

УДК 66.095.26+678.743+678.746

**ОБ «ОНИЕВОЙ» ИНТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
БУТАДИЕН-ВИНИЛПИРИДИНОВОГО КАУЧУКА С НЕКОТОРЫМИ  
ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ\***

*И. Л. Шмурак, Р. В. Узина, А. А. Берлин*

В последнее время установлена возможность модификации свойств высокополимеров путем «ониевой» интерполимеризации. Применение этого принципа в случае поливинилхлорида и каучука, содержащего звенья с пиридиновыми группами, привело к повышению прочностных характеристик материала [1].

В связи с этим представлялась интересной возможность модификации свойств каучуков, содержащих звенья с пиридиновыми группировками. Нами исследовался бутадиен-метилвинилпирдииновый каучук СКМВП-15, являющийся сополимером 85 вес. ч. бутадиена и 15 вес. ч. 2-метил-5-винилпирдилина и содержащим 12,3% звеньев с пиридиновыми группами. Было изучено взаимодействие указанного сополимера с хлорсульфополиэтиленом (ХСПЭ), поливинилхлоридом (ПВХ) и полихлоропреном (ПХП). Характеристика хлорсодержащих полимеров дана в табл. 1.

Определяли на ротационном вискозиметре ВР-2 (ГОСТ 10722-64) вязкость при 130° бинарных смесей, полученных на вальцах, и каждого из изучаемых полимеров, взятого в отдельности. ПВХ брали в виде смеси с бутадиен-стирольным каучуком, не содержащим функциональных групп. Полученные результаты представлены на рис. 1, а и б.

Для пар СКМВП-15 — ХСПЭ и СКМВП-15 — ПВХ уже через 5—6 мин. вязкость начинает возрастать, что указывает на наличие структурирования, причем в случае ПВХ вязкость достигает меньших значений. При нагревании смеси СКМВП-15 с ПХП, а также полимеров, взятых отдельно, увеличения вязкости и, следовательно, структурирования не происходит.

Для системы СКМВП-15 — ХСПЭ прогрев при 138° приводит к потере способности растворяться в бензоле, в то время как исходные и прогре-

Таблица 1  
Характеристика хлорсодержащих полимеров

Полимер	Содержание, %		[η] (растворитель)	Средний мол. вес
	Cl	S		
ХСПЭ	42,2	2,17	0,20 (бензол)	—
ПВХ	56,0	—	1,14 (циклогекса- нол)	81000
ПХП	38,0	—	0,47 (бензол)	65000

\* Работа доложена на XV конференции по высокомолекулярным соединениям, посвященной получению химически новых полимерных веществ, состоявшейся 25—28 января 1965 г.

тые в тех же условиях СКМВП-15 и ХСПЭ полностью растворяются. Анализ продукта взаимодействия показывает, что в его нерастворимой части, составляющей 87,8%, содержится такое же количество групп  $\text{SO}_2\text{Cl}$ , как в исходном ХСПЭ (6,76 и 6,75% соответственно в пересчете на ХСПЭ). В то же время в растворимой части продукта, как и в прогретом ХСПЭ, этих групп гораздо меньше (3,40 и 3,45% соответственно в пересчете на ХСПЭ).

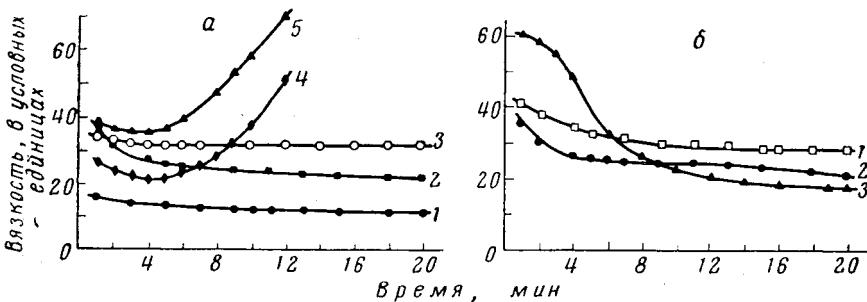


Рис. 1. Кинетика изменения вязкости при 130°: а — ХСПЭ (1), СКМВП-15 (2), их смеси (5), а также смесей ПВХ с СКМВП-15 (4) и бутадиен-стирольным каучуком, не содержащим функциональных групп (3); б — СКМВП-15 (2), ПХП (3) и их смеси (1)

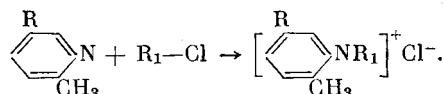
По литературным [2] и нашим данным, убыль содержания группы  $\text{SO}_2\text{Cl}$  при прогреве ХСПЭ можно объяснить их распадом с выделением  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ . Указанный распад, вероятно, обусловлен тем, что группы  $\text{SO}_2\text{Cl}$  не были связаны с какими-либо другими функциональными группами.

