

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 4

УДК 541.64:678.43

### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

*P. Ш. Френкель, Т. И. Кириллова, Э. А. Кузьмина*

Изучена кинетика взаимодействия бутадиеннитрильного каучука со щелочью в растворе *o*-ксилола. Установлено, что в сложном процессе гидролиза полимерных молекул определяющей стадией является реакция гидролиза получающегося полиамида. Определена энергия активации гидролиза полиамида в пределах температур 125–145°.

Известно, что резиновые изделия на основе бутадиеннитрильного каучука (СКН), применяемые в нефтебуревой технике, подвергаются воздействию водных щелочных растворов при температуре до 150°. Под воздействием щелочи происходит гидролиз нитрильных групп с образованием первичных и вторичных амидов [1].

Данная работа посвящена исследованию кинетики реакций, протекающих в растворе СКН под влиянием KOH.

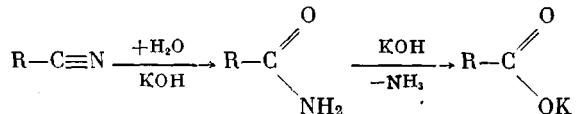
#### Экспериментальная часть

Каучук СКН-18 экстрагировали этиловым спиртом до полного удаления неозона D; KOH и *o*-ксилол использовали марки х.ч. Взаимодействие 2%-ного раствора СКН-18 в *o*-ксилоле с KOH проводили в трехгорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Выделяющийся аммиак улавливали водным раствором серной кислоты и определяли методом титрования. Модифицированный каучук высаживали из раствора, тщательно отмывали этиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

ИК-спектры записывали на приборах ИКС-22 и UR-20. Отнесение полос поглощения проводили по [2].

#### Результаты и их обсуждение

Из рис. 1, а видно, что с увеличением концентрации щелочи количество выделяющегося аммиака увеличивается. В СКН-18, содержащем в основном изолированные нитрильные группы, омыление должно происходить по тем же реакциям, как и в случае низкомолекулярных нитрилов



Из сопоставления данных рисунка 1, б и 2 следует, что в сложном процессе омыления полимерного нитрила до карбоксилатов определяющей кинетику процесса является стадия омыления амида.

Известно, что в случае щелочного гидролиза полиакрилонитрила образующиеся карбоксильные группы ингибируют процесс гидролиза [3]. На кривой, характеризующей кинетику выделения аммиака (рис. 1, б), перв-

вый участок (индукционный период) связан с накоплением амидных групп, так как концентрация нитрильных групп падает (рис. 2), а аммиак не выделяется; второй участок (ускорение) характеризует процесс гидролиза амидных групп. Уменьшение скорости выделения аммиака на последнем участке (хотя выделилось всего несколько процентов аммиака из мак-

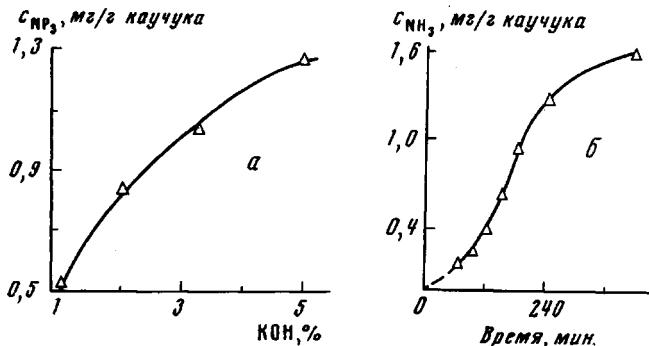


Рис. 1. Зависимость  $c_{NH_3}$  от концентрации KOH (%) по отношению к ксиолу) при времени прогревания 4 часа при 145° (а) и от времени прогревания каучука при 145° при обработке 5%-ным KOH (б)

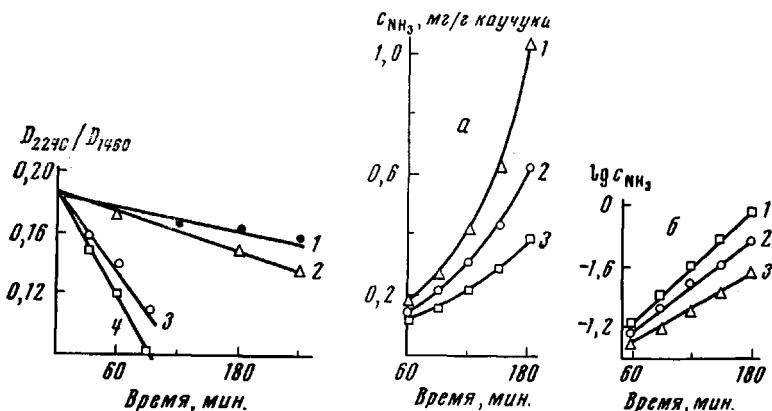


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Изменение относительной интенсивности полосы нитрильной группы в ИК-спектре в процессе прогревания каучука при 145°; [KOH]=1 (1); 2 (2); 3,5 (3) и 5% (4)

Рис. 3. Зависимость  $c_{NH_3}$  (а) и  $\lg c_{NH_3}$ , (б) от времени прогревания при взаимодействии СКН-18 с 5%-ным KOH при 145 (1); 135 (2) и 125° (3)

симально возможного) свидетельствует об ингибирующем влиянии карбоксильных ионов. С известным приближением [4, 5] можно подсчитать энергию активации процесса гидролиза на втором участке. Реакция гидролиза амида под действием KOH (рис. 3) имеет первый порядок относительно концентрации образующегося амида, что согласуется с данными по гидролизу полимеров, содержащих изолированные нитрильные группы [6]. Энергия активации, определенная по константам скорости реакции (рис. 4), составляет 8,0 ккал/моль, а по коэффициентам трансформации кинетических кривых при 125 и 135° на кривую при 145° — 7,8 ккал/моль.

