

**МЕХАНО-ХИМИЧЕСКАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НАТУРАЛЬНОГО
КАУЧУКА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

Н. К. Барамбайм, Н. Л. Махмудбекова

Известно, что при попытке механо-химического модифицирования натурального каучука (НК) малоактивные мономеры — винилацетат (ВА), винилхлорид и некоторые другие оказываются инертными по отношению к относительно стабильным радикалам, образующимся при пластикации НК [1—3]. Поэтому до настоящего времени не были получены сополимеры НК с ВА при механо-химическом модифицировании. В то же время введение в цепь НК звеньев ВА позволило бы резко увеличить адгезионные свойства kleev на основе НК, а при омылении продукта получить гидрофилизованный НК. С другой стороны, известно, что для инициирования радикальной полимеризации некоторых винильных мономеров, и в частности ВА, используют окислительно-восстановительные системы перекись — амин [4]. Основываясь на сходстве свободно-радикальных реакций при химических и механо-химических процессах, можно предположить, что введенный в систему амин будет принимать участие в реакции передачи цепи от относительно стабильных макрорадикалов НК, образуя активные радикалы, способные инициировать прививку ВА.

Нами была исследована возможность активации и регулирования процесса механо-химической сополимеризации НК с ВА в присутствии различных аминоспиртов.

НК с $\bar{M}_v = 1,0 \cdot 10^6$ применяли в виде технического продукта. ВА сушили над CaCl_2 и перегоняли. Триэтаноламин (ТЭА), дизтаноламин (ДЭА), моноэтаноламин (МЭА), толуол марки ч.д.а. дополнительной очистке не подвергали.

Перед проведением опыта НК набухал в ВА, содержащем аминосигрт, в герметичном сосуде без доступа света. Сополимеризацию осуществляли на улиточном пластикаторе [2] при $30 \pm 5^\circ$ в воздушной среде при 45 об./мин. Полученные модифицированные каучуки освобождали от остаточного мономера и низкомолекулярных примесей 60-часовой экстракцией этанолом в аппарате Зайченко.

Для всех сополимерных продуктов определено число омыления [5], эквивалентное количеству связанного мономера. ИК-спектры растворов снимали на приборе Перкин — Элмер.

На рис. 1 представлены данные о сополимеризации НК с 20 вес. % ВА в присутствии различных количеств ТЭА при времени пластикации 20 мин. Как следует из рис. 1, наибольшая степень прививки достигается при содержании 2—5 вес. % амина. С увеличением количества ТЭА в смеси начинает проявляться его ингибирующее действие [6]. Поэтому в дальнейших исследованиях в системы вводили 2 % ТЭА в расчете на НК.

На рис. 2 представлены кинетические данные о сополимеризации НК с ВА. Из рисунка видно, что большая часть сополимерного продукта образуется в первые 20 мин. Исследование влияния содержания ВА в исходной смеси на выход сополимерных продуктов показало (рис. 3), что количество привитого мономера при увеличении его содержания от 4,75 до 13 вес. % в расчете на НК за 20 мин. переработки изменяется мало; степень же превращения резко падает. Рис. 2 и 3 показывают, что с увеличением концентрации мономера в системе выход сополимерного продукта уменьшается, что связано с пластифицирующим действием ВА и эффектом «торможения» механокрекинга цепочек НК.

Исследование сравнительной способности аминоспиртов инициировать прививку ВА показало, что наибольшая степень прививки достигается при участии в реакции МЭА.

Амин	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2$	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$
Основность амина (pK)	4,56	5,12	6,23
Привитый ВА, %	4,43	3,9	3,16

В настоящее время убедительно доказано [2], что присутствие ингибирующих примесей может лишь несколько понизить эффект сополимеризации, не исключая при этом самого факта сополимеризации. Действительно, очистка НК экстракцией ацетоном от ингибирующих примесей позволила увеличить степень прививки ВА на 30%.

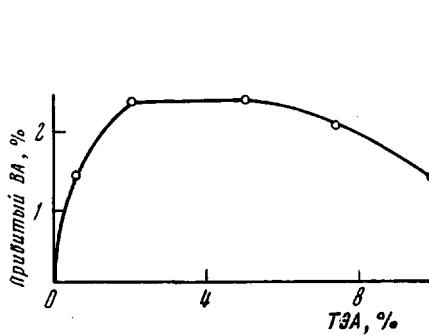


Рис. 1. Влияние ГЭА (% от количества НК) на сополимеризацию НК с ВА

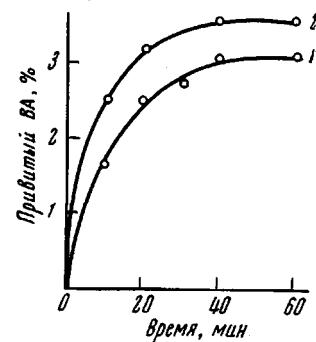


Рис. 2. Кинетика сополимеризации НК с 20 (1) и 9% ВА (2) в присутствии 2% ТЭА

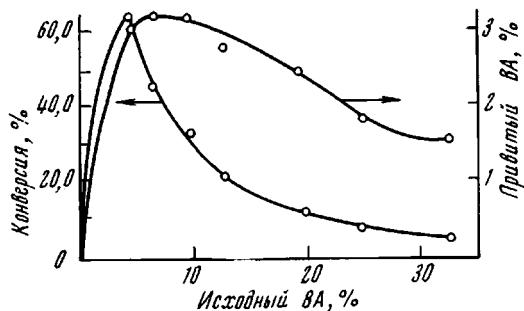


Рис. 3. Влияние ВА (% от количества НК) в исходной смеси на сополимеризацию его с НК в присутствии 2% ТЭА

