

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ
СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА,
АКРИЛОНИТРИЛА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА**

**Л. П. Касторский, П. А. Виноградов, К. Е. Гавшинова,
Н. Г. Арсеньева**

Окислы металлов существенно влияют на скорость и степень образования поперечных связей в процессе серной вулканизации [1]. Они также являются активаторами вулканизации под влиянием галоидорганических соединений [2]. Представляло интерес изучить влияние окиси цинка на вулканизацию хлорсодержащих полимеров. В этом случае в процессе вулканизации отсутствуют реакции, протекающие непосредственно под влиянием вулканизующих соединений (серы, галоидорганические соединения и др.).

Для исследования был синтезирован эмульсионный сополимер бутадиена, акрилонитрила и винилиденхлорида, содержащий 27,1% акрилонитрильных групп и 2,3 вес.% хлора. Бутадиеновая часть сополимера содержит 75% 1,4- и 25% 1,2-звеньев. Молекулярный вес сополимера 13 000*. Резиновые смеси состава (вес.ч. на 100 вес.ч. полимера): полимер — 100; окись цинка — разное количество; сажа газовая канальная — 45 изготавливали смешением на лабораторных вальцах и нагревали в вулканизационном прессе при 142° в течение 60 мин. Число поперечных связей в вулканизатах N_c определяли методом равновесного набухания в *m*-ксилоле [3], для расчета была принята величина μ , равная 0,51. Вулканизаты в размельченном виде экстрагировали горячим этиловым спиртом в течение 24 час. В спиртовом экстракте определяли хлорид-ион по Фольгарду. По расчету было определено содержание в вулканизатах хлористого цинка и хлористого водорода. Результаты анализа приведены в таблице.

**Состав продуктов, образующихся при вулканизации каучука
СКНВХ-26-10 под влиянием окиси цинка (с сажей)**

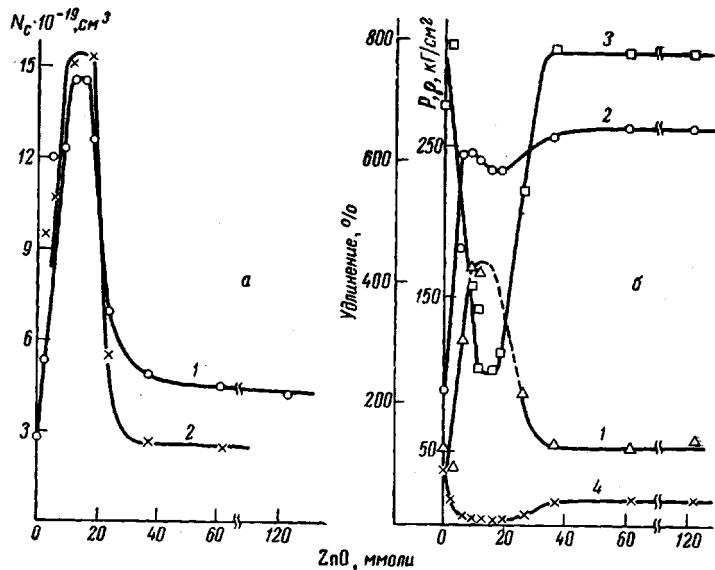
Окись цинка	Хлорид-ион	Хлористый цинк	Хлористый водород	$N_c \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$
				ммоль/100 г полимера
0	2,7	--	2,7	2,9
3,0	11,9	3,0	7,0	5,3
6,1	16,6	6,1	4,4	12,0
9,2	20,6	9,2	2,2	12,3
12,3	27,4	12,3	2,8	14,5
16,0	34,7	16,0	2,8	14,5
18,4	40,0	18,4	3,2	12,6
24,6	44,3	22,1	--	6,9
36,9	34,7	17,3	--	4,9
61,4	36,7	18,3	--	4,6
122,8	37,8	18,9	--	4,3

В присутствии окиси цинка ускоряется реакция дегидрохлорирования полимерных молекул, сопровождаемая образованием сопряженных диеновых звеньев [4]. Содержание хлористого цинка в вулканизатах повышается с увеличением окиси цинка. При низкой концентрации окиси цинка (менее 25 ммолей/100 г полимера) в вулканизатах содержится хлористый цинк и свободный хлористый водород. Совместное их действие (при соотношении > 1) проявляется в значительном ускорении реакции структурирования полимерных молекул. Из рисунка видно, что изменение числа поперечных связей как в наполненных, так и в ненаполненных вулканизатах, описывается кривыми, имеющими отчетливо выраженный максимум. В присутствии хлористого цинка и хлористого водорода наблюдается максимальная степень вулканизации. Число поперечных связей в этом случае возрастает до $14 \cdot 10^{19} \text{ см}^3$. В отсутствие хлористого водорода наблюдается резкое снижение числа поперечных связей до практически постоянного значения $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^3$.

* По соотношению мономеров в полимеризуемой смеси полимер можно назвать каучуком СКНВХ-26-10.

Физико-механические свойства вулканизатов находятся в зависимости от изменения степени структурирования полимерных молекул. Напряжение при 300%-ном удлинении, относительное и остаточное удлинение вулканизатов имеют экстремальное значение, соответствующее максимальной степени структурирования полимерных молекул. В области низкого значения N_c вулканизаты обладают нормальными механическими свойствами.

