

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

*Том IV*

*№ 1*

*1962*

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ АКРИЛОВОГО  
КАУЧУКА**

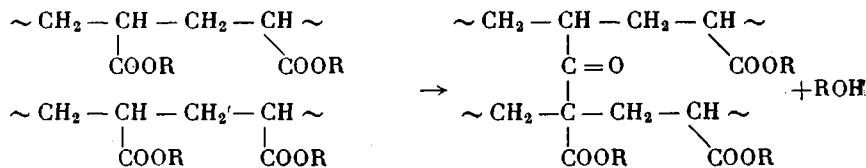
*Д. Ш. Короткина, Р. П. Рискина*

Акриловые сополимеры ввиду отсутствия двойных связей не могут вулканизоваться обычными методами. Введение в полиакрилаты активных функциональных атомов и групп — Cl, CN и т. д. позволяет осуществлять вулканизацию такими соединениями, как перекиси, амины и т. п. [1—3]. Для вулканизации сополимера бутилакрилата с акрилонитрилом лучшие результаты были получены при применении вулканизующей системы из полиаминов и серы [4]. В литературе имеется мало данных о механизме вулканизации акриловых полимеров.

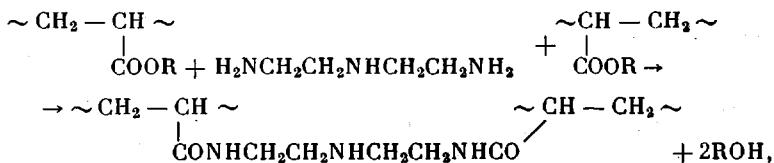
Ранее было показано [5], что при вулканизации сополимера бутилакрилата с акрилонитрилом полиаминами и серой последние входят в состав вулканизационной сетки. Было также установлено, что акриловый полимер в присутствии одной только серы не вулканизуется. Вулканизация может осуществляться одними полиаминами, причем добавка серы сильно ускоряет процесс. Эти данные были подтверждены опытами вулканизации каучука в растворах. Вулканизацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота при 150° (табл. 1).

В сополимере бутилакрилата с акрилонитрилом имеются две функциональные группы: сложноэфирная и нитрильная, а также подвижные атомы водорода при третичных углеродах в  $\alpha$ -положении к этим группам.

По данным Семеджен и Вакелин [6], при вулканизации акриловых полимеров щелочными реагентами происходит конденсация типа реакции Кляйзена с участием сложноэфирной группы одной молекулы и водорода при третичном углеродном атоме другой молекулы с выделением соответствующего спирта



Стедри и Абер [7] вулканизовали полиаминами насыщенный фторполимер Поли-*FBA* — продукт полимеризации 1,1-дигидроперфторбутилакрилата. ИК-спектроскопией и другими методами было показано, что при вулканизации выделяется 1,1-дигидроперфторбутиловый спирт, а в полимере образуются амидные группы; по аналогии для акрилового полимера можно было ожидать протекания реакции по следующей схеме:



т. е. при взаимодействии сложноэфирных групп с полиаминами, а также при вулканизации, протекающей по механизму реакции Кляйзена, должен выделяться бутиловый спирт.

Для выяснения возможности протекания такого рода реакций проводили работу с полимером, синтезированным из акрилонитрила и этилакрилата, содержащего в сложноэфирной группе радиоактивный изотоп углерода С<sup>14</sup>. Пленки радиоактивного сополимера, полученные из бензольного раствора в присутствии полиаминов и серы, нагревали 4 часа при 150°. Активность пленок до и после нагревания сравнивали между собой. Полученные данные помещены в табл. 2.

Таблица 1  
Вулканизация сополимера бутилакрилата и акрилонитрила в растворе

Концентрация, вес. %:			Время образования геля, часы
каучук	поли-аминов	серы	
6	—	2	Гель не образуется
6	0,3	—	25–30
6	0,12	0,03	2

в среднем не превышающие  $\pm 2,7\%$ , находятся в пределах вероятных отклонений результатов, вызванных случайными погрешностями. Следует, однако, отметить, что полученные пленки обладали свойствами вулканизата, т. е. не растворялись в ацетоне, бензоле и других растворителях,

Как показывают приведенные данные, в этих условиях активность пленок не меняется и, следовательно, выделения спирта не происходит<sup>1</sup>.

