

УДК 541.64 : 546.47

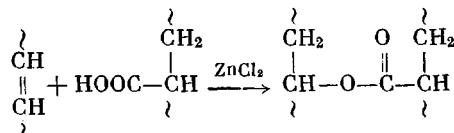
## О МЕХАНИЗМЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА ХЛОРИСТЫМ ЦИНКОМ

*Е. Н. Зильберман, Р. Ш. Френкель, Н. Б. Воронцова,  
Н. А. Питкевич, Э. А. Кузьмина*

Применение вулканизирующей смеси хлористый цинк — вода для бутадиеннитрильных каучуков (СКН) впервые описано Захаровым [1]. Согласно полученным данным [1, 2] предполагали, что при вулканизации образуются два типа связей: непрочные связи, которые разрушаются при обработке вулканизатов кипящей водой, и более прочные связи, которые в этих условиях не разрушаются. Указывали, что первые — комплексные узлы, образуемые хлористым цинком, водой и нитрильными группами СКН, вторые представляют собой углерод-углеродные связи, которые образуются в небольшом количестве при катионной полимеризации по двойным связям СКН. Доказательства предложенных схем структурирования основаны главным образом на ИК-спектрах вулканизатов.

С целью исследования механизма вулканизации под действием смеси хлористого цинка и воды были изучены реакции низкомолекулярных модельных соединений в условиях вулканизации. В качестве модели участков цепи с нитрильной группой был выбран изобутиронитрил, в котором, как и в СКН, нитрильная группа расположена у группы СН. Моделью участков макромолекул, имеющих изолированные двойные связи, служил циклогексен. Кроме того, проводили опыты по вулканизации промышленного СКН-40 в условиях, указанных в [1, 2], и исследовали его свойства.

В продуктах реакции, полученных при нагревании ( $150^{\circ}$ , 2 часа) смеси изобутиронитрила (55%), хлористого цинка (35%) и воды (10%), хроматографически были обнаружены изомасляная кислота, непрореагировавший изобутиронитрил и в небольшом количестве — изобутирамид. Выход изомасляной кислоты, определенный титрованием, составлял 22%, считая на исходный нитрил. Очевидно, что кислотные группы, образующиеся при гидролизе нитрильных групп, сами по себе не могут быть ответственны за структурирование. Мы предположили, что в условиях вулканизации под действием хлористого цинка происходит присоединение кислотных групп по двойным связям с образованием сложноэфирных групп.



Подобная реакция известна для низкомолекулярных третичных олефинов в жирном ряду [3] и для производных камфена [4]. Согласно [3] обратимое присоединение карбоновых кислот по двойным связям происходит при комнатной температуре в присутствии безводного хлористого цинка. Для выяснения возможности образования сложноэфирных групп в условиях вулканизации СКН исследовали взаимодействие эквимольных количеств циклогексена и уксусной кислоты в присутствии хлористого цинка и воды. При помощи газохроматографического анализа было показано, что при температуре выше 100° действительность происходит образо-

вание циклогексилацетата. Кроме этого и исходных соединений в реакционных смесях были идентифицированы циклогексанол и продукт димеризации циклогексена. При проведении реакции в течение 2 час. максимальный выход циклогексилацетата (39 %) достигается при 130°. С повышением температуры до 170° выход сложного эфира понижается до 13 %. Одновременно возрастает количество образующегося циклогексанола (1,5 % при 130°, 26 % при 150° и 34 % при 170°).

С целью выяснения причин образования спирта изучали взаимодействие циклогексена и циклогексилацетата с водным хлористым цинком. Оказалось, что при 150° в течение 2 час. 16 % циклогексена подвергается прямой гидратации; в тех же условиях 20 % циклогексилацетата подвергается

**Зависимость максимума набухания (%) вулканизаторов от температуры и времени вулканизации**

Время вулканизации, мин.	Температура вулканизации, °C			
	140	150	160	170
10	∞	∞	365	380
20	1820	860	250	270
30	1340	540	220	230
40	900	435	200	210
50	650	430	190	195

гидролизу с образованием кислоты и спирта. Следует отметить, что уксусная кислота, циклогексилацетат и циклогексанол образуются также при нагревании смеси ацетонитрила и циклогексена в присутствии системы  $ZnCl_2 - H_2O$ .

Таким образом, исследование реакций модельных соединений указывает на то, что в условиях вулканизации нитрильные группы подвергаются гидролизу, а к двойным связям присоединяются кислотные группы или вода. Образующиеся сложноэфирные группы частично вступают в обратимую реакцию гидролиза. Образование кислотных групп при структурировании СКН подтверждается опытами по вулканизации системой  $ZnCl_2 - H_2O$ : выделением аммиака и уменьшением содержания азота с 9,95 % в невулканизированной смеси (каучук +  $ZnCl_2 + H_2O$ ) до 9,28 % в вулканизате, обработанном кипящей водой. Последнее, по-видимому, обусловлено наличием в вулканизате аммиака, связанного с кислотными группами сополимера в виде аммонийных групп. В ИК-спектрах вулканизаторов наблюдается поглощение в области  $1715 - 1740 \text{ см}^{-1}$ , которое может быть обусловлено наличием кислотных и сложноэфирных групп, и полоса поглощения  $3450 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к группам OH, не связанным водородными связями в карбоксильных или OH-группах.