Таблица 2

Электросопротивление полимеров  
и бинарных систем\*

Наименование полимера	Удельное объемное электросопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$	
	полимер	смесь полимера с ХСПЭ
ХСПЭ	$3,3 \cdot 10^{12}$	—
СКС-30А	$1,9 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{12}$
СКМВП-15	$1,5 \cdot 10^{13}$	$9,0 \cdot 10^{10}$

\* Измерения производили в ЦНИИ МПС на и бензотрихлориде, которые, как известно, взаимодействуют по «ониевому» механизму [3]:



Указанные пики поглощения, по литературным данным, соответствуют иону пиридиния [4]. На наличие взаимодействия (появление ионов в системе) указывают также данные измерения электросопротивления продукта взаимодействия СКМВП-15 с ХСПЭ (табл. 2).

Электросопротивление этого продукта оказалось примерно на 2 порядка ниже, чем у исходных полимеров. В то же время электросопротивление прогретой в тех же условиях смеси бутадиен-стирольного каучука СКС-30А с ХСПЭ находится на том же уровне, что и для исходных полимеров.

В то же время сохранение содержания групп  $\text{SO}_2\text{Cl}$  в нерастворимой части продукта взаимодействия на уровне исходного ХСПЭ указывает на то, что они оказываются связанными, очевидно, пиридиновыми кольцами.

На характер образующихся связей указывает наличие в ИК-спектре продукта взаимодействия СКМВП-15 и ХСПЭ пиков поглощения при частотах, близких к 1488 и  $1643 \text{ cm}^{-1}$ . Такие же пики были обнаружены в спектре продукта реакции пириди-

известно, взаимодействуют по «ониевому» механизму [3]:

Рассмотренная реакция интерполимеризации по «ониевому» механизму может быть использована для повышения прочности сцепления корда с резиной в шинах [5]. Корд обрабатывали адгезивом, содержащим сополимер бутадиена с метилвинилпиридином, а в обкладочную резину вводили ХСПЭ. Это привело к существенному увеличению прочности связи между резино-кордными элементами шин (рис. 2).

### Обсуждение результатов

Изучение взаимодействия полимера, содержащего звенья с пиридиновыми группировками, и хлорсодержащего полимера, например ХСПЭ, указывает на возможность интерполимеризации между ними по так называемому «ониевому» механизму. Такой характер взаимодействия подтверждают данные ИК-спектроскопии и измерения электропроводности.

Однако изменение вязкости различных бинарных систем в процессе взаимодействия СКМВП-15 с хлорсодержащими полимерами (рис. 1, а и б) свидетельствует о неодинаковой активности последних. Разное поведение хлорсодержащих полимеров связано с природой их реакционноспособных группировок. Известно [6], что сульфонилхлоридные группы ХСПЭ легче всего взаимодействуют с аминами, а атомы хлора, присоединенные к атомам углерода, менее активны. Образование «ониевого» комплекса происходит тем легче, чем более ионизирована связь «элемент — галоид» в молекуле акцептора [7]. В макромолекуле ПВХ по обе стороны группировки  $-\text{CHCl}$  находятся электронодонорные метиленовые группы, благодаря чему степень ионизации связи  $\text{C}-\text{Cl}$  уменьшается. Кроме того, межатомное расстояние  $\text{S}-\text{Cl}$  гораздо больше, чем  $\text{C}-\text{Cl}$  (2,90 и 1,77 Å соответственно) [8]. В то же время легкость образования и прочность химической связи зависит от того, насколько велики внутренние напряжения в группировке атомов, возникающей в результате реакции. Эти напряжения определяются межатомным расстоянием в исходной структуре (в данном случае расстоянием «элемент — галоид»). Чем больше это расстояние, тем меньше возникающие напряжения, тем легче образуются и тем прочнее «ониевая» связь. Эти обстоятельства позволяют объяснить более высокую реакционноспособность ХСПЭ.