Обработка полученных результатов статистическим методом [8] показывает, что небольшие изменения активности пленок, после нагревания

Изменение активности сополимера при нагревании при 150° в течение 4 часов<sup>1</sup>

Состав пленки	До нагревания						После нагревания						
	n	$\frac{\text{измерений}}{\bar{X}_0}$	в % от $\bar{X}_0$			n	$\frac{\text{измерений}}{\bar{X}}$	в % от $\bar{X}_0$			$\bar{X}_1$	$s_x^-$	$\pm \epsilon_a$
			$\bar{X}_1$	$s_x^-$	$\pm \epsilon_a$			$\bar{X}_2$	$s_x^-$	$\pm \epsilon_a$			
Сополимер (100%)	6	1664	100	0,48	1,2	6	1647	99,0	1,08	2,8			
	3	1676	100	0,48	2,0	4	1719	102,5	0,83	2,6			
Сополимер (100%) + + полиамины (10%)	4	1544	100	0,38	1,2	3	1576	102,0	0,64	2,8			
	3	1525	100	0,39	1,7	4	1576	103,3	1,18	3,7			
Сополимер (100%) + + полиамины (10%) + + сера (2,5%)	6	1623	100	0,49	1,2	4	1628	100	0,67	2,1			
	4	1527	100	0,65	2,1	4	1575	103,3	0,59	1,8			

<sup>1</sup> n — число измерений;  $\bar{X}$  — среднее арифметическое измерений;  $s_x^-$  — средняя квадратичная ошибка среднего значения;  $\epsilon_a$  — точность приближенного равенства  $\bar{X} \approx a$ , где  $a$  — истинное значение определяемой величины.

применимых для акрилового каучука. Это указывает на то, что вулканизация сополимера в присутствии одних полиаминов, а также полиаминов и серы происходит не за счет образования амидных связей или конденсации по типу реакции Кляйзена, а по другому механизму.

Известно, что полибутилакрилат в обычных условиях не вулканируется полиамиинами. При введении в состав сополимера небольших количеств акрилонитрила (5%) появляется способность вулканизоваться

<sup>1</sup> ИК-спектроскопией также было установлено отсутствие амидных связей в продуктах взаимодействия (нагревание при 150° 10 час.) бутилового эфира изомасляной кислоты с полиамиинами.

с образованием регулярной вулканизационной сетки. С увеличением содержания акрилонитрила в сополимере число поперечных связей возрастает (табл. 3).

Таблица 3

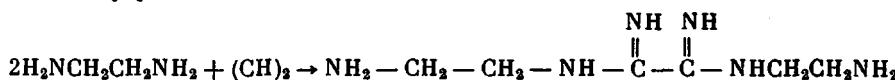
## Зависимость числа узлов в вулканизате от состава сополимера

Содержание акрилонитрила в сополимере, %	Продолжительность вулканизации, мин.	Число узлов в 1 г вулканизата	Содержание акрилонитрила в сополимере, %	Продолжительность вулканизации, мин.	Число узлов в 1 г вулканизата
0	100	Не вулканизуется <sup>1</sup>	12	40	$0,65 \cdot 10^{19}$
2	40	Нет регулярной сетки	20	40	$1,20 \cdot 10^{19}$
5	40	$0,05 \cdot 10^{19}$	30	40	$2,98 \cdot 10^{19}$

<sup>1</sup> При нагревании в течение 10 суток при 200° число узлов  $2,66 \cdot 10^{19}$ .

Приведенные данные подтверждают отсутствие взаимодействия между сложноэфирной группой полимера и полиаминами.

Из литературных данных известно, что при реакции полиаминов с дицианом или с сицильной кислотой образуются продукты присоединения по схеме [9]:



На основании полученных нами данных можно предполагать, что вулканизация сополимера одними полиаминами также протекает по выше приведенной схеме, причем, как показали специальные опыты, без участия свободных радикалов. Так, при нагревании растворов каучука в атмосфере NO, являющегося активным акцептором свободных радикалов, не происходит существенного изменения вязкости по сравнению с опытами, проведенными в аналогичных условиях в атмосфере азота (табл. 4).

