

**ОБРАЗОВАНИЕ АМИДНЫХ И ИМИДНЫХ ГРУПП  
В ВУЛКАНИЗАТАХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА,  
АКРИЛОНИТРИЛА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА**

**Л. П. Касторский, П. А. Виноградов, Т. П. Филиппова**

Ранее было показано [1], что образование поперечных связей в продуктах вулканизации сополимера бутадиена, акрилонитрила и винилиденхлорида происходит по катионному механизму с участием промежуточных карбоиммониевых катионов. В настоящем сообщении изложены результаты работы по изучению ИК-спектров продуктов вулканизации аналогичного сополимера в зависимости от содержания в нем окиси цинка.

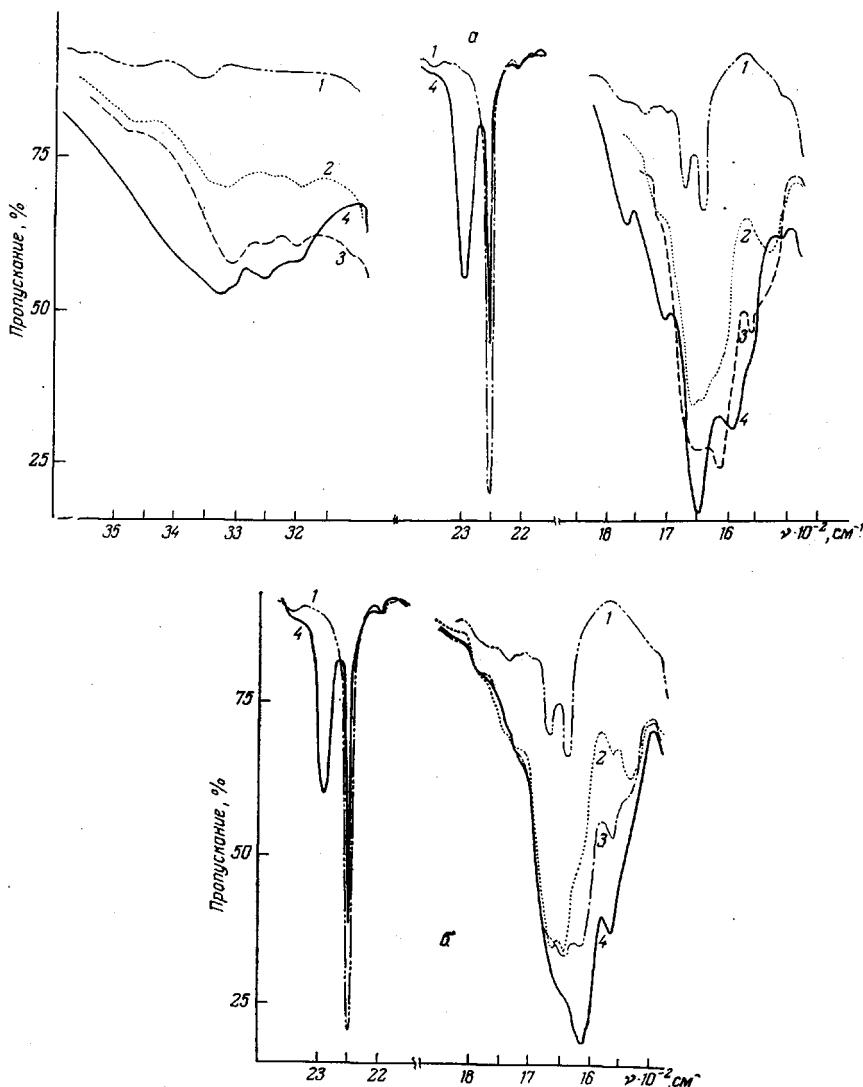
Для исследования был использован эмульсионный сополимер бутадиена, акрилонитрила и винилиденхлорида (СКНВХ-26-30), содержащий 27,2 вес.% акрилонитрильных групп и 9,1 вес.% Cl, жесткость сополимера 1475 гс. Резиновые смеси получали на микровальцах и нагревали в вулканизационном прессе при 142° в течение 60 мин. Измельченные вулканизаты экстрагировали горячим этиловым спиртом в течение 60 час. В спиртовом экстракте определяли хлорид-ион по Фольгарду. По расчету было определено содержание в вулканизатах HCl и ZnCl<sub>2</sub>. ИК-спектры образцов снимали на приборе UR-20 с использованием пленок, полученных горячим прессованием ненаполненной резиновой смеси, не содержащей антиоксиданта.

