

6. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 26, 2204, 1956; Докл. АН СССР, 103, 795, 1955.
8. Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Ж. физ. химии, 29, 1486, 1955.
9. А. К. Doolittle, D. B. Doolittle, J. Appl. Phys., 28, 901, 1957.
10. F. Bueche, J. Appl. Phys., 24, 418, 1953.
11. Н. И. Шишкян, Ж. техн. физики, 26, 1461, 1956.
12. Г. Таммайн, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
13. G. S. Fulcher, J. Amer. Ceram. Soc., 8, 339, 1925.
14. P. Caillon, E. Groubert, Compt. rend., 248, 20993, 1959.
15. B. A. Restul, Glastechnische Ber., 32K, VI/59, 1959.
16. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 182.
17. T. G. Fox, R. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
18. Р. Л. Мюллер, Ж. прикл. химии, 28, 1077, 1955; Ж. прикл. химии, 28, 363, 1955.
19. G. J. Dienes, J. Appl. Phys., 24, 779, 1953.

УДК 678.01:54:678.76

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА РЕАКЦИЙ МЕЖДУ КАУЧУКАМИ И бис-ХЛОРАРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, ПРИВОДЯЩИХ К ВУЛКАНИЗАЦИИ

*Л. А. Мурашова, А. А. Чеканова, В. Г. Эпштейн,  
Ю. А. Яковлевская*

Бессерная вулканизация различных каучуков является весьма перспективной при получении теплостойких резин. Широкое использование в качестве вулканизующих агентов получили перекиси, нитросоединения, алкилфенолформальдегидные смолы и т. д. [1—6]. Однако, обеспечивая высокую стойкость резин к тепловому старению, в большинстве случаев они вызывают снижение прочности, сопротивления раздиру и эластичности вулканизатов по сравнению с серными.

В последнее время в качестве вулканизующих агентов привлекли внимание исследователей полигалоидные соединения [7—10]. Известно, что некоторые галогенсодержащие вещества способны вступать в химические реакции с каучуками. Так, например, хлористый бензил, бензальхлорид, о-хлорбензотрихлорид, 2,4-дихлорбензотрихлорид, гексахлорэтан, 1,1,1,5-тетрахлорпентан и другие способны реагировать с каучуками. Химическая реакция полигалоидных соединений с двумя молекулами каучука приводит к «сшиванию» последних и образованию трехмерной сетки. Поэтому в присутствии полигалоидных веществ возможна вулканизация каучуков. Активными вулканизирующими агентами являются ароматические соединения, содержащие две галогенированные метильные группы, в которых галоген очень подвижен. Такие продукты, легко получающиеся при хлорметилировании ароматических веществ, были синтезированы на кафедре основного органического синтеза Ярославского технологического института.

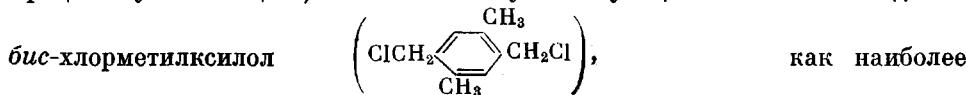
Наполненные технические вулканизаты, содержащие в качестве вулканизующего агента бис-хлорароматические вещества, характеризуются очень высокими эксплуатационными характеристиками, высокими прочностями, сопротивлением раздиру и истиранию, повышенной эластичностью и значительно превосходят серные вулканизаты по сопротивлению тепловому старению и сопротивлению многократным деформациям растяжения [10].

Таким образом, эти вещества могут иметь большое практическое значение и позволят в определенной степени решить проблему бессерной вулканизации, что является, пожалуй, главнейшим вопросом современной хи-

мии каучука и резины. Переход к бессерной вулканизации обеспечивает повышение сопротивления старению резин в большей степени, чем применение любых противоокислителей.

Однако недостаточная разработка теоретических вопросов механизма процесса вулканизации хлорароматическими производными затрудняет решение ряда практических вопросов.

С целью изучения химизма процесса вулканизации были изготовлены ненаполненные смеси на основе бутадиенстирольного каучука. (Ненаполненные смеси были взяты для исключения возможного действия сажи на процесс вулканизации.) В качестве вулканизующего агента исследован



доступный из бис-хлорметилароматических соединений. Ускорителем реакции является моноэталонамин в присутствии окиси цинка. Для сравнения испытывали серные резины на основе этого же каучука.

