ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III 1961 № 8

ИССЛЕДОВАНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

III. ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИЗА НА ИОННОЕ ОТЛОЖЕНИЕ

Э. М. Спектор, Д. М. Сандомирский

Процесс ионного отложения каучука из полихлоропреновых латексов широко применяется для изготовления шаров-пилотов, резиновых перчаток и других изделий. Несмотря на хорошо изученную технологию и ряд теоретических работ [1, 2, 3], многие стороны этого процесса остаются неясными. В частности не вполне ясны причины изменения технологических свойств полихлоропреновых латексов при их старении, не всегда может быть объяснено влияние природы фиксатора на кинетику ионного отложения [3, 4].

Следует отметить, что на ионное отложение влияет не только природа электролита, но и применяемый растворитель, причем имеет место влияние не только на кинетику отложения, но и на свойства пленки (рис. 1 и табл. 1).

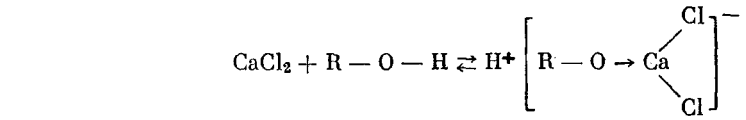
Таблица 1

Влияние фиксатора на свойства пленок, полученных ионным отложением из полихлоропренового латекса наирит Л-4

Фиксатор	Сопротивление разрыву, *кГ/см²*	Модуль, *кГ/см²*, %		Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
		300	500		
Уксусная кислота	54	5,1	20,6	940	10
20%-ный раствор $CaCl_2$ в смеси спирта и ацетона (фиксатор 1)	73	10,6	18,2	890	4
20%-ный раствор $CaCl_2$ в воде (фиксатор 2)	115	11,3	22,6	950	6

Процесс ионного отложения из латексов до последнего времени рассматривался, главным образом, с позиций коллоидной химии — как астабилизация отрицательно заряженных глобул катионами фиксатора. В последнее время было показано [2, 3], что эта астабилизация может быть обусловлена не только чисто коллоидохимическими факторами, но и превращением защитных веществ глобул при реакции с фиксатором в водонерастворимые мыла. Было показано также [5], что в случае латексов, полимер которых содержит карбоксильные группы, может происходить химическое взаимодействие фиксатора непосредственно с каучуком. Однако химическая сторона процесса ионного отложения учитывалась до настоящего времени недостаточно. В то же время может иметь место химическое взаимодействие фиксатора даже с растворителем.

В настоящее время наиболее распространенным фиксатором является хлористый кальций. Эта соль, как и хлориды некоторых других металлов (Zn, Al и др.), обладает свойством образовывать со спиртами устойчивые комплексные соединения кислого характера [6]:



$$CaCl_2 + R-O-H \rightleftarrows H^+ \left[R-O \rightarrow Ca \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right]^- \quad (1)$$

Таким образом, когда фиксатор готовят растворением хлористого кальция в смеси спирта и ацетона, получается не раствор двухвалентного электролита, а раствор одноосновной кислоты и, естественно, кинетика ионного отложения будет отличаться от кинетики при применении водного раствора хлористого кальция. Непосредственное определение содержания свободного хлористого кальция в фиксаторе 2 действительно показало, что оно составляет только ~17% от всего количества растворенной соли. (Свободный хлористый кальций определяли комплексометрическим титрованием 0,1 н. раствором трилона Б с индикатором мурексидом.) Естественно, что меньшее содержание двухвалентной соли приводит к снижению скорости отложения (см. рис. 1). Как будет показано ниже, это же является причиной более низкого сопротивления пленок разрыву (см. табл. 1).