Таблица 4

## Относительная вязкость растворов каучука в азоте и окиси азота

Газ	Относительная вязкость растворов каучука					
	без нагревания	5,5 час., 70°	•10,5 час., 70°	14,5 час., 70°	2 часа, 150°	6 час., 150°
Азот	1	0,80	0,95	0,94	1,18	1,16
Окись азота	1	0,74	0,87	0,92	1,42	1,45

Это подтверждает высказанные ранее предположения о молекулярном характере взаимодействия между нитрильными группами и полиаминами. При вулканизации сополимера под влиянием серы и полиаминов, наряду с описанной выше реакцией, имеет место и радикальный процесс.

Из работ Долгоплоска с сотр. [10—13] известно, что при взаимодействии серы и полиаминов образуются свободные радикалы HS<sup>·</sup> и HS<sub>2</sub><sup>·</sup>, которые вызывают вулканизацию непредельных каучуков. Для выяснения, участвуют ли эти радикалы в вулканизации предельного акрилового полимера, была проведена вулканизация раствора сополимера в этилбензоле с двусернистым водородом при 150°.

В ампулах, содержащих 5%-ный раствор сополимера, наблюдалось выделение сероводорода и серы; гелеобразования при этом не происходило. При добавке в испытуемый раствор 2% полиаминов и 0,5% серы через 3 часа происходило образование геля. Эти опыты показали, что акриловый каучук не вулканизуется под влиянием радикалов  $\text{HS}^+$  или  $\text{HS}_2^+$ .

При нагревании 6%-ного раствора акрилового сополимера в присутствии полиаминов и серы гелеобразование наблюдается только в атмосфере азота. В присутствии  $\text{NO}$  образования геля не происходит. Это указывает на наличие радикальных процессов при вулканизации акрилового сополимера полиаминами в присутствии серы (табл. 5).

Таблица 5  
Относительная вязкость растворов каучука в азоте и окиси азота

Газ	Относительная вязкость растворов каучука					Примечание
	без нагревания	1 час, 70°	2 часа, 70°	3 часа, 70°	3 часа, 70° 5 час., 150°	
Азот	1	1,19	1,27	1,44	Гель	Запах $\text{H}_2\text{S}$
Окись азота	1	1,13	1,13	1,23	4,60	Запах $\text{H}_2\text{S}$ отсутствует

При взаимодействии полиаминов с серой возникают два типа свободных радикалов



Долгоплоском с сотрудниками было установлено, что радикалы с активным центром у атома азота способны отрывать водород от различных соединений [14]. В данном случае, по-видимому, полиаминные радикалы легко отрывают атомы водорода, стоящие у третичного углерода, находящегося в  $\alpha$ -положении к сложноэфирной или нитрильной группам, что связано с большим электроотрицательным эффектом этих групп. Радикалы  $\text{HS}^+$  легко присоединяются к активным местам цепи, причем возникают сульфидные и полисульфидные связи.

Таблица 6  
Содержание общей и связанный серы в вулканизате в зависимости от состава сополимера (% от исходной серы)

Продолжительность вулканизации, мин.	Содержание нитрила акриловой кислоты в сополимере, %							$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{связ}}$			
	0		5		12		20	30	100			
	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{связ}}$	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{связ}}$	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{связ}}$	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{связ}}$	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{связ}}$		
30	26,9	15,5	32,7	22,3	—	20,2	29,3	24,5	32,1	—	24,4	6,4
60	30,1	16,2	27,1	20,6	40,2	—	—	19,5	33,2	23,9	26,2	6,2
180	32,7	16,9	27,0	22,1	32,8	19,6	26,2	16,2	32,0	20,9	25,2	4,8

В табл. 6 приведены данные о содержании общей и связанный серы<sup>1</sup> в вулканизатах с различным содержанием нитрильных групп. Время вулканизации 30, 60, 180 мин., температура вулканизации 150°. Из данных табл. 6 видно, что содержание нитрильных групп (0—30%) существенно не влияет на количество общей и связанный серы в вулканизате. Однако,

<sup>1</sup> Определение производили с помощью радиоактивного изотопа серы  $\text{S}^{35}$  [5]; приводимые в таблицах данные являются средним арифметическим двух параллельных опытов.

несмотря на то, что содержание связанной серы в полибутилакрилате такое же как и в сополимере, регулярной вулканизационной сетки не образуется и «вулканизат» растворяется в обычных растворителях.