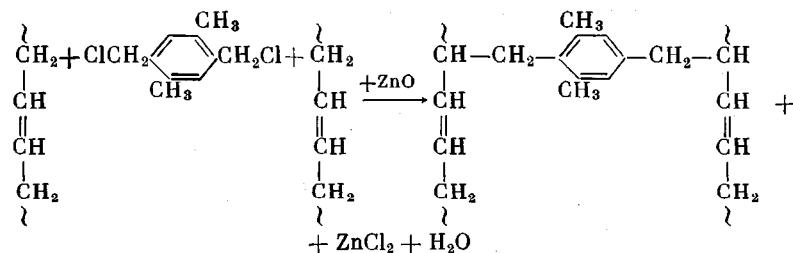
Резиновые смеси изготавливали по следующим рецептам (в вес. ч. на 100 вес. ч. каучука):

I. Каучук — 100,0; стеарин — 2,0; окись цинка — 5,0; моноэтаноламин — 1,25; бис-хлорметилксилол — 3,0;

II. Каучук — 100,0; стеарин — 2,0; рубракс — 5,0; окись цинка — 5,0; альтакс — 0,6; ДФГ — 0,75; сера — 2,0.

Было показано, что в процессе изготовления резиновых смесей не происходит отщепления хлора от бис-хлорметилксилола. Содержание хлора в невулканизированной смеси соответствует его теоретическому значению.

Установлено, что при вулканизации каучука бис-хлорметилксилолом происходит химическое взаимодействие между каучуком и вулканизующим агентом, сопровождающееся отрывом подвижного хлора от последнего и водорода от  $\alpha$ -углеродного атома каучука. Это подтверждается ИК-спектрами поглощения невулканизированных пленок и тех же пленок, прогретых при 190° (см. рис. 1). Интенсивные полосы поглощения 1260 и 665  $\text{cm}^{-1}$  в спектре невулканизированных пленок, соответствующие колебаниям группы  $-\text{C}-\text{Cl}$  в спектре прогретых пленок отсутствуют. В то же время изменения непредельности каучука не наблюдается, так как интенсивность полос поглощения 965 и 915  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для колебаний в области двойной углерод-углеродной связи, почти не изменяется [11]. Незначительное увеличение интенсивности этих полос связано с тем, что вулканизаты обладают большим поглощением в связи с повышением плотности структуры. По уменьшению интенсивности полос поглощения 1445 и 740  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих колебаниям группы  $-\text{CH}_2-$ , можно судить, что присоединение бис-хлорметилксилола к каучуку происходит по  $\alpha$ -углеродному атому и сопровождается отщеплением от него водорода. Таким образом, реакция между каучуком и бис-хлорметилксилолом схематически может быть представлена следующим образом.



Амины являются активаторами этого процесса. Выделяющийся хлористый водород реагирует с окисью цинка с образованием хлористого цинка, который способствует дальнейшему протеканию реакции.

Образование хлористого цинка при вулканизации подтверждается качественным анализом водного экстракта вулканизатов. В водной вытяжке вулканизатов были обнаружены ионы  $Zn^{2+}$  и  $Cl^-$ .

Исследования показали, что при вулканизации ненаполненных резиновых смесей бис-хлорметилксилолом образуется значительно меньшее чис-