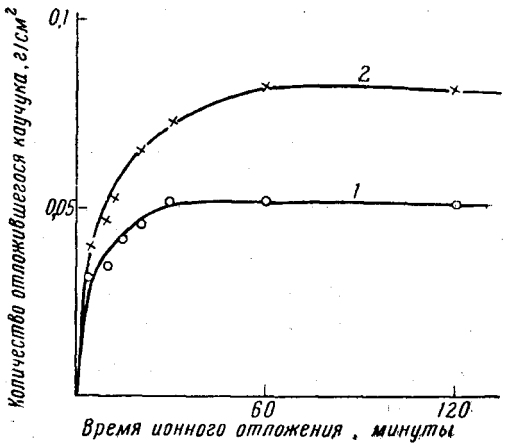


Рис. 1. Влияние фиксатора на кинетику ионного отложения из полихлоропренового латекса наирит Л-4

1 — фиксатор 1; 2 — фиксатор 2

Как известно, в полимере полихлоропренового латекса всегда имеется небольшое количество (~1,5%) звеньев структуры 1,2 [7], обусловливающих при старении латекса прохождение ряда реакций [8], приводящих на первой стадии гидролиза к накоплению на поверхности глобул латекса (а затем и внутри них) гидроксильных групп, а на второй стадии — к образованию эфирных связей за счет расходования этих групп.

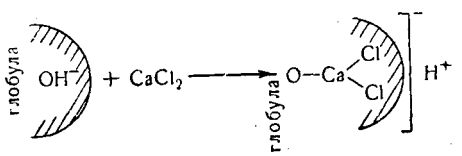


Рис. 2. Схема взаимодействия хлористого кальция с гидроксильными группами на поверхности глобул

Способность хлористого кальция вступать во взаимодействие с низкомолекулярными спиртами позволяет сделать допущение о возможности протекания подобной реакции и на поверхности глобул латекса с гидроксильными группами полимера (рис. 2). В результате этой реакции часть глобул будет приобретать положительный заряд и при столкновении с обычными отрицательно заряженными глобулами будет происходить коагуляция. Таким образом, хлористый кальций при ионном отложении из полихлоропренового латекса связывается не только защитным веществом [2, 3], но и самим полимером.

При обычном старении полихлоропреновых латексов реакции гидролиза и структурирования идут сравнительно медленно [9], и латексы различных сроков хранения будут содержать различное количество гидроксильных групп, могущих вступать в реакцию с хлористым кальцием. Это является одной из причин того хорошо известного технологам факта, что из свежего полихлоропренового латекса ионное отложение идет медленнее и трудно получить хороший, достаточно прочный гель. Так как в таком латексе гидролиз прошел еще незначительно, он содержит слишком мало гидроксильных групп для заметного взаимодействия с хлористым кальцием.

Другой причиной является высокая коллоидная устойчивость свежеприготовленного латекса. Выделяющийся при хранении хлористый водород постепенно астабилизирует глобулы, что увеличивает эффективность фиксатора и вначале способствует образованию более прочного геля. При дальнейшем хранении прочность геля вновь уменьшается — возрастает брак производства и т. п. При далеко прошедшем гидролизе количество гидроксильных групп уменьшается вследствие их расходования на образование эфирных связей, не вступающих в реакцию с хлористым кальцием. Эффективность фиксатора вновь уменьшается. Кроме того, при старении полихлоропреновых латексов происходит агрегация глобул [3], что приводит к уменьшению их поверхности и уменьшению количества защитного вещества, взаимодействующего с электролитом. Последний фактор в то же время приводит к ускорению ионного отложения.

Предложенная схема влияния химической стороны процесса ионного отложения может быть применена только в случае кальциевых фиксаторов.

При применении в качестве фиксатора водного раствора другой соли кальция механизм ионного отложения будет таким же, как и с хлористым кальцием, так как, согласно приведенной выше схеме гидролиза, в полихлоропреновых латексах всегда присутствуют в небольших количествах ионы хлора, которые вместе с ионами кальция будут вступать в реакцию с гидроксильными группами полимера.

Для экспериментальной проверки приведенной выше схемы механизма ионного отложения изучали изменение сопротивления разрыву пленок (остальные физико-механические свойства изменяются мало), полученных из полихлоропренового латекса наирит Л-7 при его ускоренном старении. Одновременно определяли изменение количества связанного кальция при ионном отложении.