При сравнении ИК-спектра сополимера СКНВХ-26-30 со спектрами продуктов его вулканизации (рисунок, а) выявлено, что в ИК-спектрах последних появляются интенсивные полосы поглощения 1520, 1558, 1580, 1612, 1650, 1660, 3208, 3265, 3330  $\text{cm}^{-1}$ , а также ряд менее интенсивных полос при 1640, 1706, 1764 и 3480  $\text{cm}^{-1}$ . В то же время полоса нитрильной группы в сополимере (2246  $\text{cm}^{-1}$ , спектр 1, рисунок, а) уменьшает свою интенсивность в вулканизатах. Интенсивность обнаруженных полос поглощения зависит от содержания в исследуемых образцах окиси цинка и, очевидно, определяется составом продуктов, образующихся в процессе вулканизации. Состав продуктов (ммоль/100 г каучука) приведен ниже.

ZnO	0	6,1	12,4	48,2	92,6	123,0
Хлорид-ион	2,8	33,9	31,9	92,2	147,0	135,0
ZnCl <sub>2</sub>	0	6,1	12,4	46,1	73,5	67,5
HCl	7,8	11,7	7,1	0	0	0

Полоса 1520  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре 2 (рисунок, а), по литературным источникам, относится к колебаниям замещенного триазинового кольца [2]. С увеличением концентрации окиси цинка (спектр 3) образование симм-триазинов в продуктах вулканизации резко понижается, а, по данным спектра 4, полоса 1520  $\text{cm}^{-1}$  практически исчезает. В спектре 2 появляется другая интенсивная полоса поглощения при 1612  $\text{cm}^{-1}$  в виде плеча у полос 1640 и 1660  $\text{cm}^{-1}$ . При изменении содержания окиси цинка от 6,0 до 120,0 ммоль/100 г полимера интенсивность полосы 1612  $\text{cm}^{-1}$  изменяется экстремально, достигая максимума (спектр 3, рисунок, а); в спектре 4 эта полоса исчезает. По данным [2], полоса 1612  $\text{cm}^{-1}$  относится к сопряженным C=N-связям в линейной цепи.

Спектр 2 (рисунок, а) относится к образцу, полученному при избыточном (по отношению к ZnCl<sub>2</sub>) количестве HCl, который может способствовать образованию гидрохлоридов, образующихся в ходе реакции структурирования кетиминов [3]. Так, в спектре 2 появляются также полосы поглощения 1660 и 1640  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся, по-видимому, к указанным гидрохлоридам [4]. При этом интенсивности других полос значительно уменьшаются. В спектрах образцов, содержащих избыток окиси цинка (более 36 ммолей/100 г) возникают интенсивные полосы при 1650 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1580 ( $\delta_{\text{NH}}$ ), а также 3320, 3265, 3180  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к ассоциированным