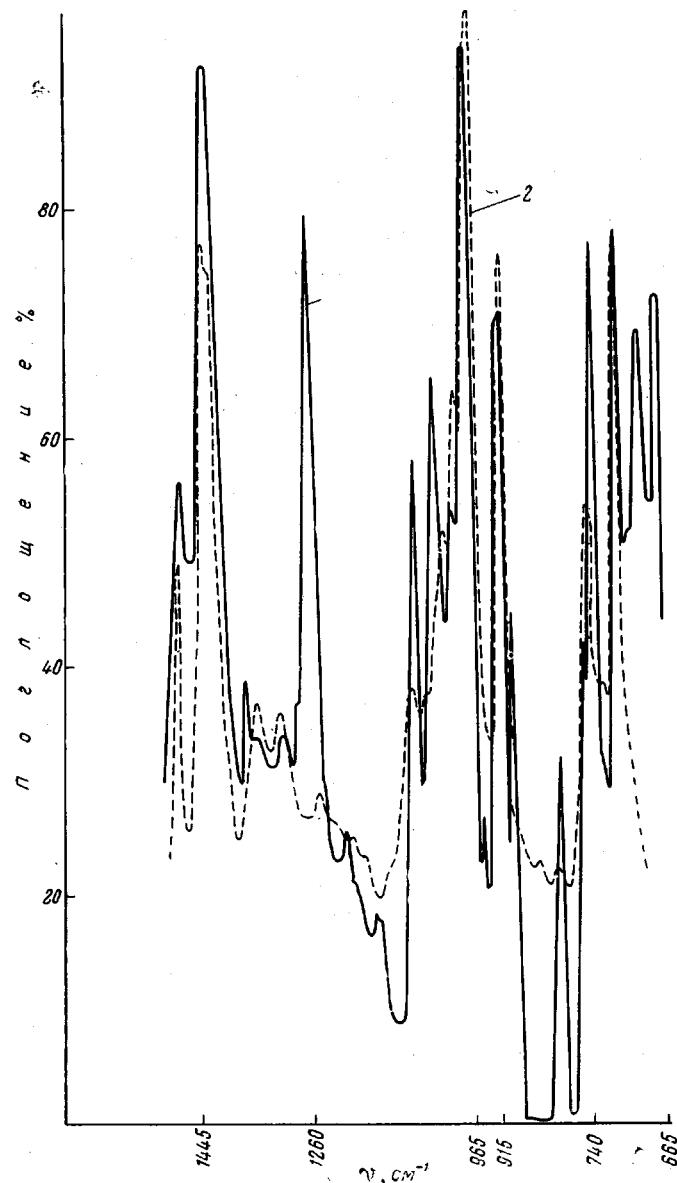


Рис. 1. ИК-спектры поглощения:

1 — невулканизированная смесь, 2 — смесь, прогретая при 190°

ло поперечных связей, чем при вулканизации серой. Однако, несмотря на это, бессерные вулканизаты имеют более высокое сопротивление разрыву и относительные удлинения (рис. 2). Эти данные говорят о том, что характер образующихся вулканизационных структур у бессерных и серных вулканизатов различен. Вероятно, при вулканизации бис-хлорметилксилолом могут образовываться подвижные связи, обеспечивающие высокую прочность резин.

Об этом свидетельствует характер релаксационных кривых исследуемых вулканизатов. Как видно из рис. 3, вулканизаты с бис-хлорметилксилолом при температурах испытания 20 и 70° в начальный период показывают большее падение напряжения по сравнению с серными за счет разрыва слабых физических связей.

Испытания при 130° в среде воздуха показали, что в серных вулканизатах наблюдается непрерывное падение напряжения, связанное, очевид-

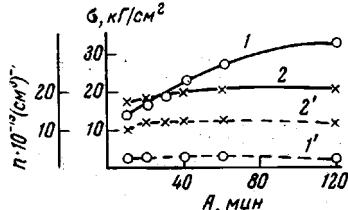


Рис. 2. Зависимость прочности и концентрации поперечных связей в резинах на основе бутадиенстирольного каучука с различными вулканизирующими группами от продолжительности вулканизации:  
1, 1' — бис-хлорметилксилол; 2, 2' — серы;  
1', 2' — число связей в 1 см<sup>3</sup>;  
A — продолжительность вулканизации

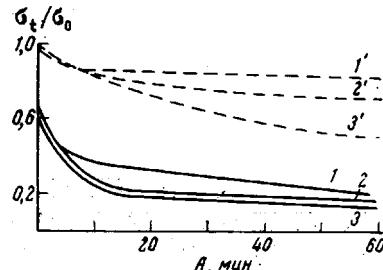


Рис. 3. Релаксация напряжения при различных температурах в резинах на основе бутадиенстирольного каучука, вулканизированного бис-хлорметилксилолом и серой:

1, 2, 3 — бис-хлорметилксилол; 1', 2', 3' — сера; A — продолжительность испытания; 1, 1' — 20; 2, 2' — 70; 3, 3' — 130°

но, с разрушением химических связей —S—S—. В бессерных резинах в этих же условиях в самый начальный период наблюдается резкое падение напряжения, обусловленное разрывом слабых связей, а в дальнейшем напряжение почти не меняется. Это подтверждает наличие в вулканизатах с бис-хлорметилксилолом, наряду с подвижными и слабыми связями, устойчивых к окислению углерод-углеродных связей.

### Выходы

1. Установлено, что в процессе вулканизации происходит химическое присоединение бис-хлорметилксилола к каучуку, о чем свидетельствует характер ИК-спектров поглощения.

2. Показано, что ненаполненные вулканизаты с бис-хлорметилксилолом обладают большей прочностью и относительным удлинением по сравнению с серными вулканизатами при меньшей концентрации поперечных связей.

3. Высказаны предположения о характере связей, образующихся при спшивании молекул каучука бис-хлорметилксилолом, и влияние особенностей этих связей на прочность.

