

УДК 678.76+678.028

НЕСЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

IV. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРИЛЬНЫХ ГРУПП НА ТЕРМОВУЛКАНИЗАЦИЮ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ *

Н. Д. Захаров

В предшествующих работах [1] было показано, что бутадиеннитрильные каучуки (СКН) весьма склонны к термовулканизации, что скорость и глубина процесса увеличиваются с увеличением содержания нитрильных групп в сополимере.

Дополнительно проведенные опыты по получению термоэбонитов показывают, что, подобно СКБ или БСК, СКН образуют термоэбониты при температурах порядка 270—300°. Механические свойства полученных термоэбонитов близки к свойствам серных эбонитов. Отмечается та же зависимость скорости образования трехмерной структуры от содержания CN-групп в каучуке, о которой говорилось в прежних работах. Так, термоэбонит из СКН-40 образуется уже через 210 мин. нагревания, в то время как для получения термоэбонита со свойствами, близкими к серным, из СКН-26 или СКН-18 должно пройти не менее 240 мин.

Однако указанные выводы и положения о влиянии CN-групп на процессы термовулканизации делались на основе изменения физико-механических показателей, которые сами по себе (в том числе и модули) могут зависеть от содержания полярных, создающих большое межмолекулярное взаимодействие, нитрильных групп. Поэтому, для того чтобы сделать более обоснованное заключение, нами были предприняты дополнительные исследования изменения содержания поперечных связей, не-пределности, содержания трехмерных структур и пр. Содержание поперечных связей определяли методами равновесного модуля [2] и равновесного набухания [3]; при разных методах измерения были получены некоторые различия в абсолютных цифрах, однако общие закономерности одни и те же. На рис. 1 представлены результаты измерения содержания поперечных связей в ненаполненных термовулканизатах СКН, получен-

Рис. 1. Зависимость содержания поперечных связей от вида каучука и времени нагревания:

1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40

сделать более обоснованное заключение, нами были предприняты дополнительные исследования изменения содержания поперечных связей, не-пределности, содержания трехмерных структур и пр. Содержание поперечных связей определяли методами равновесного модуля [2] и равновесного набухания [3]; при разных методах измерения были получены некоторые различия в абсолютных цифрах, однако общие закономерности одни и те же. На рис. 1 представлены результаты измерения содержания поперечных связей в ненаполненных термовулканизатах СКН, получен-

* В выполнении экспериментальной части принимали участие С. А. Быкова, В. И. Киселева, Н. И. Киселева, Н. О. Крылова, Л. В. Макарова.

ных при 183° в течение различного времени; измерения проводили по методу равновесного набухания в хлороформе. Данные рис. 1 показывают, что содержание поперечных связей тем выше, чем больше в каучуке концентрация CN-групп; с увеличением содержания CN-групп увеличивается также скорость образования поперечных связей.

Расчет содержания растворимой части термовулканизатов, проводившийся в процессе определения содержания поперечных связей методом равновесного набухания, как разницы между весом исходного полимера и высущенного после набухания, приводит также к заключению, что

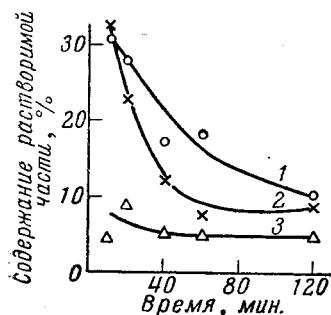


Рис. 2

Рис. 2. Уменьшение содержания растворимой части в термовулканизатах

Температура вулканизации 183° : 1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40

Рис. 3. Зависимость содержания трехмерного полимера от времени и температуры термовулканизации:

1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40. Сплошные кривые — 180° ; пунктирные — 140°

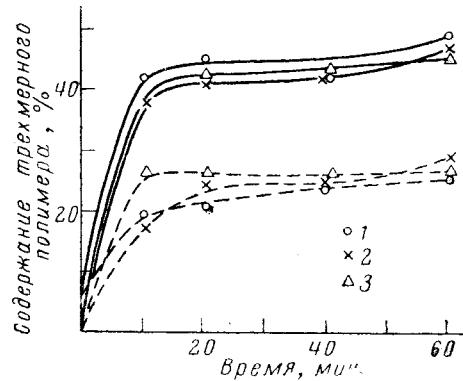


Рис. 3

наибольшее количество трехмерного полимера после термовулканизации СКН образуется в случае каучука с наиболее высоким содержанием CN-групп (рис. 2).