Отсутствие взаимодействия при применении ПХП, по-видимому, обусловлено весьма малой реакционноспособностью атомов хлора, связанными с атомами углерода, находящимися при двойной связи. Такие атомы углерода более электроотрицательны, чем таковые в насыщенных соединениях [9], благодаря чему связь  $\text{C}-\text{Cl}$  в ПХП слабо ионизирована и, следовательно, мало способна к участию в образовании «ониевых» соединений.

### Выходы

- Показано наличие процесса структурирования при взаимодействии каучуков, содержащих звенья с пиридиновыми группами, с некоторыми хлорсодержащими полимерами.

- Изучены ИК-спектры и электропроводность полученных интерполимеров, указывающие на существование «ониевых» группировок.

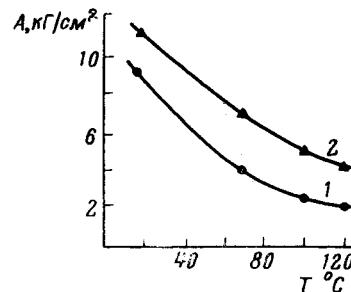


Рис. 2. Прочность связи в слоях каркаса шин ( $A$ ), изготовленных с применением для пропитки корда адгезива на основе сополимера бутадиена и 2-метил-5-винилпиридинина:  
1 — резины без добавок, 2 — резины с ХСПЭ

степень ионизации связи

С—Cl уменьшается. Кроме того, межатомное расстояние S—Cl гораздо больше, чем C—Cl (2,90 и 1,77 Å соответственно) [8]. В то же время легкость образования и прочность химической связи зависит от того, насколько велики внутренние напряжения в группировке атомов, возникающей в результате реакции. Эти напряжения определяются межатомным расстоянием в исходной структуре (в данном случае расстоянием «элемент — галоид»). Чем больше это расстояние, тем меньше возникающие напряжения, тем легче образуются и тем прочнее «ониевая» связь. Эти обстоятельства позволяют объяснить более высокую реакционноспособность ХСПЭ.

Отсутствие взаимодействия при применении ПХП, по-видимому, обусловлено весьма малой реакционноспособностью атомов хлора, связанными с атомами углерода, находящимися при двойной связи. Такие атомы углерода более электроотрицательны, чем таковые в насыщенных соединениях [9], благодаря чему связь  $\text{C}-\text{Cl}$  в ПХП слабо ионизирована и, следовательно, мало способна к участию в образовании «ониевых» соединений.

### Выходы

- Показано наличие процесса структурирования при взаимодействии каучуков, содержащих звенья с пиридиновыми группами, с некоторыми хлорсодержащими полимерами.

- Изучены ИК-спектры и электропроводность полученных интерполимеров, указывающие на существование «ониевых» группировок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 1839, 1960.
2. Ю. С. Зубов, Химич. пром-сть, 1954, № 8, 55.
3. Pyridine and its derivatives, Part 1, Ed. E. Klingsberg, Interscience Publishers, 1960.
4. G. M. Vargo, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5802, 1956.
5. Д. Б. Богуславский, И. Л. Шмурак, Х. Н. Бородушкина, А. А. Берлин, Р. В. Узина, Каучук и резина, 1962, № 12, 15.
6. A. Nersesian, D. Andersen, J. Appl. Polymer Sci., 4, № 10, 74, 1960.
7. В. П. Парини, Успехи химии, 31, 822, 1962.
8. Landolt-Bornstein, Atom- und Molekularphysik, 3 Teil, Springer-Verlag, 1951.
9. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1962, стр. 76.

## ABOUT «ONIUM» INTERPOLYMERIZATION OF BUTADIENE-VINYLPYRIDINE RUBBER WITH SOME CHLOROCONTAINING POLYMERS

*I. L. Shmurak, R. V. Ustina, A. A. Berlin*

### Summary

It was studied modification of rubbers having pyridine groups in chains with chlorsulphopolyethylene, polyvinylchloride and polychloroprene. In the case chlorsulphopolyethylene it was shown the possibility of «onium» interpolymerization.