

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ГЕКСАХЛОР-*n*-КСИЛОЛА В ДИЕНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ

*Соколова Л. В., Гришин Б. С., Шершнев В. А.,
Туторский И. А., Юровская И. С.*

Изучение вулканизации эластомеров, как и других твердофазных химических процессов, протекающих в полимерной матрице, не возможно без знания особенностей процесса растворения низкомолекулярных веществ в полимерах. Процесс диффузионного перемещения молекул низкомолекулярного вещества в полимерной матрице чувствителен к его структуре, что позволяет получить о ней информацию, малодоступную традиционным спектральным методам.

В работе рассмотрены особенности растворения вулканизующего агента — гексахлор-*n*-ксилола (ГХК) в диеновых эластомерах: *цикло*-1,4-полиизопрене и *цикло*-1,4-полибутиадиене, а также влияние ГХК, предварительно введенного в матрицу полимера, на процесс растворения серы.

Исследования проводили в интервале температур 20–80°. Полибутиадиен марки «Карифлекс ВР-11» и полиизопрен марки «Карифлекс ИР-305» были предварительно очищены переосаждением из их растворов в бензоле метиловым спиртом. Натуральный каучук (светлый креп) был предварительно экстрагирован по обычной методике. ГХК очищали перекристаллизацией из раствора в серном эфире. Серу очищали двукратной кристаллизацией из раствора в бензоле. Тиомочевину перекристаллизовывали из раствора в хлороформе. Канальное соединение тиомочевины и ГХК мольного состава 3 : 1 получали по методике [1]. Гранулы твердых ГХК и серы получали из их расплавов. Введение низкомолекулярного вещества в матрицу эластомера проводили на микровальцах. Образцы затем выдерживали при 60° в течение 2 час. и через сутки проводили измерения. Скорость растворения серы и ГХК в диеновых эластомерах определяли по методу [2]. В каждом опыте одновременно снимали кинетику растворения четырех гранул низкомолекулярного вещества разного размера и определяли время $t_{0,9}$, за которое сферическая гранула приведенного размера ($R=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}$) растворится на 10%. Величину $t_{0,9}^{-1}$ принимали за скорость растворения низкомолекулярного вещества в данном эластомере при данной температуре. Ошибка в определении $t_{0,9}$ составляла $\pm 5\%$.

Температурные зависимости скорости растворения гранул ГХК в полибутиадиене имеют линейный характер и подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 1). Кажущаяся энергия активации растворения ГХК в полибутиадиене составляет $16,1 \pm 1 \text{ ккал/моль}$.

В отличие от полибутиадиена на температурных зависимостях скорости растворения ГХК в синтетическом и натуральном полиизопрене отмечен излом прямых при температуре $43 \pm 3^\circ$ (рис. 1). Кажущаяся энергия активации растворения ГХК для верхней ветви зависимости $1/t_{0,9}$ от $1/T^\circ$, К — $15,5 \pm 1 \text{ ккал/моль}$, для нижней — $22,8 \pm 1 \text{ ккал/моль}$. Введение в матрицу полиизопрена до 7% ГХК, а также создание достаточно редкой сетки в результате вулканизации натурального каучука 1 вес.% ГХК при 150° в прессе в течение 1 часа не изменяют характер температурной зависимости скорости растворения ГХК (рис. 1).

Предварительные эксперименты показали, что растворимость ГХК в полиизопрене и полибутиадиене превышает 10% [3]. Поэтому расчет коэффициента диффузии D и равновесной растворимости c_0 ГХК проводили по уравнению [4] для случая высокой растворимости низкомолекулярного вещества в полимерной матрице. Величина экспериментально определенной равновесной растворимости ГХК в полибутиадиене $\sim 0,71 \text{ г}/\text{см}^3$, в полиизопрене $\sim 0,42 \text{ г}/\text{см}^3$ при 70°.

Следует отметить, что растворимость твердых низкомолекулярных веществ в полимерах, как правило, не превышает $0,1 \text{ г}/\text{см}^3$. При столь высокой растворимости ГХК в диеновых эластомерах коэффициент диффу-

зии его, например в полибутадиене, находится на уровне с другими низкомолекулярными веществами и составляет $8,7 \cdot 10^{-7}$ сек/см².