Анализ ИК-спектров полученных продуктов также свидетельствует о прямой зависимости глубины процесса гидролиза от концентрации KOH. В спектре каучука, обработанного 1%-ным KOH, лишь через 4 часа прогрева появляется широкая полоса при  $3350 \text{ cm}^{-1}$  (NH в первичных ами-

дах), а также полоса  $1540-1590 \text{ см}^{-1}$ , связанная с образованием карбоксильных ионов. В ИК-спектрах образцов с большим содержанием КОН ярче проявляются полосы первичных амидов и карбоксилатов. При обработке 5%-ным раствором КОН (рис. 5) появляется новая полоса при  $1420 \text{ см}^{-1}$ , также свидетельствующая об интенсивном образовании карбоксильных ионов [7]. В этом случае наблюдается также относительное па-

Рис. 4. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$

Рис. 5. ИК-спектры каучука после термообработки (1) и после обработки 5%-ным КОН (2) в течение 7 час. при  $145^\circ$

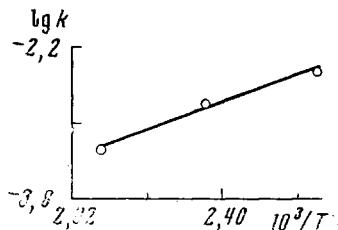


Рис. 4

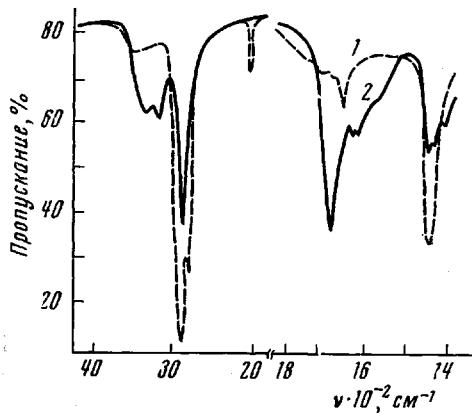


Рис. 5

дение интенсивности полосы при  $965 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей *транс*-1,4-связям  $\text{CH}=\text{CH}$ . Уменьшение ненасыщенности происходит в течение первого часа прогрева и в дальнейшем не меняется (рис. 6). Аналогичное падение суммарной ненасыщенности (*цик*- и *транс*-) наблюдается и при прогреве в этих же условиях каучука СКД. В отсутствие щелочи изменения нена-

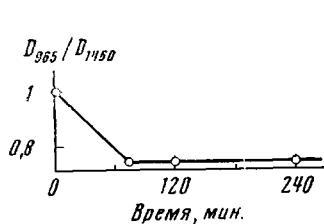


Рис. 6

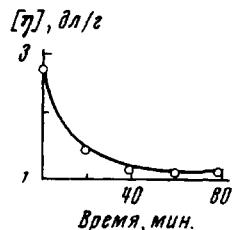


Рис. 7

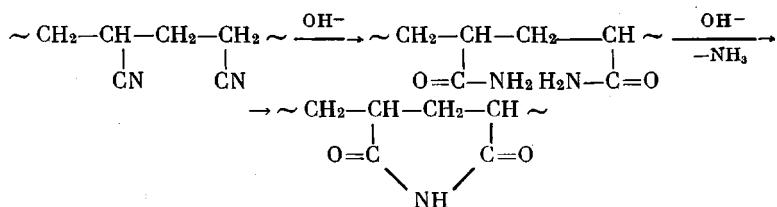
Рис. 6. Зависимость интенсивности полосы *транс*-1,4-группы  $\text{CH}=\text{CH}$  в СКН-18 при обработке 5%-ным КОН при  $145^\circ$  от времени

Рис. 7. Зависимость  $[\eta]$  в хлороформе при  $25^\circ$  от времени прогревания СКН-18 при  $145^\circ$

сыщенности в обоих каучуках не наблюдается. Причина этого явления пока не выяснена. Однако приведенные на рис. 7 данные показывают, что изменение ненасыщенности не связано с полимеризационными процессами, так как характеристическая вязкость растворов полимеров, полученных после обработки СКН-18 щелочью, не увеличивается; некоторое падение характеристической вязкости может быть связано с гидратацией нитрильной группы и превращением ее в амидную. Эти данные коррелируют с ИК-спектрами образцов полимеров, в которых уже после 20 мин. обработки щелочью происходят заметные изменения: резко возрастают интенсивности полос при  $3130$  и  $3250$ ,  $1660$  и  $1610 \text{ см}^{-1}$  и уменьшается интенсивность полосы при  $2240 \text{ см}^{-1}$ .

Каучук СКН-18 содержит некоторое, хотя и очень небольшое, количество рядом расположенных нитрильных групп, процесс гидролиза которых

происходит по схеме



Действительно (рис. 5), на ИК-спектрах наблюдаются отчетливые полосы при  $1700-1710 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся к циклическим шестичленным имидам.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и конструкторско-технологический  
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
21 VIII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ш. Френкель, Г. И. Максутов, Тезисы III Всесоюзной конференции по старению и стабилизации полимеров, Москва, 1971.
2. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, «Химия», 1965.
3. М. Ф. Мамедов, Б. Р. Серебряков, А. А. Буният-заде, Т. Б. Дадашев, Высокомолек. соед., A14, 107, 1972.
4. Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962.
5. К. Б. Яцумирский, Кинетические методы анализа, «Химия», 1967.
6. Kunihiko Nagase, Kahei Sakaguchi, J. Polymer Sci., A3, 2475, 1965.
7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, т. 1, «Мир», 1967.