Однако в литературе [4] встречаются противоположные выводы, указывающие, что реакционная способность полимеров, в том числе СКН, по отношению к термовулканизации зависит от содержания двойных связей в каучуке, т. е. она тем выше, чем больше двойных связей в полимере, или, следовательно, чем меньше содержание CN-групп в нем. Свои выводы автор основывает на результатах экстрагирования каучуков, прогретых в течение различного времени при различных температурах, растворителями в аппарате Сокслета. В связи с этим нами были повторены опыты по экстрагированию хлороформом СКН-18, СКН-26 и СКН-40, прогретых при 100 , 120 , 140 и 180° в течение различного времени (от 10 до 60 мин.). Была принята указанная в литературе методика; экстрагирование проводили непрерывно в течение 16 час.; этого времени, по данным автора [5], достаточно для полного извлечения растворимой фракции из СКН. Результаты определения содержания трехмерного полимера для температур термовулканизации 140 и 180° приведены на рис. 3.

При других температурах получены аналогичные зависимости. Из рисунка видно, что исходный СКН-18 имел 6% нерастворимой части, в то время как СКН-26 и СКН-40 полностью перешли в раствор. С увеличением продолжительности нагревания содержание трехмерного полимера увеличивается, причем при определении имеет место разброс показателей, в некоторых случаях довольно значительный. В общем же кривые изменения содержания трехмерного полимера для всех трех каучуков находятся весьма близко друг к другу и отличаются по крайним показателям в большинстве случаев не более, чем на 4% . Учитывая, что исход-

ный СКН-18 имел уже некоторое количество трехмерного полимера, есть полное основание считать, что количество вновь образовавшегося термовулканизата при прогреве и по данным экстрагирования в каучуках СКН-26 и СКН-40 больше, чем в СКН-18.

Необходимо учесть далее, что низкомолекулярные фракции каучуков вулканизуются весьма медленно (что подтверждено и в рассматриваемой работе [4]) и что в этом случае большая часть цепей этих фракций не входит в трехмерную структуру. Эта низкомолекулярная часть является наиболее легко растворимой, и она будет продолжать экстрагироваться и после длительного нагревания. Следовательно, для определения реакционной способности полимера методом экстрагирования необходимо знать исходное содержание низкомолекулярной фракции в разных каучуках. Наряду с приведенными выше экспериментальными данными последнее рассуждение приводит к заключению, что результаты экстрагирования и определения содержания трехмерного полимера этим способом не могут служить единственным и достаточно достоверным методом, на основе которого можно было бы делать заключение о склонности к образованию трехмерных структур и скорости процесса разных видов каучуков.

Определение непредельности по бромному числу в каучуках СКН-18, СКН-26, СКН-40 показывает, что даже после нагревания в течение 2 час. она практически не изменяется.

Таким образом, предшествующие исследования, а также приведенные в данной работе результаты определения содержания поперечных связей методами равновесного набухания и равновесного модуля, получения термобонитов, определения растворимой части термовулканизатов и их непредельности подтверждают ранее сделанные предположения о повышении скорости термовулканизации и склонности к ней в СКН с увеличением содержания в них CN-групп.

Учитывая особенности термовулканизации СКН, в одной из ранних работ [1] нами было высказано предположение об участии CN-групп в процессах термовулканизации. Там же была дана предположительная схема реакции. Позднее [6] было показано, что при термовулканизации может образоваться также некоторое количество связей, разрушаемых кислотой, например типа сложноэфирных. Примерно такого же типа явления отмечались и при вулканизации других каучуков [7]. Образование таких связей может быть результатом различного рода реакций, связанных с участием в процессе кислорода, а в случае нитрильных каучуков — также результатом омыления CN-групп. При некоторых условиях (например, наличие основания) омыление проходит глубже, и тогда образуется довольно высокое количество «солевых» связей. Однако при нагревании (термовулканизации) только каучука (без других ингредиентов) происходит образование очень небольшого количества таких разрушаемых кислотой связей; основная же часть — прочные связи, не разрушающиеся кислотой.

С целью проверки предположения [1] об участии CN-групп в термовулканизации нами были проведены опыты по полимеризации ацетонитрила, моделирующего СКН, при нагревании в различных условиях, воспроизводящих условия термовулканизации. Ниже приводятся результаты исследования. Нагревание ацетонитрила в ампулах при температурах от 143 до 193° и различной продолжительности (от 0,5 часа до 5 час.) не дало существенного изменения коэффициента преломления и плотности.

Не произошло заметных изменений также и при нагревании (143°) в присутствии системы гипериз + триэтаноламин и ламповой сажи. Правда, в присутствии добавок, а также при 193° отмечается небольшое повышение коэффициента преломления (от 1,344 до 1,346—1,348) и плотности; изменяется также цвет жидкости. Однако существенные изменения ацетонитрила отмечаются в присутствии ZnO. Нагревание ацетонитрила с 5% ZnO при 193° дало повышение коэффициента преломления, среднего

молекулярного веса и плотности. В таблице приводятся результаты опытов.

