

ИССЛЕДОВАНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

1. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ПРИ ПОМОЩИ ГИДРОЛИЗА

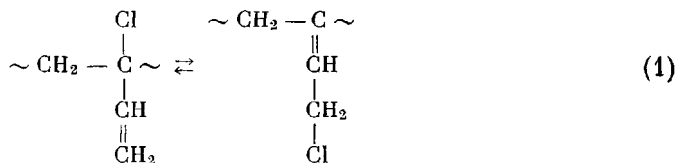
Д. М. Сандомирский, Э. М. Спектор

Высокие технико-экономические показатели материалов, получаемых в результате вулканизации натурального латекса (вультекса, ревультекса), обусловили широкое распространение этих продуктов за рубежом. Из вулканизированного латекса получают резиновую обувь, прорезиненные ткани, клеи, игрушки, резиновые нити, оболочки и т. п. [1, 2]. В смеси с битумной эмульсией его применяют в дорожном строительстве [3].

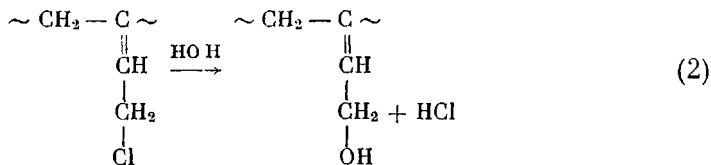
В связи с организацией в нашей стране производства товарных синтетических латексов возникла проблема разработки методов получения вулканизированных синтетических латексов. Вулканизация синтетических бутадиенстирольных и бутадиеннитрильных латексов описана в ряде работ [4, 5].

Среди товарных синтетических латексов отечественного производства особое место занимают полихлоропреновые латексы наириты Л-3, Л-4 и Л-7. Это единственная группа латексов, которые по прочности геля и клейкости пленки приближаются к натуральному латексу. Пленки из этих латексов обладают также высоким сопротивлением свето-озонному старению. При изготовлении изделий непосредственно из наиритового латекса невозможно применять вулканизирующие агенты, обычные для полихлоропренового каучука — окись магния и окись цинка; при введении в латекс они вызывают его желатинирование или коагуляцию. Поэтому этот латекс в настоящее время используют только для изготовления таких изделий, где достаточная прочность достигается при термовулканизации — перчатки, шары-пилоты и т. п. [7]. При полимеризации полихлоропрена наряду со связями 1,4 образуется небольшое количество связей 1,2, что приводит к наличию в молекуле полимера ~1,5% лабильного хлора [6]. Ковачич и Андерсен [6] установили, что по мере удаления из полимера лабильного хлора падает способность к вулканизации окисью цинка. Старение неопреновых латексов при хранении также обусловлено гидролизом аллильного хлора, по аналогии с реакцией сольволиза α, α -диметилаллилхлорида (3-хлор-3-метил-1-бутена) [8]. Ковачич и Андерсен предложили следующий механизм реакции:

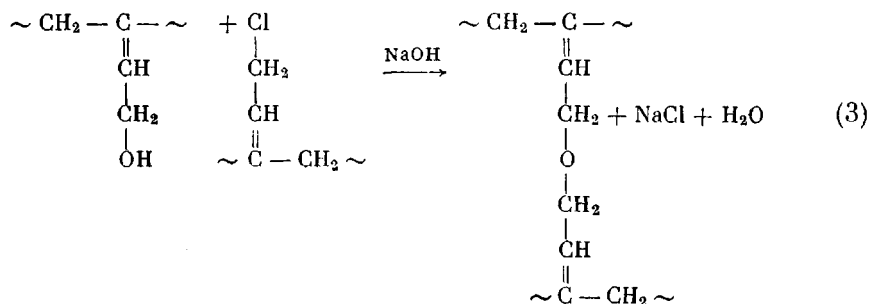
1. Основной особенностью гидролиза полихлоропрена является протекающее одновременно с основными реакциями «клайзеновской перегруппировки» в звеньях 1, 2 полихлоропрена, приводящей к образованию аллильной структуры:



2. В процессе гидролиза аллильный хлор замещается на гидроксильную группу:



3. При достаточно высоком pH системы может происходить последующее структурирование за счет взаимодействия этих гидроксильных групп с оставшимся аллильным хлором:



Можно думать, что процесс гидролиза, приводящий к структурированию полимера, может быть использован для вулканизации полихлоропреновых латексов.

Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния гидролиза наиритовых латексов на физико-механические свойства получающихся пленок.

Для исследования процесса гидролиза были использованы два образца серийных наиритовых латексов марки Л-4: 1) наирит Л-4, выпущенный в апреле 1957 г., в дальнейшем обозначенный латекс I; 2) наирит Л-4, выпущенный в ноябре 1958 г., в дальнейшем обозначенный латекс II.

Физико-механические свойства пленок из исходных латексов приведены в табл. 1. Сушку пленок из исходных и гидролизованных латексов производили при комнатной температуре.

Таблица 1

Физико-механические свойства пленок из исходных латексов

Латекс	Модуль (кг/см ²)		Сопротивление разрыву, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
	300 %	500 %			
I	3,5	9,0	38,0	800	40
II	6,5	12,0	65,0	1100	60

Степень вулканизации полимера в латексе определяли по изменению физико-механических свойств и максимума набухания [6, 9]. Исходный полимер практически нерастворим в обычных растворителях, так как он почти нацело состоит из μ -полимера хлоропрена.

В дополнение к общепринятым методам физико-механических испытаний [10] определяли текучесть пленок при длительной постоянной деформации. Так как полимер наиритовых латексов почти целиком состоит из нерастворимого μ -полимера, можно ожидать, что пластическая деформация латексных пленок будет происходить за счет взаимного перемещения отдельных глобул внутри пленки. Таким образом, текучесть пленок в этом случае можно рассматривать как критерий сил межглобулярного

взаимодействия, которые должны заметно меняться в процессе вулканизации латекса.

Образцы пленок с нанесенными на них метками растягивали на 100% и удерживали при таком удлинении 20 суток (при комнатной температуре). Затем освобожденные из зажимов пленки подвергали набуханию в

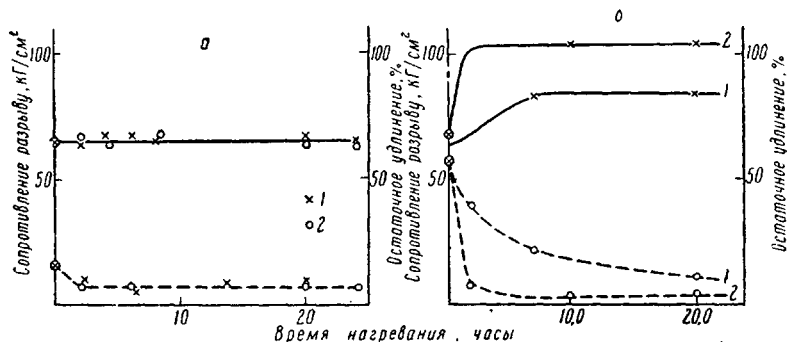


Рис. 1. Изменение сопротивления разрыву и остаточного удлинения при нагревании (90°): а — латекса I; б — латекса II

Сплошные кривые — сопротивление разрыву; пунктирные — остаточное удлинение; 1 — без щелочи, 2 — со щелочью

парах бензола до полного снятия высокоэластической деформации (6 суток). После отбухания измеряли истинную остаточную деформацию (текучесть).

Собственно процесс гидролиза, т. е. выделение аллильного хлора в серум латекса, контролировали путем прямого потенциометрического титрования латекса азотнокислым серебром (титрование было проведено С. С. Гусевой). Навеску в 20 г исходного латекса смешивали с 1 г неионогенного эмульгатора ОП-7 и разбавляли 225 г дистиллированной воды. Полученную латексную смесь подкисляли 0,1 н. раствором HNO_3 , после чего проводили потенциометрическое титрование 0,1 н. раствором AgNO_3 .

