

3. Зависимость характеристической величины ориентации от вязкости растворителя в широком интервале значений аргумента выражается прямой линией, проходящей через начало координат. Согласно теоретическим представлениям, это указывает на ориентационный характер динамического двойного лучепреломления. Возможный переход к прямой, отвечающей деформационному характеру явления, происходит при вязкостях растворителя на порядок больших наблюдавшихся ранее для линейного полиметилметакрилата. Это указывает на значительное увеличение кинетической жесткости макромолекулы полиметилметакрилата при прививке к ней боковых полистирольных цепей.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
2. В. Н. Цветков, Г. А. Андреева, И. А. Барановская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, J. Polymer Sci., C16, 239, 1967.
3. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 943, 1968.
4. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 23, 690, 1952.
5. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 3, 276, 1961.
6. С. П. Медингендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
7. J. Legay, Compt. rend., 246, 107, 1958.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943; 28, 1533, 1945; 29, 71, 1946.
10. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
11. R. Segel, J. Polymer Sci., 23, 125, 1957.
12. R. Segel, J. Polymer Sci., 20, 216, 1956.
13. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., 6, 16, 1209, 1964.

УДК 541.64 : 547.553.1

#### ВУЛКАНИЗАЦИЯ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРОИЗВОДНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ С ОКСИМИНОВЫМИ ГРУППАМИ

А. А. Донцов, Г. П. Дроздова, Г. Я. Лозовик,  
Б. Н. Анфимов, Б. А. Догадкин

Хлорсульфирированный полиэтилен (ХСПЭ) является перспективным полимером для изготовления лаковых и гуммировочных покрытий, кабельной изоляции и т. д. [1–3]. Среди органических вулканизующих агентов для вулканизации ХСПЭ чаще всего рекомендуются диамины и их производные [4]. Часто применяются бензальдиамины и циклогексилкетимины, получаемые конденсацией альдегидов и кетонов с аминами [5].

Полагают [6], что под действием влаги кетимины и альдимины гидролизуются с образованием свободных аминов, которые и вызывают вулканизацию галоидсодержащих эластомеров. Однако для вулканизации ХСПЭ характерно непосредственное взаимодействие вулканизующих агентов с хлорсульфоновыми группами и С—Cl-связями, поэтому стадия выделения свободного амина при вулканизации не казалась обязательной.

Для проверки этого предположения готовили пленки ХСПЭ и *m*-фенилендиамина поливом на стекле смеси 15 %-ного раствора ХСПЭ в толуоле и 10 %-ного раствора амина в различных растворителях и вулканизовали их в термошкафу в одинаковых условиях (1 час при 120°).

Качество покрытий оценивали по максимуму набухания в *m*-ксилоле. Влияние растворителя для *m*-фенилендиамина на спшивание вулканизованных пленок ХСПЭ \* приведено ниже.

Растворитель для диамина	бутанол	диметил- формамид	диоксан	циклогексанон
Максимум набухания пленки в <i>m</i> -ксилоле, %	1240	1580	780	280

Как видно, степень вулканизации пленки зависит от типа растворителя для диамина. Этот факт трудно объяснить, если считать, что вулканизация во всех случаях обусловлена реакциями исходного диамина. В то же время повышение эффективности амина при растворении в кетоне можно объяснить протеканием химической реакции между амином и кетоном.

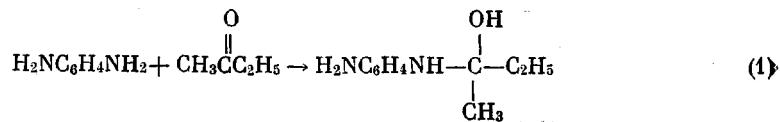
Испарением растворителя из стоявшего 7 суток раствора *m*-фенилендиамина в метилэтилкетоне было выделено вещество элементарного состава  $C_{10}H_{18}N_2O$ . Найдено, %: C 66,6; H 8,2; O 8,9; N 15,6. Вычислено, %: C 67,2; H 8,2; N 15,9; O 8,7.