Полученные продукты после фильтрования были подвергнуты дополнительным исследованиям. В отфильтрованной минеральной части качественные пробы на ионы CO_3^{\cdot} , NO_3^{\cdot} , NO_2^{\cdot} дали отрицательные результаты. Ацетонитрил подвергали ректификации и проводили анализ фракций. Прогретый ацетонитрил имел желтый цвет. После 92° кипение жидкости прекратилось и темно-бурый остаток не перегонялся даже при температуре выше 97° . Ниже представлены некоторые свойства фракций продукта, полученного после нагревания ацетонитрила при 193° в течение 3 часов в присутствии ZnO , найденные в нескольких повторных опытах.

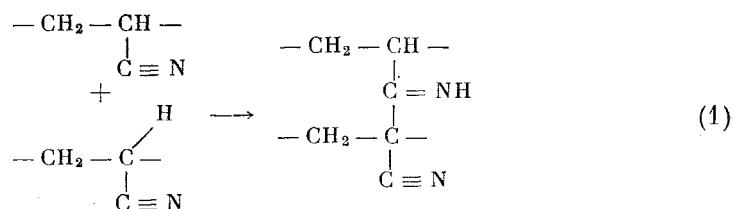
Фракция с температурой кипения, °C	78—83	83—86	86—92	Остаток
Содержание фракции, %	25,6	33,6	28,4	12,4
Молекулярный вес	41,1	40,8	41—43	103,110

Приведенные результаты показывают, что в результате нагревания ацетонитрила происходит укрупнение его молекул. Такое укрупнение имеет место и при нагревании ацетонитрила без всяких добавок при 173 — 193° , но содержание таких укрупненных молекул, видимо, очень незначительно и коэффициент полимеризации невелик, вследствие чего происходит сравнительно небольшое изменение коэффициента преломления. В присутствии же ZnO процесс укрупнения молекул идет значительно глубже. Это явление аналогично ускорению и углублению процессов термовулканизации СКН в присутствии ZnO , отмечавшемуся в предыдущих работах.

Как известно, ацетонитрил способен к полимеризации. В литературе [8] указываются схемы и условия получения димеров и тримеров. Повышение коэффициента преломления, а также молекулярного веса во фракциях, видимо, и объясняется присутствием некоторого количества таких димеров и тримеров. Неперегоняющийся выше 92° остаток, видимо, представляет собой в основном тримеры с примесью мономеров и димеров.

Таким образом, результаты опытов с ацетонитрилом дают основание для подтверждения ранее высказанного предположения об участии CN-групп в процессах термовулканизации и намечают пути для создания представлений о механизме термовулканизации. Исходя из существующих взглядов на полимеризацию нитрильных соединений, нужно сделать заключение, что особая роль в процессе должна принадлежать подвижному водороду, стоящему у углерода, соседнего с CN-группой.

Согласно ранее высказывавшимся предположениям, а также в соответствии с литературными данными [9, 10], процесс термовулканизации можно представить себе следующим образом. В начале происходят первоначальные акты инициирования, заключающиеся во взаимодействии групп СН и $\text{C} \equiv \text{N}$ внутримолекулярно и (или) межмолекулярно (1):

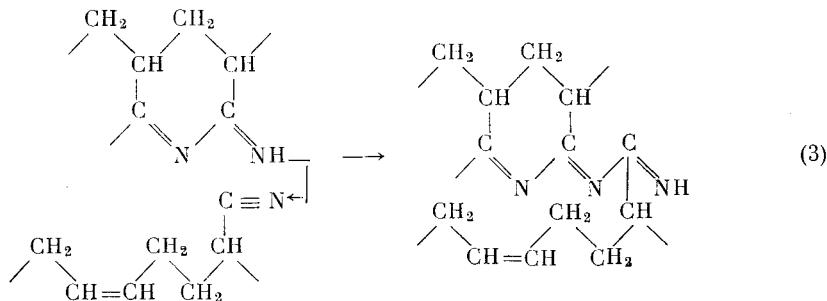
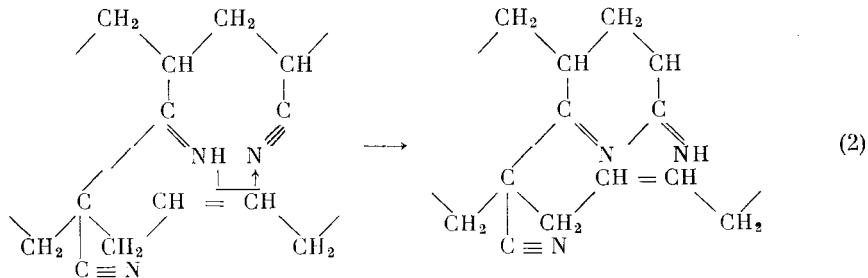