Об участии двойных связей в реакциях, приводящих к структурированию свидетельствует также убывание количества двойных связей в ходе вулканизации [2]. Интересные данные получены при изучении набухания в этилацетате вулканизаторов, приготовленных при различных температурах (таблица). Оказалось, что при повышении температуры вулканизации от 140 до 160° максимум набухания несколько увеличивается, что указывает на уменьшение степени структурирования полимера. Такая зависимость согласуется с предложенной нами схемой вулканизации, согласно которой после достижения определенной температуры степень этерификации начинает уменьшаться.

При нагревании циклогексена с хлористым цинком в присутствии или в отсутствие воды в указанных выше условиях происходила также димеризация циклогексена (выход около 3 %). По-видимому, в условиях вулканизации кроме перечисленных выше превращений, приводящих к структурированию за счет образования сложноэфирных групп, в небольшой степени происходит также катализируемая хлористым цинком реакция ди-

меризации по двойным связям с образованием спивок, аналогично описанным в работе [2].

Выше указывалось, что при взаимодействии нитрильных групп с водным хлористым цинком наряду с кислотными образуются также амидные группы. Как известно, амидные группы дают с  $ZnCl_2$  и другими солями цинка весьма устойчивые в присутствии воды комплексы [5], что подтверждается и нашими данными по рассмотрению ИК-спектров растворов ацетамида в воде. При добавлении к этим растворам  $ZnCl_2$  в спектре появляется новая полоса ( $1580 \text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которой возрастает с увеличением его количества. Комплексы амидов с  $ZnCl_2$  значительно более устойчивы, чем комплексы нитрилов с хлористым цинком, хотя в условиях экстракции кипящей водой [2] они должны разрушаться. Поэтому надо полагать, что при одновременном присутствии нитрильных и амидных групп в каучуках более предпочтительно будут образовываться комплексы хлористого цинка с амидными группами, которые, по-видимому, и ответственны за наличие в вулканизатах комплексных узлов. Кроме того, как уже сообщалось [2], полоса  $2290 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре сырой смеси ( $CH_2=CH-C(=O)-CH_2 + ZnCl_2$ ), обусловленная комплексносвязанной нитрильной группой, в спектрах вулканизированных образцов уже не обнаруживается.

#### Экспериментальная часть

Вулканизацию проводили в прессе между листами целлофана по рецептуре [1, 2]. Опыты на модельных соединениях проводили в запаянных стеклянных ампулах емкостью  $5 \text{ см}^3$  на установках с постоянным встряхиванием. В реакциях модельных соединений брали следующие соотношения реагентов: циклогексен — 27, уксусная кислота — 16, хлористый цинк — 41, вода — 16 вес. %.

Хроматографический анализ проводили на приборе «Цвет-4», детектор пламенно-ионизационный, колонка длиной 1 м с жидкой фазой 10% три-крезилфосфата, нанесенной на хромосорб W, скорость газа-носителя (азот) 2 л/час, температура колонки  $110^\circ$ . Сложноэфирные группы определяли омылением, анализ на гидроксильные группы проводили по методу ацилирования уксусным ангидридом в среде пиридина. ИК-спектры вулканизатов снимали в виде пленок из хлороформа на ИКС-22.

#### Выходы

В результате изучения превращений низкомолекулярных модельных соединений предложен механизм вулканизации бутадиен-нитрильного каучука хлористым цинком и водой. Показано, что при вулканизации протекает ряд реакций, главными среди которых являются гидролиз нитрильных групп в кислотные, межмолекулярное присоединение кислотных групп по двойным связям с образованием сложноэфирных групп.

Горьковский политехнический  
институт им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
5 VII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Захаров, Каучук и резина, 1958, № 12, 11; 1959, № 12, 14.
2. Н. Д. Захаров, В. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., А10, 331, 1968.
3. И. Кондаков, ЖРФХО, 24, 309, 1892; J. prakt. Chem., 48, 467, 1893.
4. Н. Meegwein, Ann. chimie, 455, 227, 1927; Chem. Zbl., 1927, 898.
5. А. Д. Джунсов, Б. Иманкунов, Н. Кыдынов, А. С. Карнаухов, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 12, 13, 1969.

#### ON THE MECHANISM OF VULCANIZATION OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER BY ZINC CHLORIDE

E. N. Zil'berman, R. Sh. Frenkel', N. B. Vorontsova,  
N. A. Pitkevich, E. A. Kuz'mina

#### Summary

On the basis of an investigation of the transformations of low-molecular model compounds, a mechanism of vulcanization of butadiene-nitrile rubber by zinc chloride and water is suggested. According to this mechanism, the vulcanization process involves several reactions, the main of these being hydrolysis of nitrile groups to carboxy groups, intermolecular addition of carboxy groups to double bonds to form ester groups.