Сравнивая ИК-спектры свежеприготовленного и хранившегося в течение 1 суток раствора *m*-фенилендиамина (рис. 1), нашли, что при стоянии уменьшается интенсивность полосы поглощения в области  $3400\text{ cm}^{-1}$ , характерной для первичных аминных групп, и появляется полоса погло-

#### Влияние условий получения на свойства вулканизованных покрытий ХСПЭ

Свойства вулканизатов	Смеси		Свойства вулканизатов	Смеси	
	толуол — метил- этил- кетон (1)	бензол — циклогексанон (2)		толуол — метил- этил- кетон (1)	бензол — циклогексанон (2)
Степень спшивания, $\text{г-моль}/\text{см}^3$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	Относительное удлинение, %		
Модуль при удлинении, $\text{kГ}/\text{см}^2$ (22°):			при 22°	425	450
100%	1,2	10,9	42°	350	400
300%	34,6	34,7	60°	290	350
Предел прочности при растяжении, $\text{kГ}/\text{см}^2$			Остаточное удлинение, %		
при 22°	82,5	222,0	при 22°	5	75
42°	32,4	109,6	42°	5	35
60°	6,48	27,0	60°	2,5	5

щения в области  $3600\text{ cm}^{-1}$ , соответствующая гидроксильной группе [7]. Можно поэтому полагать, что реакция заканчивается на стадии образования оксиминового производного следующего вида:



Как указание на непосредственное участие в реакциях спшивания ХСПЭ оксиминовых продуктов реакции можно рассматривать увеличение

\* Состав смеси: ХСПЭ — 100, *m*-фенилендиамин — 15 вес. ч.

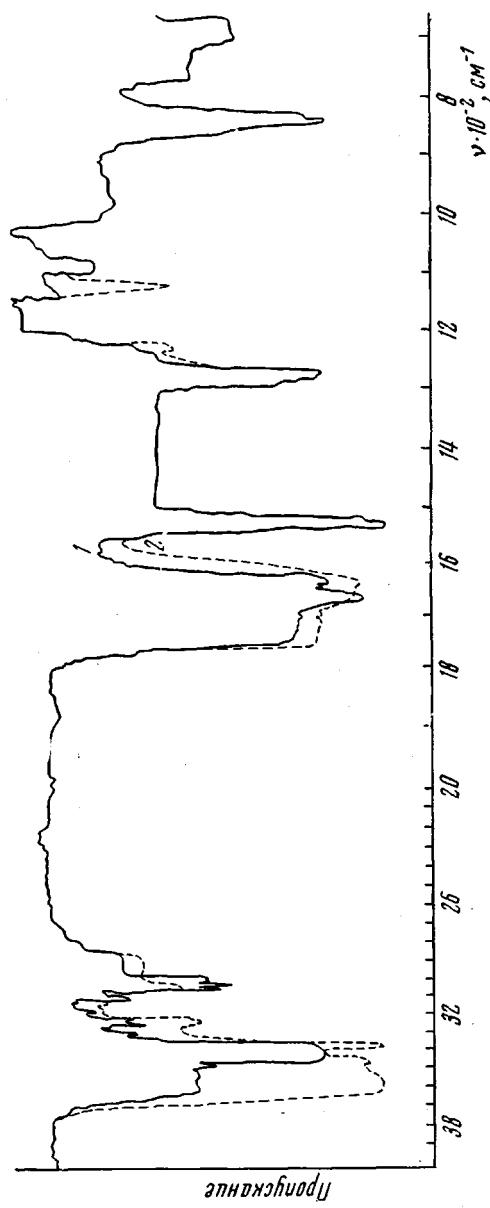
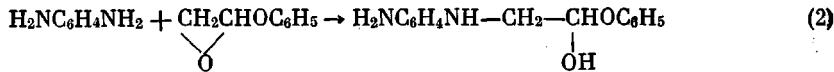


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры *n*-фенилендиамина (1) и продукта конденсации *n*-фенилендиамина и метилэтилкетона (2)

Рис. 2. Влияние продолжительности хранения раствора анилина (1, 3) и *n*-аминофенола (2) в метилэтилкетоне при комнатной температуре (1, 2) и при 60° (3), перед смешением с раствором ХСПЭ на максимум набухания вулканизованных пленок σ