В полиакрилонитриле содержание связанной серы значительно ниже, чем в полибутилакрилате, что связано, по-видимому, с преимущественным протеканием реакции присоединения полиаминов к нитрильным группам, которые имеются в большом избытке. Аналогично протекает реакция и с полиметакрилонитрилом (табл. 7).

Таблица 7  
Содержание общей и связанной серы в полибутилметакрилате, полиметакрилонитриле и полизобутилене (% от исходной серы)

Продолжительность вулканизации, мин.	Полибутилметакрилат		Полиметакрилонитрил		Полизобутилен	
	S <sub>общ</sub>	S <sub>связ</sub>	S <sub>общ</sub>	S <sub>связ</sub>	S <sub>общ</sub>	S <sub>связ</sub>
30	91,7	23,3	—	—	—	—
30	67,9	21,7	—	—	—	—
120	—	—	36,8	8,6	24,6	5,5

Радикалы, образующиеся из полиаминов, способны отрывать атомы водорода, стоящие не только в  $\alpha$ -положении к сложноэфирным или нитрильным группам. В вулканизате полибутилметакрилата, в котором атом водорода замещен метильной группой, количество связанной серы примерно такое же, как и в случае полибутилакрилата (табл. 6 и 7). Легкий отрыв атомов водорода от метильной группы может быть связан с большой протонизацией водородов под влиянием сложноэфирной или нитрильной группы.

Проведенные нами опыты вулканизации полизобутилена (табл. 7) показали, что содержание связанной серы составляет только 5% и в отличие от полибутилметакрилата не образуется устойчивая вулканизационная структура. Такое поведение полизобутилена может быть связано с отсутствием в нем электроотрицательных групп, что затрудняет отрыв водородов от полимерной цепи.

### Выводы

1. Показано, что вулканизация сополимера бутилакрилата и акрилонитрила полиаминами происходит вследствие присоединения полиаминов к нитрильным группам.

2. Установлено, что в присутствии серы, наряду с присоединением полиаминов к нитрильным группам, протекает сложный радикальный процесс с участием радикалов  $HS'$ , приводящий к образованию сульфидных и полисульфидных связей.

3. Найдено, что при вулканизации акрилового сополимера полиаминами и серой не происходит конденсация по типу реакции Клейзена, а также не возникают амидные связи.

Научно-исследовательский институт  
синтетического каучука

Поступила в редакцию  
14 I 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Müller, K. A. Clark, Industr. and Engng Chem., 48, 982, 1956.
2. W. C. Mast, T. Y. Dietz, K. L. Dean, C. H. Fischer, India Rub. World, 116, 355, 1947.
3. W. C. Mast, C. E. Rehberg, T. S. Dietz, C. H. Fischer, Industr. and Engng Chem., 36, 1022, 1944.

4. I. E. Hansen, W. E. Palm, *Rubber Age*, **75**, 677, 1954.
5. Д. Ш. Короткина, Р. П. Рискина, Высокомолек. соед., **3**, 1833, 1961.
6. S. T. Semegren, I. H. Wakelin, *Rubber Age*, **71**, 57, 1952.
7. P. Y. Stedry, Y. F. Aberg, *J. Polymer Sci.*, **15**, 558, 1955.
8. Н. П. Камарь, Ж. аналит. химии, **7**, 325, 1952.
9. Н. М. Woodburn, J. R. Fisher, *J. Organ. Chem.*, **22**, 835, 1957.
10. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 1152.
11. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, Ж. общ. химии, **26**, 2476, 1956.
12. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, Ж. общ. химии, **28**, 1632, 1958.
13. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, Ж. общ. химии, **28**, 3269, 1958.
14. Б. Л. Ерусалимский, Б. А. Долгоплоск, А. П. Кавуненко, Ж. общ. химии, **27**, 267, 1957.

### **MECHANISM OF THE VULCANIZATION OF ACRYLIC RUBBER**

*D. Sh. Korotkina, R. P. Riskina*

#### **S u m m a r y**

The vulcanization mechanism of butylacrylate — acrylonitrile copolymers has been investigated. It has been shown that in the presence of sulfur, besides addition of polyamines to the nitrile groups a complex radical process takes place, leading to the formation of sulfide and polysulfide bonds.