механохимического связывания МА каучуком

Таблица 1  
Изменение пластичности по Карреру СКС-30 при вальцевании с МА

Содержание МА в смеси, %	Время вальцевания, мин.		
	2	10	30
0	0,25	0,30	0,64
1	0,30	0,38	0,69
3	0,33	0,43	0,70
5	0,34	0,45	0,70

СКС-30. Вероятно, в этом случае, наряду с обычной пространственной сеткой, образуется дополнительная за счет малеинового ангидрида и ZnO, содержащейся в стандартной смеси. Эта сетка более подвижных связей, в дополнение к образующейся за счет S и термоструктурирования при вулканизации, может привести к улучшению перераспределения напряжений в сетке при растяжении и повысить сопротивление разрыву.

Для доказательства факта присоединения МА к СКС-30 при вальцевании было проведено структурирование смесей этиленгликолем и ZnO.

При этом мы исходили из возможности раскрытия в присутствии влаги ангидридного кольца присоединившегося к цепочкам СКС-30 ангидрида с образованием карбоксильных групп, т. е. продукта, сходного с карбоксилатными каучуками. В то же время известно, что карбоксилсодержащие каучуки [6] структурируются окислами двухвалентных металлов, двухатомными спиртами, диаминами и т. д. Для структурирования в смеси, вальцованные с различным количеством МА и без него, вводили на вальцах 5% гликоля или ZnO и подвергали нагреванию в прессах при 180° и давлении 100 кг/см<sup>2</sup> в течение 60 мин.

Таблица 2

Свойства стандартных вулканизатов на СКС-30 с различным содержанием МА

Показатели свойств	Содержание МА, %											
	0			1			3			5		
	Время обработки на вальцах, мин.											
	2	10	30	2	10	30	2	10	30	2	10	30
Сопротивление разрыву, кг/см <sup>2</sup>	78,9	79,0	79,3	81,0	87,0	88,5	86,0	95,0	99,0	97,0	100,0	102,0
Удлинение при разрыве, %	650	600	470	520	480	480	600	500	500	500	370	350
Остаточное удлинение, %	10	9	8	12	10	10	16	14	13	9	7	6

Прочность стандартных серных вулканизатов смесей, структурированных ZnO и этиленгликолем, а также кривые кинетики набухания в бензоле структурированных смесей и термовулканизатов приведены на рис. 1, 2, а и б. Из этих рисунков следует, что действительно происходит струк-

турирование продуктов механохимического взаимодействия СКС-30 и МА такими компонентами, как этиленгликоль и ZnO, причем сетка образуется тем более плотная, чем больше введено МА. Это является несомненным подтверждением факта химического связывания МА в процессе вальцевания с СКС-30. Исходя из условий связывания и структуры СКС-30, вероятнее предположить это связывание по схеме (IV), однако для дополнительного подтверждения этого обстоятельства была проведена механохимическая обработка смеси предельного эластичного полимера полиизобутилена в присутствии МА. В этом случае присоединение по двойным связям было исключено и оставалась единственно возможной схема (IV). И действительно, после вальцевания полиизобутилена с 10% МА в течение 30 мин., последующего введения 5% этиленгликоля или 5% гексаметилендиамина и термоструктурирования при 180° и давления 100 кг/см<sup>2</sup>, образцы без МА полностью растворялись в бензине, а с МА — только ограниченно набухали тем меньше, чем больше была продолжительность вальцевания. Это однозначно подтверждает правдоподобность схемы (IV), но, однако, не дает основания для исключения прочих из вышеприведенных схем, которые, по всей вероятности, могут быть реализованы только для определенных геометрических изомеров полидиенов.

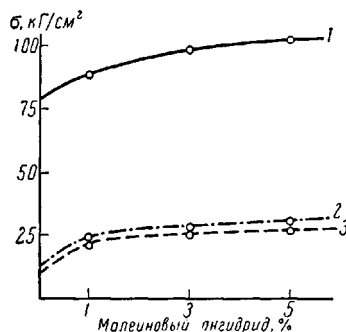


Рис. 1. Изменение прочности вулканизатов на основе продуктов механохимической модификации СКС-30 с различным количеством введенного МА, вулканизованных:  
1 — S; 2 — гликолем; 3 — ZnO

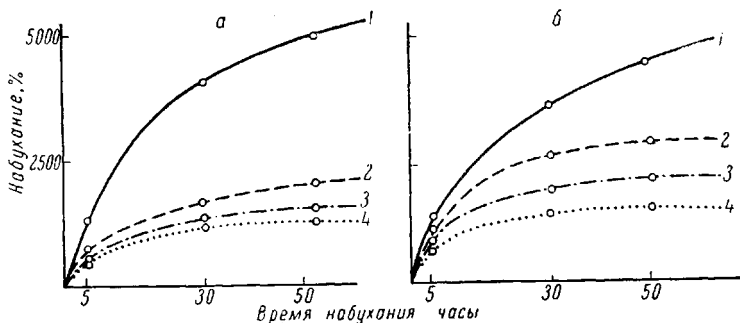


Рис. 2. Кинетика набухания в бензоле продуктов механохимической модификации СКС-30, структурированных: а — этиленгликолем, б — окисью цинка  
1 — 0%; 2 — 1%; 3 — 3%; 4 — 5% МА

### Выводы

1. Исследован механохимический процесс связывания малеинового ангидрида СКС-30 и полиизобутиленом при вальцевании.
2. Показано, что это связывание осуществляется свободными макро-радикалами полимеров, образующимися при механокрекинге.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
24 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Angier, E. D. Farlie, W. F. Watson, Trans. and Proceed. Inst. Rubber. Ind., 34, 8, 1958.

2. M. Pike, W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **9**, 229, 1952.
3. J. Le Bras, P. Compagnon, A. Delalande, *Revue générale du caoutchouc*, **33**, 148, 1956.
4. J. Le Bras, *Kautschuk und Gummi*, **10**, 194, 1957.
5. D. J. Angier, W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, **20**, 235, 1956.
6. H. P. Brown, *Rubber Chem. Techn.*, **30**, 1347, 1957.

---

## MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF SKS-30

*N. K. Baramboim, B. V. Sautin*

### S u m m a r y

The mechanochemical bonding of maleic anhydride by SKS-30 and polyisobutylene during mastication has been investigated. It has been shown that the binding is due to the free macroradicals of the polymers formed in the mechanocracking process.