полученный по следующей реакции:



Пленки, полученные поливом на стекле из смеси раствора ХСПЭ в толуоле и аддукта ФГМ в циклогексаноне как холодного (5 суток при 20°),

эффективности сшивания ХСПЭmonoаминами (анилином и *n*-аминофенолом) после хранения их растворов в метилэтилкетоне (рис. 2). При образовании сульфамидного производного последующие реакции по N—N-связи затрудняются. Поэтому при замене NH<sub>2</sub>-группы на NH- и OH-группировки общая скорость сшивания ХСПЭ возрастает.

Однако исследование эффективности этих продуктов затруднено, так как известно, что при нагревании они теряют воду, превращаясь в кетимины. В связи с этим в качестве вулканизующих агентов были исследованы оксииминовые производные, полученные при взаимодействии диаминов с эпоксиденинами, например с фенилглицидиловым эфиром или эпоксидной смолой [8]. В частности, эффективным вулканизующим агентом оказался аддукт фенилглицидилового эфира и *m*-фенилендиамина (аддукт ФГМ),

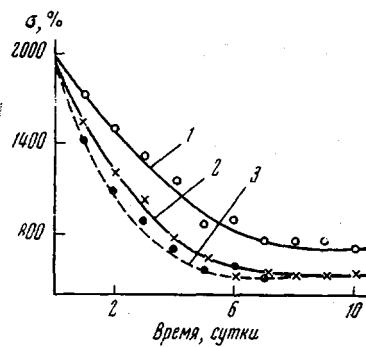
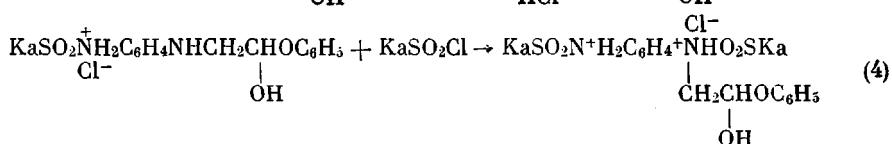
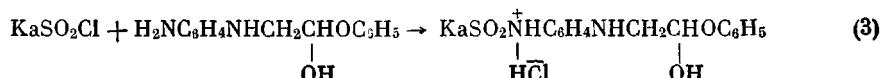


Рис. 2

так и горячего отверждения (1 час при 120°), имеют разрывное напряжение 200—210 кГ/см<sup>2</sup>, относительное удлинение 400—550% и максимум набухания в *m*-ксилоле 280—300%. При использовании аддукта *m*-фенилендиамина с низкомолекулярной эпоксидной смолой Э-40 разрывное напряжение вулканизатов ХСПЭ достигло 235—240 кГ/см<sup>2</sup>, а относительное удлинение — 250—400%. Получаемые покрытия хорошо противостоят действию 20%-ной азотной кислоты, 40%-ной гидроокиси калия, 30%-ной перекиси водорода, растворам KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и других окислителей и могут использоваться в качестве антикоррозионных покрытий [9].

Особенностью вулканизатов ХСПЭ с исследуемыми аддуктами является высокая прочность в отсутствие каких-либо добавок (окислов, усиливающих наполнителей и т. д.), несмотря на то, что ХСПЭ является нерегулярным аморфным каучуком, который не кристаллизуется при растяжении.

Пытаясь объяснить это явление, мы обратили внимание, что циклогексанон является более высококипящим растворителем, чем толуол, вследствие чего при высушивании пленки раствор постепенно обогащается полярным растворителем. Поскольку продукты присоединения амина к хлорсульфоновым группам и поперечные связи, образование которых, вероятно, протекает в соответствии с уравнениями (3) и (4), являются полярными, можно ожидать их ассоциации и образования полярных областей в эластичной матрице каучука