Пленки получали следующим образом: а) Ионное отложение. После ионного отложения на фиксаторах 1 и 2 (время отложения 10—15 мин.) пленки срезали с формы и на 24 часа погружали в проточную водопроводную воду для синерезиса и отмывки фиксатора. Полноту отмывки проверяли, титруя промывные воды 0,1 н. раствором трилона Б с индикатором хромоген темно-синий. По окончании синерезиса и отмывки пленки сушили на листах фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Сушка продолжалась 5—10 суток (в зависимости от толщины пленок). Высушенные пленки вулканизовали на воздухе 1 час при 125°.

б) Сушка. Латекс наливали на горизонтальные стеклянные пластинки и сушили при комнатной температуре 5—10 суток.

Физико-механические свойства пленок из исходного (срок хранения после изготовления 11 дней) полихлоропренового латекса наирит Л-7 приведены в табл. 2

Через 12 дней после приготовления латекс был подвергнут ускоренному старению нагреванием в течение 15 час. при 90°. Через определенные промежутки времени отбирали пробы латекса и получали пленки высушиванием и ионным отложением на фиксаторах 1 и 2. Связанный при ионном отложении кальций определяли в отмытых и высушенных пленках после сожжения и растворения золы комплексометрическим титрованием 0,01 н. раствором трилона Б с индикатором хромоген темно-синий. Результаты физико-механических испытаний полученных пленок, а также кинетика связывания кальция при гидролизе показаны на рис. 3 и 4.

Как видно из результатов, гидролиз полимера на первой стадии процесса приводит к заметному повышению количества связанного кальция. Этот максимум не был обнаружен в [2] вследствие другого времени отбора проб.

Дальнейшее нагревание латекса (свыше одного часа) вызывает образование эфирных связей и постепенное исчезновение гидроксильных групп, что приводит и к заметному снижению количества связанного кальция и, соответственно, к уменьшению сопротивления разрыву пленок. Особенно отчетливо эти изменения видны в случае фиксатора 2. Механизм ионного отложения на фиксаторе 1 пока неясен и требует дополнительных исследований.

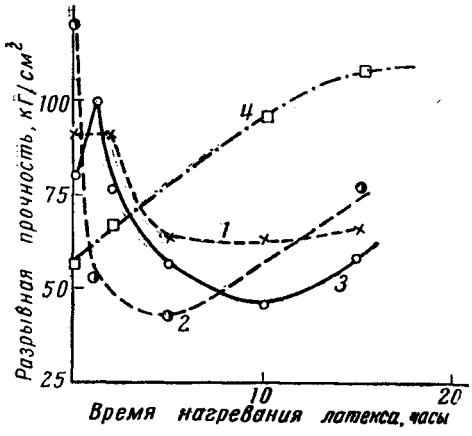


Рис. 3

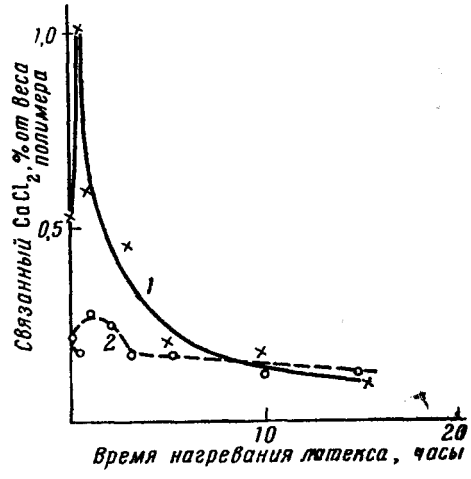


Рис. 4

Рис. 3. Изменение прочности пленок при старении полихлоропренового латекса наирит Л-7

1 — ионное отложение, фиксатор 2; *2* — то же, термовулканизат; *3*—ионное отложение, фиксатор 1; *4* — сушка

Рис. 4. Изменение количества связанного кальция при старении полихлоропренового латекса наирит Л-7

1 — фиксатор 1; *2* — фиксатор 2

Таблица 2

Физико-механические свойства пленок из исходного латекса наирит Л-7

Вид пленки	Модуль, кГ/см², %		Сопротивление разрыву, кГ/см²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %
	300	500			
Получена высушиванием	6,5	11,9	58,2	960	2,0
Получена ионным отложением на фиксаторе 1	9,4	16,0	79,0	920	4,0
То же на фиксаторе 2	10,8	18,5	90,0	960	8,0
То же, термовулканизат	9,8	13,1	120,0	1040	8,0