Температурные зависимости коэффициента диффузии и равновесной растворимости ГХК в диеновых эластомерах подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 2). Значение энергии активации диффузии $E_a = -9,8$ ккал/моль, теплота растворения ГХК $\Delta H_p = 4,5$ ккал/моль в полибутадиене. Анализ температурных зависимостей коэффициента диффузии и равновесной растворимости ГХК в полизопрене показал, что излом на температурной зависимости скорости растворения связан с изломом на

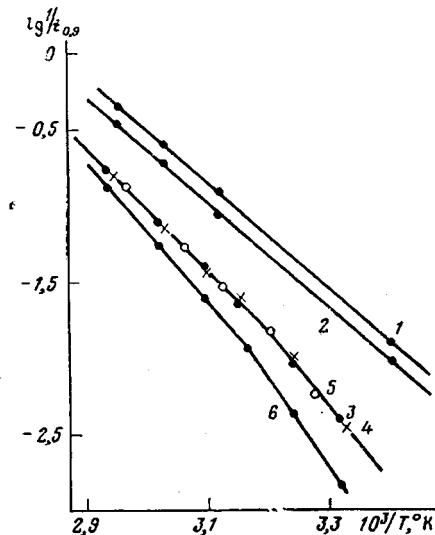


Рис. 1

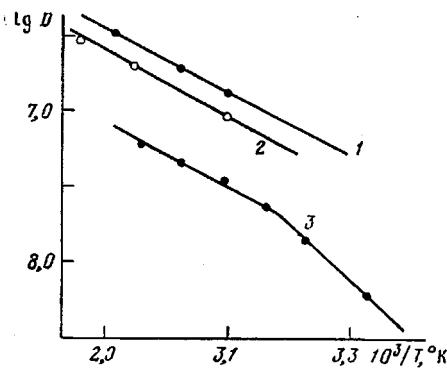


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости скорости растворения ГХК в цис-1,4-полибутадиене (1), смеси полибутадиена с 10% ГХК (2), синтетическом (3) и натуральном цис-1,4-полизопрене (4), вулканизате на основе натурального каучука (5) и смеси полизопрена с 7% ГХК (6)

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента диффузии ГХК в полибутадиене, содержащем ГХК: 0-15 (1), 20-35% (2), и в полизопрене (3)

температурной зависимости коэффициента диффузии (рис. 1 и 2). Энергия активации диффузии ГХК для верхней ветви равна 9,8 ккал/моль и для нижней ветви — 16,8 ккал/моль. Теплота растворения ГХК в полизопрене $\Delta H_p = 5,4$ ккал/моль.

Причиной наблюдаемого излома температурной зависимости коэффициента диффузии ГХК в полизопрене при $43 \pm 3^\circ$ является высокотемпературный релаксационный переход. На возможность существования такого релаксационного перехода в натуральном каучуке при 43° указывал Буд [5]. Излом температурной зависимости коэффициента диффузии серы в синтетическом полизопрене был обнаружен диффузионно-сорбционным методом авторами работы [6]. Причиной этого излома в натуральном и синтетическом полизопрене может являться частичное разрушение упорядоченных образований цепей макромолекул. Эти упорядоченные образования могут представлять собой ассоциированные спирализованные участки цепей цис-1,4-полизопрена [7, 8].

Коэффициент диффузии ГХК при введении его в матрицу диеновых эластомеров в количестве до 15% не изменяется, что указывает на возможность образования комплекса с переносом заряда. При дальнейшем увеличении концентрации ГХК до 15% в матрице эластомера коэффициент диффузии уменьшается (рис. 3). Протекание реакции образования

Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии ГХК в полибутадиене (1) и полизопрене (2) при 68°

Рис. 4. Концентрационная зависимость скорости растворения серы в полибутадиене, содержащем тиомочевину (ТМ) (1), канальное соединение ГХК и тиомочевины (2), ГХК (3) и смесь тиомочевины с ГХК (4) при 68°

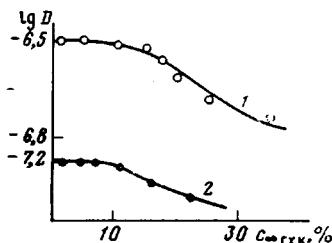


Рис. 3

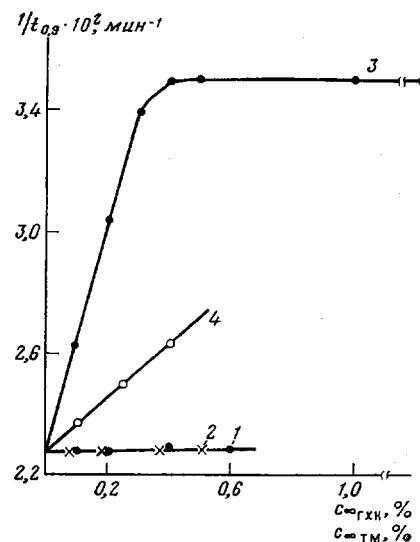


Рис. 4

комплекса с переносом заряда между ГХК и диеновыми эластомерами, очевидно, и обуславливает высокую растворимость кристаллического вещества — ГХК в эластомерах, а также отмеченную зависимость коэффициента диффузии от концентрации ГХК в этих эластомерах.