Гидролиз при комнатной температуре. Андерсен и Арнольд [11] показали, что процесс старения неопреновых латексов при комнатной температуре отличается от старения при повышенной температуре лишь скоростью и протекает по тому же механизму. Для изучения этого процесса наблюдали в течение двух лет за латексом I, изготовленным в апреле 1957 г. В табл. 2 показано наблюдавшееся при этом изменение физико-механических свойств пленок. За это время в серум латекса выделилось 0,28% хлора от веса полимера.

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств пленок из латекса I, хранившегося два года

Продолжительность хранения латекса, месяцы	Модуль, кг/см²		Сопротивление разрыву, кг/см²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
	300 %	500 %			
1	3,5	9,0	38,0	800	40
24	8,0	12,0	68,0	830	6

Гидролиз при нагревании. Латекс II нагревали 25 час. при 90°. На рис. 1, а и б показано изменение физико-механических свойств пленок, полученных из прогретого латекса.

Гидролиз при нагревании в присутствии щелочи. Вторая стадия гидролиза — образование эфирных связей между молекулярными цепями (3) идет в щелочной среде. Для ускорения этого процесса в латекс II вво-

дили 2 вес. части КОН на 100 вес. частей каучука в латексе и полученную латексную смесь нагревали 30 час. при 90°. На рис. 1 показаны происходящие при этом изменения физико-механических свойств пленок.

На рис. 2,а показано изменение максимума набухания и текучести при нагревании латекса II со щелочью и без нее. При введении 2 вес.

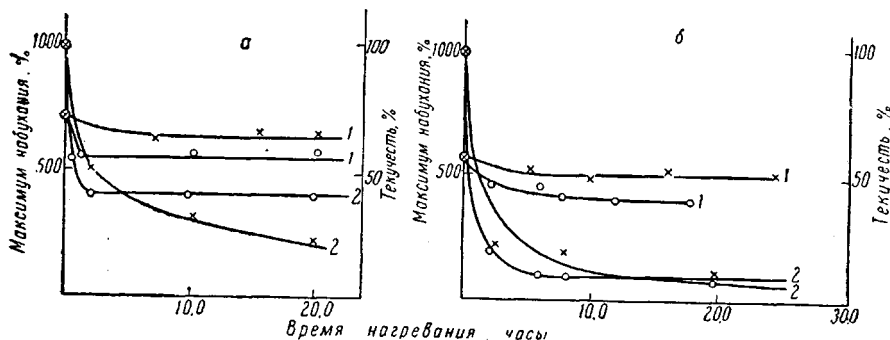


Рис. 2. Изменение максимума набухания и текучести при нагревании (90°):
а — латекса II; б — латекса I:

1 — максимум набухания, 2 — текучесть; × — без щелочи, o — со щелочью

частей КОН на 100 вес. частей каучука в латекс I после двух лет хранения и последующего нагревания при 90° дальнейшего изменения физико-механических свойств пленок не наблюдалось, однако количество выделяющегося в серум аллильного хлора значительно возросло (см. рис. 1,а и 3). Для дальнейшей интенсификации процесса в смесь латекса II со щелочью вводили различные катализаторы процессов гидролиза и этерификации — каолин, нефелин, силикат калия и т. п. [12]. Однако все эти добавки не вызвали дальнейшего повышения физико-механических свойств пленок.

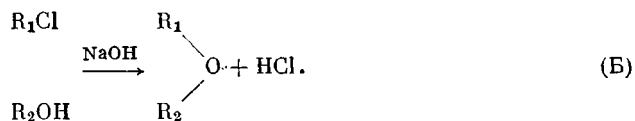
Обсуждение результатов

Согласно схеме, предложенной Андерсенем и Ковачичем [6], процесс структурирования вследствие гидролиза протекает в две стадии.