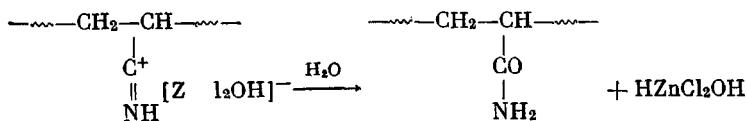


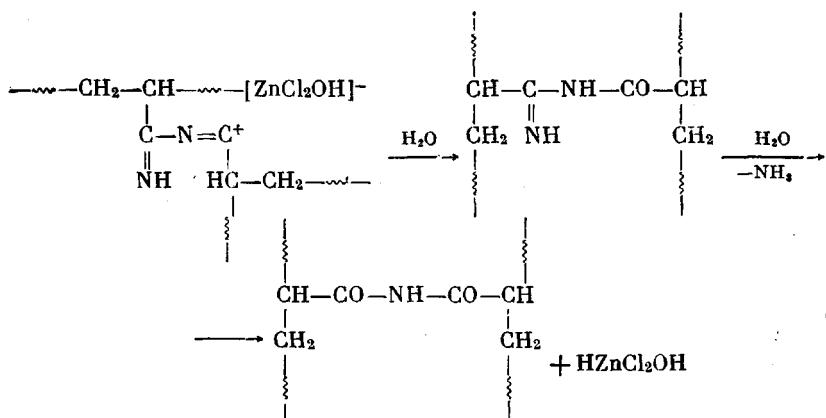
ИК-спектры продуктов вулканизации каучука СКНВХ-26-30 под действием  $ZnO$  (а) и  $ZnCl_2$  (б):

а —  $ZnO$  (ммоли): 1 — 0; 2 — 24,6; 3 — 48,2; 4 — 124,0; б —  $ZnCl_2$  (ммоли): 1 — 0; 2 — 15,0; 3 — 37,0; 4 — 73,0

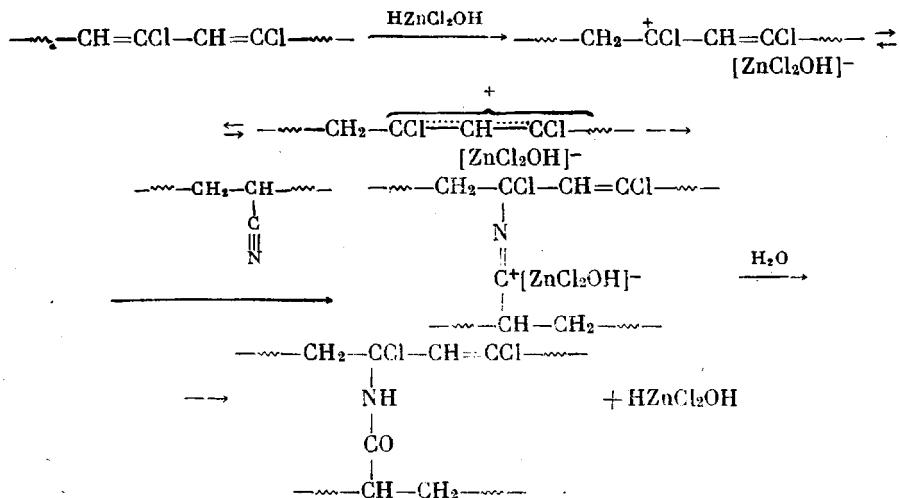
валентным колебаниям  $NH$ -групп первичных и вторичных амидов [5]. Появление более слабых полос при  $1706$  и  $1764\text{ cm}^{-1}$  свидетельствует о наличии в вулканизатах небольших количеств имидных групп [5].

Образование первичных амидных и имидных групп в структурированных сополимерах, вероятно, происходит по реакции взаимодействия карбоиммониевых катионов [1] с реакционной водой, в результате чего происходит обрыв растущих цепей. Взаимодействие карбоиммониевых катионов с водой может привести только к образованию либо первичных амидов, либо имидов





Однако спектроскопические данные указывают на присутствие в структурированных образцах больших количеств монозамещенных амидов (спектр 4, рисунок, а). Можно допустить, что такие структуры, соответствующие вторичным амидам, образуются в процессе вулканизации по реакции Риттера превращением нитрильных групп каучука СКНВХ-26-30 под действием макромолекулярных карбокатионов [6]. Наличие в структурированных полимерах типа СКНВХ-26-30 сопряженных связей за счет дегидрохлорирования винилиденхлоридных звеньев способствует получению под влиянием цинковых комплексов стабилизированных аллильных карбокатионов [7], которые, по-видимому, и участвуют в реакции Риттера



Известно, что гидрохлориды кетиминов легко подвергаются гидролизу [8]. Для подтверждения существования в вулканизатах вышеуказанных структур нами был проведен гидролиз пленок образцов толщиной 15—25 мкм, продукты которого анализировали методом ИК-спектроскопии. Было показано, что гидрохлориды кетиминов полностью превращались в кетоны уже при выдерживании пленок в дистиллированной воде при 20° 12 час. Амидные группы в этих условиях оказались незатронутыми гидролизом.