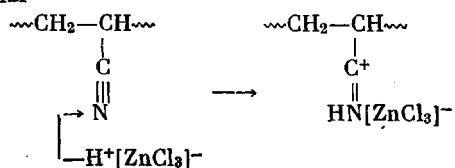
Необходимо отметить, что сополимеры бутадиена, стирола и винилиденхлорида аналогичного состава с каучуком СКНВХ-26-10 в изучаемых условиях не вулканизуются. Следовательно, наблюдаемое нами активирование реакции структурирования каучука СКНВХ-26-10 связано с наличием в сополимере нитрильных групп. Влияние нитрильных групп в бутадиеннитрильных сополимерах в присутствии хлористого цинка и воды на процесс вулканизации наблюдали и ранее [5].



Зависимость числа поперечных связей (а) и физико-механических показателей наполненных вулканизатов (б) от количества ZnO:

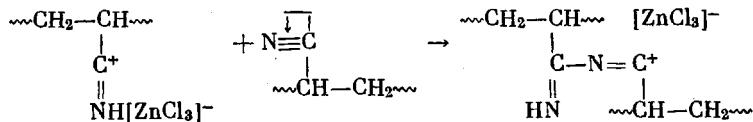
а: 1 — наполненные; 2 — ненаполненные вулканизаты; б: 1 — напряжение при 300%-ном удлинении; 2 — сопротивление разрыву; 3 — относительное; 4 — остаточное удлинение

Полученные результаты позволяют предположить образование в процессе вулканизации комплексных соединений цинка. Наблюденный избыток хлористого цинка по отношению к хлористому водороду дает основание допустить образование комплекса $HZnCl_3$, наличие которого, вероятно, способствует значительному увеличению степени вулканизации. О влиянии комплекса $HZnCl_3$ на ускорение изомеризации α -пропилхлорида в изопропилхлорид описано в [6]. Ускорение реакции структурирования полимерных молекул под влиянием образовавшегося комплекса, по-видимому, основано на реакции его с нитрильными группами, заключающейся в том, что протон координационно-ненасыщенного комплекса $HZnCl_3$, присоединяется к атому азота нитрильной группы, вследствие чего образуется карбоаммониевый катион с зарядом у углеродного атома нитрильной группы

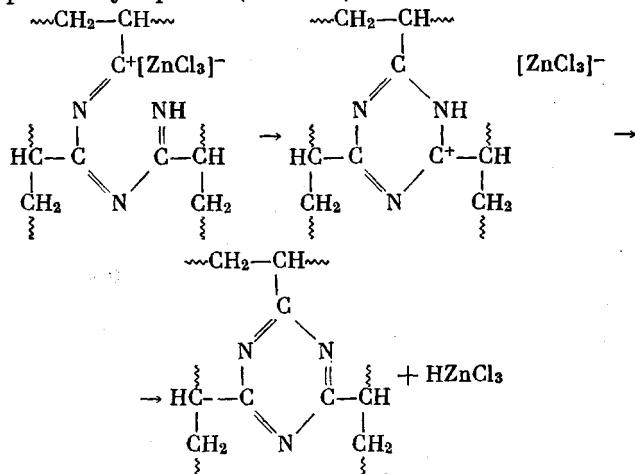


В литературе описаны подобные условия образования иминов, являющихся промежуточными соединениями в реакции Гёша при действии на нитрилы соляной кислотой в присутствии хлористого цинка [7]. Механизм этой реакции приведен в [8].

Образовавшийся по вышеприведенной реакции карбоаммониевый катион, очевидно, реагирует или с олеиновой связью бутадиеновых звеньев [9] или с нитрильной группой другой полимерной молекулы; при этом наличие неподеленной электронной пары азота облегчает реакцию роста цепи



Можно допустить, что реакция обрыва в основном обусловлена процессом внутримолекулярной циклизации



В отсутствие хлористого водорода структурирование полимерных молекул, вероятно, протекает по рассмотренному выше механизму с той разницей, что образование карбониевого иона происходит под влиянием координационно-ненасыщенного комплекса $\text{H}[\text{ZnCl}_2]\text{OH}$.

Выходы

1. Изучено влияние окиси цинка на степень структурирования полимера, содержащего нитрильные и винилиденхлоридные группы.
2. Рассмотрен механизм реакции структурирования под влиянием координационно-ненасыщенных цинковых комплексов.

Ярославский завод
синтетического каучука

Поступила в редакцию
22 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, И. Бениска, Коллоидн. ж., 18, 167, 1956.
2. В. А. Сиднев, В. А. Шершнёв, О. Л. Ануфриев, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1966, № 2, 15.
3. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
4. Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., А9, 2119, 1967.
5. Н. Д. Захаров, В. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., А10, 331, 1968.
6. А. Н. Ловцова, Т. Н. Шаткина, О. А. Реутов, Докл. АН СССР, 177, 1103, 1967.
7. К. Ноесх, Ber., 48, 1122, 1915.
8. Д. Крам, Дж. Хэммонд, Органическая химия, изд-во «Мир», 1964, стр. 381.
9. A. Giller, Kautschuk und Gummi, 19, 188, 1966.