I с т а д и я. Замещение лабильного хлора в полимере на гидроксильную группу с выделением этого хлора в серум латекса в виде HCl:



II с т а д и я. Взаимодействие групп R—OH с еще негидролизованым аллильным хлором полимера с образованием кислородных мостиков между цепями



Последняя реакция идет в сильно щелочной среде. Свежие наиритовые латексы, к которым прибавлен аммиак, имеют pH 9,5—10,0; в ходе первой стадии гидролиза происходит постепенное понижение pH в результате выделения HCl до 7,5—8,0.

Таким образом протекание реакции (A) в условиях слабощелочных латексов замедляет ход последующей реакции (B), так как последняя может происходить только в сильнощелочной среде. По влиянию реакции (A) на реакцию (B) наиритовые латексы существенно отличаются от неопреновых латексов, к которым прибавлен NaOH и имеющих сильнощелочную реакцию (pH 12,4) [13]. При наличии такой высокой исходной щелочности протекание реакции (A) не должно заметно влиять на ход

реакции (Б), т. е. неопреновые латексы при хранении могут структурироваться значительно глубже наиритовых. Это хорошо видно по данным потенциометрического титрования латекса I после двух лет хранения, когда в серум латекса выделяется всего 0,28% хлора. Нагревание этого латекса при 90° привело к дальнейшему выделению хлора до 0,75%.

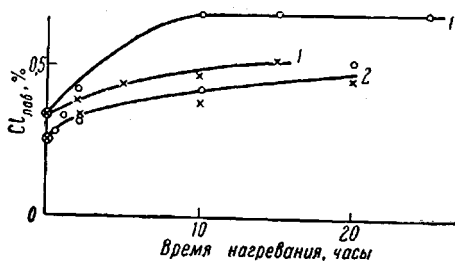


Рис. 3

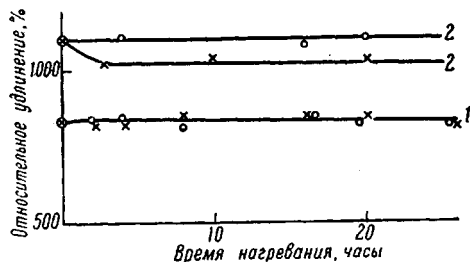


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика выделения лабильного хлора при нагревании (90°) латексов I и II: 1 — латекс I; 2 — латекс II, × — без щелочи, ○ — со щелочью

Рис. 4. Изменение относительного удлинения при нагревании (90°) латексов I и II: 1 — латекс I; 2 — латекс II; × — без щелочи, ○ — со щелочью

Если допустить, что прекращение выделения HCl при длительном нагревании связано с полным исчерпанием лабильного хлора в полимере, то тогда, сопоставляя количества лабильного хлора в серуме латекса до и после нагревания, можно сделать вывод, что за два года хранения в серум латекса выделилось лишь ~ 50% от всего количества лабильного хлора. При сравнении данных потенциометрического титрования латексов I и II (рис. 3) видно заметное различие в кинетике выделения аллильного хлора. Если в латексе II кинетика выделения аллильного хлора в случае чистого латекса и латекса с 2 вес. частями КОН выражается практически одной кривой, то в случае латекса I в присутствии щелочи хлора выделяется значительно больше. При нагревании неопреновых латексов [6] количество выделяющегося хлора не зависит от pH в широком интервале значений от 3 до 12.

Такое anomальное влияние pH на выделение лабильного хлора из латекса I можно объяснить следующим образом: при хранении латекса I в течение двух лет происходило непрерывное выделение хлора, которое привело к понижению pH до 8,0. При таком низком pH в большей мере шел процесс гидролиза, чем структурирования. При введении в латекс щелочи и последующем нагревании началось более интенсивное взаимодействие между гидроксильными группами и оставшимся лабильным хлором (структурирование), которое привело к дальнейшему выделению последнего. При нагревании латекса I без щелочи, вследствие того что лабильный хлор остался, по-видимому, лишь в глубине глобул, его замещение гидроксильными группами было затруднено, и выделение хлора шло с меньшей скоростью.

Интересной особенностью структурирования полихлоропрена в процессе гидролиза как при комнатной, так и при повышенной температуре является сохранение высоких значений исходного относительного удлинения (см. рис. 4 и табл. 2). Последнее выгодно отличает этот процесс от структурирования при помощи кислородных мостиков других полимеров, например полибутадиена, у которого при структурировании происходит падение относительного удлинения [14].