Изучение вулканизатов СКНВХ-26-30, полученных в аналогичных условиях, под влиянием безводного  $ZnCl_2$  подтверждает высказанное предположение о роли реакционной воды в процессе вулканизации (рисунок, б). Так, безводный  $ZnCl_2$  способствует образованию в вулканизатах структур симм-триазинов, сопряженных  $C=N$ -связей в линейной и циклической цепи (полосы 1520, 1558, 1612  $cm^{-1}$ ), а также гидрохлоридов

кетиминов (полосы 1640, 1660  $\text{см}^{-1}$ ). В то же время амиды и имиды в этих условиях не образуются даже при избытке  $\text{ZnCl}_2$ .

Таким образом, инициирование процесса вулканизации под влиянием  $\text{ZnCl}_2$ , по-видимому, осуществляется только за счет координационно-ненасыщенного комплекса  $\text{HZnCl}_3$ , тогда как окисная вулканизация сополимера СКНВХ-26-30 может протекать под действием координационно-ненасыщенных комплексов  $\text{HZnCl}_3$  и  $\text{HZnCl}_2\text{OH}$ .

Ярославский завод синтетического каучука

Поступила в редакцию  
11 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. П. Касторский, П. А. Виноградов, К. Е. Гавшинова, Н. Г. Арсеньева, Высокомолек. соед., Б14, 815, 1972.
- В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C 4, 1009, 1964.
- Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, Ж. общ. химии, 32, 591, 1962.
- К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965, стр. 48.
- А. Кросс, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 97.
- J. J. Ritter, P. P. Minieri, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4045, 1948.
- Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, Высокомолек. соед., Б10, 436, 1968.
- Сб. Органические реакции, вып. 5, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 286.

УДК 541.64 : 539.3

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина

Зависимость напряжение — деформация ( $\sigma - \varepsilon$ ) и влияние на нее морфологии хорошо изучены для полимеров с высоким значением предельной степени кристалличности [1—3] и для закристаллизованного НК [4]. Данные для других эластомеров практически отсутствуют. Не имеется также и достаточных данных об изменении морфологии в процессе деформирования эластомеров [5—9].

Нами были исследованы быстро кристаллизующиеся эластомеры: полихлоропрен марки наирит НП (ПХП) и полиуретан марки СКУ-8 (ПУ) — пленки из раствора толщиной  $d \sim 10 \text{ мкм}$ , различающиеся размером сферолитов ( $D = 60—100$  и  $1—3 \text{ мкм}$ ) и изготовленные в прессе [10].

Деформационные характеристики определяли при растяжении образцов на разрывной машине с подключенным к ней датчиком индуктивности и самопишущим прибором БВ-662, степень кристалличности — по изменению плотности [11], а морфологию — с помощью микроскопа МБИ-6.

Напряжение  $\sigma$  при данной деформации  $\varepsilon$  рассчитывали на истинное сечение образца.

У предельно закристаллизованных образцов каучуков ПУ и ПХП \* (пленки из растворов (рис. 1), образцы, изготовленные в прессе (рис. 2, a, кривая I)) вид деформационных кривых такой же, как у НК [4] и полиме-

\* Пленки, полученные из раствора, имеют значительно меньшую величину модуля упругости, чем образцы, изготовленные в прессе. Одной из причин, объясняющих различие в модулях, может быть наличие абсорбированного растворителя или пустот после его удаления.