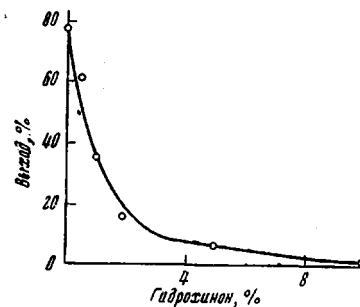
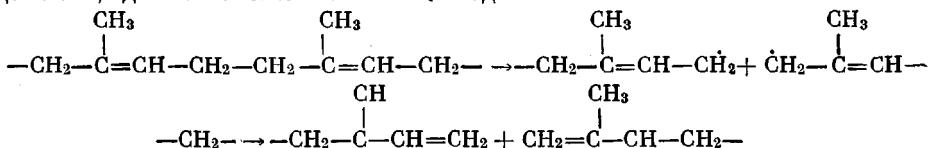


Рис. 4. Влияние гидрохинона на сополимеризацию в системе НК — 9% ВА — 2% ТЭА (от количества НК)

Свободно-радикальный характер реакции подтверждается тем, что добавление гидрохинона к смеси приводит к сильному падению выхода сополимерного продукта (рис. 4).

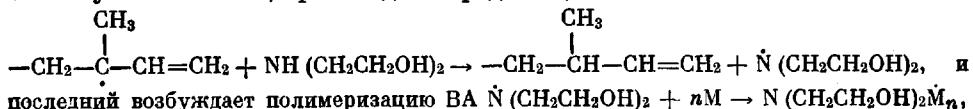
Наличие в ИК-спектрах модифицированного каучука полосы поглощения при 1735 см^{-1} (обусловленной валентными колебаниями группы $\text{C}=\text{O}$) и увеличение интенсивности полосы поглощения при 1230 см^{-1} (обусловленной валентными колебаниями группы $\text{C}-\text{O}$) подтвердило результаты химического анализа о прививке звеньев ВА к НК.

Возможный механизм действия аминов можно представить следующим образом. Известно [2], что неспаренный электрон, появившийся у крайнего атома С в месте разрыва цепочки при mechanокрекинге, мигрирует в узел цепочки, где его положение более выгодно



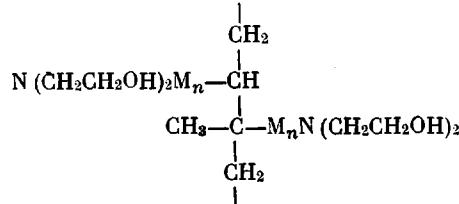
Образующиеся в результате изомеризации свободные радикалы относительно стабильны и не способны инициировать прививку ВА. Если же в

систему ввести амин, происходит передача цепи на амин



где M — молекула винилацетата.

Свободный радикал гомополимера поливинилацетата присоединяется затем к цепочке каучука. В результате образуется типичная структура привитого сополимера, которая может быть представлена в виде



Выводы

На примере системы натуральный каучук — винилацетат показано, что механо-химически инертная система полимер — мономер может быть активирована введением аминосоединений, что позволяет осуществить механо-сополимеризацию, не реализуемую в иных условиях.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
19 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Успехи химии, 27, 94, 1958.
2. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, изд-во «Химия», 1971.
3. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, изд-во «Мир», 1964.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
5. Т. Н. Кастерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1966.
6. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Р. Р. Одинцова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 410, 1968.

УДК 541.64:537.24

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОЗАРЯДА В ЭЛЕКТРЕТАХ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

A. N. Губкин, B. A. Оглоблин

Физическая природа гомозаряда электретов (заряда, совпадающего по знаку с полярностью поляризующего напряжения) исследуется давно. Опуская теории Геманта [1], не подтвержденные экспериментом, рассмотрим современную трактовку этого вопроса, предложенную Гроссом. В работах [2, 3] экспериментально показано, что гомозаряд образуется за счет локальных пробоев воздушного промежутка электрет-электроды во время поляризации. Образовавшиеся при пробе воздуха электроны и ионы прижимаются электрическим полем к поверхности диэлектрика и оседают на ней или втягиваются в глубь вещества. Позднее эта точка зрения нашла дальнейшее подтверждение. Балдус [4] обнаружил, что при введении диэлектрических прокладок в зазор электрет-электроды гомозаряд не образуется. Виземан и Фиестер [5] показали, что после поляризации в вакууме гомозаряд отсутствует. Калкер и Линде [6], заряжая поверхность диэлектрика коронным разрядом, наблюдали электретный эффект даже у неэлектретных материалов (парафин). Авторы [7] связывают появление гомозаряда с инъекцией электронов и дырок с электродов, вызывающих окрашивание керамики в электрическом поле.

В настоящее время считается общепринятым, что гомозаряд является свободным зарядом, рассасывающимся во внутреннем поле электрета по максвелловой релаксации. Все феноменологические теории электретов [8, 9] основаны на этой точке зрения, однако она не получила достаточного экспериментального подтверждения.