В литературе имеется указание на обратимое застудневание концентрированных растворов ХСПЭ после добавления *n*-бутиламина, обусловленное ассоциацией сульфамидных групп [10]. Для проверки этого положения сравнили свойства двух пленок ХСПЭ, содержащих одинаковое количество аддукта ФГМ (10 вес. ч.), полученных в одинаковых условиях (75 мин. при 135°) и различающихся только типом растворителей для Cl<sup>-</sup>-ХСПЭ и ФГМ (таблица). В первом случае при получении пленки быстрее испаряется полярный растворитель (метилэтилкетон), и раствор ХСПЭ и ФГМ обогащается неполярным растворителем, что способствует равномерному распределению возникающих поперечных связей в массе вулканизата. Во втором случае вначале испаряется бензол и, как указано выше, можно ожидать, что возникающие поперечные связи распределяются в пленке в виде отдельных «скоплений». Как следует из таблицы, в обоих случаях достигается одинаковая степень сшивания, которая определяется количеством отвердителя. Однако физико-механические свойства отверждаемых пленок в последнем случае гораздо выше.

Пленки из смеси 2 имеют гораздо более высокую прочность и модуль при 300%-ном удлинении, чем пленки из смеси 1 при примерно одинаковом относительном удлинении. Они характеризуются значительно большим остаточным удлинением, несмотря на одинаковую густоту сетки поперечных связей. При повышении температуры испытания прочность пленок из смеси 2 уменьшается гораздо сильнее, чем пленок из смеси 1, а при 60° остаточное удлинение пленок из обоих смесей близко по величине.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что повышенная прочность вулканизатов ХСПЭ связана с межмолекулярным взаимодействием

связанного с ХСПЭ амина. Межмолекулярное взаимодействие полярных подвесков и поперечных связей приводит к появлению жестких микрообластей, которые подобно полистирольным доменам в бутадиенстирольных термоэластопластах являются частицами усилывающего наполнителя и обеспечивают повышение статической прочности вулканизатов [11].

При вулканизации в прессе смесей ХСПЭ и ФГМ того же состава, но приготовленных на вальцах, получили резины с прочностью 110—130 кГ / / см<sup>2</sup>. Эта величина больше, чем прочность пленок из смеси 1, и может быть интерпретирована как указание на протекание процессов ассоциации полярных группировок и поперечных связей и при вулканизации в массе. Подобное явление весьма вероятно, если учесть возможность «микрорасслоения» с образованием более и менее полярных областей в сополимерах полярного и неполярного мономеров [12]. Несомненно, что межмолекулярное взаимодействие поперечных связей имеет существенное значение при вулканизации и других эластомеров полярными вулканизирующими агентами.

### Выводы

1. Показано, что оксиимиевые производные диаминов являются более эффективными вулканизирующими агентами для хлорсульфирированного полиэтилена (ХСПЭ), чем исходные амины. Поперечные связи образуются в результате непосредственных реакций замещенных аминов с функциональными группами ХСПЭ.

2. Получаемые ненаполненные вулканизаты отличаются повышенной прочностью, причем этот эффект зависит от условий приготовления образцов. Полученные данные объясняны возникновением полярных микрообластей, состоящих из связанных межмолекулярными силами полярных подвесов и поперечных связей, которые подобно полистирольным доменам в бутадиенстирольных термоэластопластах являются частицами усилывающего наполнителя и обусловливают повышение статической прочности вулканизатов.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lanning, J. Oil and Colour. Chemists. Assoc., 41, 186, 1958.
2. J. Miln, Paint. Oil and Colour. J., 137, 146, 1960.
3. G. Genin, Peint Pigm. Vern., 8, 337, 1964.
4. J. Mc Alevy, Pat. США 2723257, 1955.
5. В. Гофманн, Вулканизация и вулканизующие агенты, изд-во «Химия», 1968, стр. 306.
6. А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Т. Н. Дюмаева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 160.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 140.
8. Г. Я. Лозовик, А. А. Донцов, А. И. Непомнящий, Г. К. Боярская, Авт. свид. 230412, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 34, 88.
9. Г. Я. Лозовик, Диссертация, 1969.
10. M. A. Smook, E. T. Pieski, C. F. Hammer, Industr. and Engng Chem., 45, 2731, 1953.
11. G. Kraus, C. W. Chielders, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1581, 1967.
12. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, Успехи химии, 33, 205, 1964; Механика полимеров, 1969, 455.