Как видно из рис. 1 и 2,а, структурирование, приводящее к росту прочности, хорошо коррелируется с изменением максимума набухания и текучести пленок. При сравнении текучести пленок из латекса II, нагре-

вавшегося со щелочью и без нее, обращает на себя внимание большее падение текучести в пленках из латекса, нагревавшегося без щелочи. Это объясняется, по-видимому, тем, что образовавшиеся в этом случае гидроксильные группы значительно увеличивают интенсивность межмолекулярного взаимодействия, что особенно заметно при небольших деформациях, применяющихся при определении текучести (100%), когда кристаллизация еще не имеет места.

Изменение максимума набухания показывает, что в случае латекса II (как наиболее типичного) (рис. 2,а) структурирование происходит за первые 2 часа нагревания. Это хорошо иллюстрируется кривой изменения прочности пленок. Прекращение дальнейшего структурирования можно объяснить уменьшением вероятности одновременного нахождения рядом гидроксильных групп и аллильного хлора вследствие уменьшения количества последнего и сшивания цепей кислородными мостиками (стерическое препятствие движению сегментов). При нагревании латекса II без щелочи процессы структурирования также имеют место, но протекают значительно медленнее. Аналогичные результаты получены при нагревании со щелочью наиритовых латексов марки Л-7.

Выводы

1. Гидролиз полихлоропреновых латексов приводит к структурированию полимера и к изменению физико-механических свойств пленок, аналогичным происходящим при вулканизации.

2. «Вулканизация» полихлоропреновых латексов путем гидролиза ускоряется и степень ее увеличивается при введении в латекс щелочи и повышении температуры.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова
Завод «Красный богатырь».

Поступила в редакцию
30 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Noble, *Latex in Industry*, N. Y., 1953, p. 214—217.
2. *India Rubber Journal*, 93, 135, 1937.
3. В. В. Рососк, *J. Amer. Concrete Inst.*, 17, 565, 1946.
4. G. H a n k e, R. S c h u l t z. Пат. ФРГ, 898674, 1953.
5. А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Минц, П. И. Захарченко, *Каучук и резина*, 1958, № 5, 3.
6. D. E. Andersen, P. Kovacic, *Industr. and Engng. Chem.*, 47, 171, 1955.
7. В. В. Черная, *Хим. наука и пром-сть*, 4, 50, 1959.
8. N. G. J o u n g, S. W i n s t e i n, H. L. G a r i n g, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1958, 1951.
9. С. С. В о ю ц к и й, Н. М. Ф о д и м а н, Р. М. П а н и ч, *Каучук и резина*, 1959, № 2, 15.
10. ГОСТ 270—53.
11. D. E. Andersen, R. G. Arnold, *Industr. and Engng. Chem.*, 45, 2727, 1953.
12. Г. С. У и т б и, *Синтетический каучук*, Госхимиздат, 1957, стр. 82.
13. О. Б. Л и т в и н о в, *Синтетические латексы*, Госхимиздат, 1953, стр. 89—100.
14. Б. А. Д о г а д к и н, *Химия и физика каучука*, Госхимиздат, 1947, стр. 377.

INVESTIGATION OF THE VULCANIZATION OF POLYCHLOROPRENE LATEXES. I. VULCANIZATION BY MEANS OF HYDROLYSIS

D. M. Sandomirskii, E. M. Spector

S u m m a r y

The aging of polychloroprene latexes of the type of nairite L-4 at room and elevated temperatures has been investigated. A study was made of the effect of hydrolysis, as the basic factor in the aging of polychloroprene in latex, on the physicommechanical properties of films obtained by drying of nairite latexes. The hydrolysis of polychloroprene increases the tensile strength of the films, without changing the relative elongation values. The addition of alkali greatly accelerates the process. The heating of the latex in the presence of alkali may be regarded as a sort of «vulcanization» of the polymer in the latex.