Ярославский  
технологический институт

Поступила в редакцию  
9 X 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- А. Уиллис, Химия и технол. полимеров, 1960, № 4, 93.
- И. Остромысленский, ЖРФХО, 44, 204, 1912; 48, 1132, 1916.
- А. Г. Шварц, Б. З. Каменский, Каучук и резина, 1963, № 2, 8.
- P. O. Towney, I. R. Little, P. Viohl, Industr. and Engng Chem., 51, 937, 1959.
- М. С. Фельдштейн, В. А. Жукова, Каучук и резина, 1964, № 6, 16.
- Т. А. Чавчич, Г. М. Левит, В. А. Сапронов, Х. Н. Бородушкина, Д. Б. Богуславский, Р. Я. Омельченко, Каучук и резина, 1964, № 10, 12.
- В. М. Sturgis, A. A. Baum, I. H. Trepagnier, Industr. and Engng Chem., 39, 64, 1947.
- D. Furukawa, S. Yamashita, H. Matsushita, S. Oka, J. Soc. Rubber Industr. Japan, 36, 601, 697, 1963.

9. В. А. Сиднев, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1966, № 2, 15; 1967, № 3, 17.
  10. Л. А. Мурашова, А. А. Чеканова, М. А. Поляк, В. Г. Эпштейн, М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, В. Л. Масленникова, VI научно-техническая конференция по вопросам химии и технологии резины, «Прочность и усиление резин», Тезисы докл., Ярославль, 1966.
  11. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
- 

УДК 66.095.26.678.744

## О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА ВЕЛИЧИНЫ КОНСТАНТ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА

*В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин,  
Н. А. Розанова*

Нами было показано [1], что скорость полимеризации акриламида в растворах под действием динитрила азоизомасляной кислоты увеличивается в ряду растворителей: тетрагидрофуран < диметилсульфоксид < вода, причем повышение общей скорости полимеризации обусловлено увеличением отношения  $k_p / k_o^{1/2}$  ( $k_p$  и  $k_o$  — константы скоростей реакций роста и обрыва полимерных цепей, соответственно). В данной работе проведено раздельное определение величин  $k_p$  и  $k_o$  при гомогенной полимеризации акриламида в растворах в воде и диметилсульфоксиде. Для этого была изучена фотополимеризация акриламида в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве фотосенсибилизатора.

**Исходные вещества.** Применили акриламид фирмы «Gee Lawson Chemicals, Ltd», возгонный в вакууме  $10^{-3}$  мм при 100—110°. По данным бромид-броматного титрования содержание мономера в возгонном препарате составляло 99,5—100%. Вода — бидистиллат с электропроводностью  $(3—5) \cdot 10^{-6}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Диметилсульфоксид (ДМС) сушили над гидридом кальция в течение нескольких дней при комнатной температуре и затем в течение 6—10 час. при 70° и перегоняли при остаточном давлении 3 мм; применяли фракцию, кипящую при 52°. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме (т. пл. 103—104°). *n*-Бензохинон использовали квалификации х. ч.

**Методика.** Полимеризацию акриламида проводили под действием УФ-света длиной волны 366 мкм (лампа ДРШ-250, монохроматический светофильтр и кювета с раствором 0,04 моль/л CuSO<sub>4</sub>, толщиной 10 см). Питание лампы осуществлялось через стабилизатор напряжения.

Для определения средней продолжительности жизни кинетических цепей методом прерывистого освещения применяли набор дисков с вырезами; интервалы освещения и затемнения при вращении дисков были равны. Для вращения дисков применяли синхронные моторы Уоррена на 2 и 60 об/мин. Интервалы освещения и затемнения можно было менять от 0,03 до 15 сек. Для уменьшения диаметра светового луча непосредственно перед вращающимся диском устанавливалась диафрагма диаметром 3 мм (длина дуги сектора от 30 до 300 мм).

Реакционный сосуд представлял собой кварцевый цилиндр диаметром 30 мм и толщиной 15 мм, к которому присоединяли капиллярную трубку. Поглощение света в реакционном сосуде не превышало 20% и принималось равномерным по всей толщине сосуда. Заполнение реакционного сосуда проводили на вакуумной установке, на которой рабочий раствор освобождали от растворенного в нем воздуха много-кратным замораживанием и оттаиванием в вакууме ( $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  мм). При полимеризации акриламида в ДМС заполнение реакционного сосуда вели в условиях, полностью исключающих попадание влаги в систему. Реакцию проводили в термостате, снабженном кварцевым окошком. Точность термостатирования  $\pm 0,01$ °. За ходом реакции следили по смещению уровня жидкости в капилляре через катетометр с точностью до 0,05 мм. Смещение уровня жидкости на 0,1 мм соответствовало в условиях наших опытов образованию 0,1—0,3% полимера. Уменьшение объема реакционной системы в ходе полимеризации акриламида составляло 12,5 см<sup>3</sup>/моль.