Известно, что система ГХК — сера является эффективной вулканизующей группой, позволяющей получать вулканизаты на основе бутадиенсодержащих эластомеров с хорошими прочностными и динамическими свойствами [9]. В связи с этим представляло интерес рассмотреть влияние ГХК на растворение серы в матрице полибутадиена. Концентрационная зависимость скорости растворения серы в присутствии ГХК представлена на рис. 4. С увеличением концентрации ГХК в матрице полибутадиена до 0,4% наблюдается рост скорости растворения серы, при дальнейшем увеличении концентрации ГХК до 10% $t_{0,9}^{-1}$ практически не изменяется.

Обнаруженная особенность растворения серы в матрице полибутадиена, содержащей ГХК, свидетельствует о возможности образования комплекса с переносом заряда между молекулами ГХК и двойными связями эластомера. Так, ГХК, введенный в матрицу полибутадиена в виде канального соединения с тиомочевиной, как и свободная тиомочевина в количестве 0,4%, не оказывает влияния на скорость растворения серы (рис. 4). Механическая смесь тиомочевина — ГХК мольного состава 3 : 1, где, очевидно, не все молекулы ГХК связаны с молекулами тиомочевины посредством водородных связей, ускоряет растворение серы, но в меньшей степени.

Полученные экспериментальные данные показывают, что ГХК является особым вулканизующим агентом для диеновых каучуков, так как имеет необычно высокую растворимость и увеличивает скорость растворения основного вулканизующего агента — серы.

Все это указывает на перспективность применения ГХК в составе вулканизующих групп с целью повышения качества резин.

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

Поступила в редакцию
4 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шершинев, Л. В. Соколова, Каучук и резина, 1979, № 4,
2. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Е. Э. Поганов, Высокомолек. соед., A16, 1514, 1974.
3. Л. В. Соколова, В. А. Шершинев, Тезисы докладов на III Всесоюзной конференции «Диффузионные явления в полимерах», ч. I, Рига, 1977, стр. 105.

4. И. А. Тугорский, И. С. Юровская, Б. С. Гришин, Высокомолек. соед., 521, 25, 1979.
 5. Г. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
 6. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, И. С. Юровская, Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по релаксационным явлениям в полимерах, Ереван, 1975.
 7. H. Fikentsher, H. Mark, Kautschuk, 6, 2, 1930.
 8. K. Mack, J. Amer. Chem. Soc., 56, 2757, 1930.
 9. В. А. Шершев, В. В. Глушко, Б. А. Догадкин, А. И. Курмеева, Каучук и резина, 1972, № 4, 20.
-

УДК 541.64:547.759

КАТИОННАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ 9-АЛКЕНИЛКАРБАЗОЛОВ

Горбачев С. Г., Филимонов В. Д., Сироткина Е. Е.

Поли-9-винилкарбазол (ПВК) и некоторые его замещенные в ядре производные изучены достаточно хорошо. Стимулом для их исследования явились известные фоточувствительные свойства данного ряда полимеров. Полимеры же 9-алкенилкарбазолов практически не исследованы, однако они могут представлять значительный теоретический и практический интерес. Как известно, фоточувствительные свойства ПВК во многом определяются спиралеобразной конформацией, которая обеспечивает возможность перекрывания π-электронных облаков карбазольных ядер [1]. Введение же заместителей в алифатическую цепь макромолекулы ПВК может существенным образом изменить ее конформацию. Тем самым в перспективе открываются новые возможности для модификации свойств ПВК.

Объектами изучения в настоящей работе являлись *транс*- и *цис*-9-пропенилкарбазолы (*транс*- и *цис*-ПК), 3,6-дихлор-*транс*-9-пропенилкарбазол (Cl-ПК), а также *транс*-9-бутиенилкарбазол (БК).

Все *транс*-изомеры синтезировали путем пиролиза соответствующих 9-(1-изопропилоксиалик) карбазолов [2], *цис*-ПК получали изомеризацией 9-аллилкарбазола действием трет-БuOK в ДМСО [2]. Мономеры, очищенные вакуумперегонкой и двукратной кристаллизацией из метанола, имели следующие т. пл.: *транс*-ПК 53–54°, *цис*-ПК

Таблица 1

Условия димеризации и олигомеризации 9-алкенилкарбазолов
(Концентрация мономеров 0,5 моль/л, катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
растворитель – нитрометан *)

Опыт №	Мономер	Катализатор $c \cdot 10^{-3}$, моль/л	Тетрацян-этilen $c \cdot 10^{-4}$, моль/л	T, °C	Время, мин.	Конверсия, %
1	<i>транс</i> -ПК	3	—	0	60	61
2		9	—	0	5	81
3		3	—	10	180	60
4		3	1,5	0	5	87
5		3	3	0	5	80
6		3	9	0	5	89
7		3	—	-25	5	82
8	БК	3	—	0	40	90
9		3	—	10	240	88
10		3	1,5	0	40	93
11		3	3	0	40	94
12		3	9	0	40	92

* Опыты 3 и 9 — бензол.