При дальнейшем старении латекса сопротивление разрыву пленок, полученных ионным отложением, проходит через минимум и вновь начинает повышаться. Особенно это заметно в случае термовулканизата. В то же время прочность пленок, полученных высушиванием, монотонно возрастает по мере старения латекса. В последнем случае это обусловлено непрерывным увеличением числа кислородных мостиков между цепями

полимера, своеобразной вулканизацией полихлоропренового латекса на второй стадии гидролиза [9].

При получении пленок ионным отложением уменьшение на поверхности глобул количества гидроксильных групп, взаимодействующих с хлористым кальцием, вначале приводит к падению прочности геля и пленок вследствие увеличения неоднородности макроструктуры. При дальнейшем значительном росте количества межмолекулярных эфирных связей и соответствующем упрочнении полимера (микроструктура) этот фактор начинает преобладать, что и приводит вновь к возрастанию прочности пленок.

При исследовании структуры латексных пленок часто пользуются сравнением физико-механических свойств пленок, полученных различным путем [10, 11]. Результаты настоящей работы показывают, что такое сравнение неправомерно, по крайней мере, в случае полихлоропреновых латексов, так как старение последних влияет на свойства пленок, в зависимости от способа их получения, прямо противоположным образом.

Выводы

1. При ионном отложении при помощи спирто-ацетонового раствора хлористого кальция эффективная концентрация последнего существенно уменьшена за счет взаимодействия хлористого кальция со спиртом.

2. При ионном отложении из полихлоропреновых латексов с кальциевым фиксатором имеет место химическая реакция кальциевой соли с гидроксильными группами в молекулах гидролизованного полимера.

3. Влияние старения полихлоропреновых латексов на их технологические свойства при ионном отложении и на физико-механические свойства полученных пленок объясняется взаимодействием фиксатора с полимером.

4. Влияние старения полихлоропреновых латексов на свойства пленок зависит от способа их получения.

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

Поступила в редакцию 8 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Сандомирский, В. В. Черная, Труды НИИРП'а, 1954, вып. 1, стр. 20.
2. Д. М. Сандомирский, М. К. Вдовченкова, Коллоидн. ж., 20, 214, 1958.
3. Д. М. Сандомирский, М. К. Вдовченкова, Коллоидн. ж., 22, 69, 1960.
4. N. Martinon, Rev. Gen. Caout., 28, 43, 1951.
5. Д. М. Сандомирский, Ю. Л. Марголина, Б. А. Догадкин, Л. С. Крохина, Коллоидн. ж., 20, 294, 1958.
6. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. 1, Госхимиздат, М., 1954, стр. 201.
7. J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci., 13, 251, 1954; 18, 227, 1955.
8. D. S. Anderson, P. Kovacic, Industr. and Engng. Chem., 47, 171, 1955.
9. Д. М. Сандомирский, Э. М. Спектор, Высокомолек. соед., 2, 1221, 1960.
10. Д. М. Сандомирский, Сб. Производство и применение синтетических латексов, М.—Л., 1953, стр. 19.
11. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров, Гизлегпром, М., 1954.

INVESTIGATION INTO THE VULCANIZATION OF POLYCHLOROPRENE LATEXES. III. EFFECT OF HYDROLYSIS ON IONIC DEPOSITION

E. M. Spector, D. M. Sandomirskiĭ

Summary

In ionic deposition from polychloroprene latexes with a calcium fixator not only interaction of the calcium salts with the substance of the protective sheath of the globules takes place but also a chemical reaction occurs between the salt and the hydroxyl groups of the hydrolyzed polymer molecules. The amount of hydroxyl groups changes during storage of the latex, leading to change in the nature of the electrolytepolymer interaction. This is one of the reasons for the effect of aging of polychloroprene latexes on their technological properties in ionic deposition and on the physicochemical properties of the resultant films. The aging of polychloroprene latex has a markedly different effect on films obtained by drying.