Изменение ацетонитрила в результате нагревания при 193° в присутствии 5% ZnO

Условия нагревания	Коэффициент преломления	Плотность, $\text{g}/\text{см}^3$	Молекулярный вес *
Исходный	1,344	0,7832	41
193°, 1 час	1,349	0,7923	49
193°, 3 часа	1,355	0,8011	50,9

* Молекулярный вес определяли криоскопическим методом

В дальнейшем происходит передача протона соседней группе, находящейся в близко расположенному участку той же (2) или соседней цепи (3):



В свете рассмотренного механизма вызывает интерес значительное повышение скорости процесса и углубление его в присутствии сажи. Нами отмечалось еще в прежних работах значительное улучшение свойств термовулканизатов и приближение их по свойствам к обычным серным вулканизатам в присутствии сажи, особенно газовой канальной. В свое время Кусовым [11], на основе экспериментов по термовулканизации СКБ, высказывалось мнение о структурирующем влиянии сажи. Проведенные нами предварительные эксперименты показывают, что в присутствии газовой канальной сажи происходит резкое возрастание числа поперечных связей в термовулканизатах СКН-40 по сравнению с ненаполненными. Если максимальное число поперечных связей в ненаполненных термовулканизатах достигает $\sim 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то в присутствии 50 вес. ч. газовой канальной сажи оно поднимается до $\sim 13 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ *. Это указывает на то, что сажа не является веществом, инертным к процессам структурирования, а принимает участие в образовании трехмерных структур.

Работы по исследованию химического состава поверхности сажевых частиц [12, 13] показывают, что сажи содержат большое количество кислорода, водорода, азота и др. Среди прочих активных групп, с точки зрения эффекта взаимодействия с каучуком, полимерными радикалами и образования трехмерных структур, представляют интерес найденные на сажевой поверхности различные кислородсодержащие группы, в том числе протоногенные карбоксильные, фенольные, а также перекисные.

Как следует из приведенного выше механизма, процесс образования $\text{C} = \text{N}$ -групп в полиметакриловых или полиакриловых полимерах сильно ускоряется протоногенными соединениями [10], например, фенолами и кислотами с достаточно высокой степенью диссоциации. Если представить далее, что процесс термовулканизации идет с участием CN -групп по приведенному выше механизму, то понятна роль поверхностных соединений сажи, которые могут инициировать образование $\text{C} = \text{NH}$ -групп и последующей передачей протона соседней CN -группе и ускорять, таким

* Определение числа поперечных связей проводили методом равновесного наблюдения.

образом, процесс термовулканизации. Учитывая, что на поверхности сажи находятся и другие кислородсодержащие соединения, а также другие активные группы, рассмотренное предположение о влиянии сажи на процесс структурирования, возможно, не является единственным.

Выводы

1. С помощью определения числа поперечных связей, непредельности, содержания трехмерного полимера, а также опытов по полимеризации ацетонитрила в различных условиях и исследованию продуктов полимеризации получено подтверждение об участии CN-групп в термовулканизации нитрильных каучуков.

2. На основе экспериментальных и литературных данных развито предположение о механизме образования поперечных связей в термовулканизатах.

3. Приведены предварительные данные об ускоряющем влиянии сажи на процесс термовулканизации; даны некоторые объяснения этому явлению.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
25 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Захаров, С. А. Павлов, И. М. Захарова, Легкая пром-сть, 1955, № 2, 26; Н. Д. Захаров, С. А. Павлов, Научные труды МТИЛП, 7, 37, 1956; Н. Д. Захаров, Б. А. Ширяев, Каучук и резина, 1958, № 12, 11.
2. Л. А. Вишницкая, Труды НИИРП, 1, 53, 1954.
3. Н. Е. Adams, R. L. Johnson, Industr. and Engng. Chem., 45, 1539, 1953.
4. С. Г. Жаворонок, Труды Ленинградского технологич. ин-та им. Ленсовета, 42, 97, 1957.
5. С. Г. Жаворонок, там же, 42, 63, 1957.
6. Н. Д. Захаров, С. А. Быкова, Ученые записки Ярославского технологического ин-та, 6, 121, 1961.
7. А. П. Писаренко, П. А. Ребиндер, Легкая пром-сть, 1950, № 9, 30.
8. Я. М. Паушкин, Л. В. Осипова, Успехи химии, 28, 237, 1959.
9. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956, стр. 49, 95, 177.
10. N. Grassie, J. N. Hay, Химия и технология полимеров, 1961, № 3, 154.
11. А. Б. Кусов, Каучук и резина, 1940, № 9, 26.
12. M. L. Studebaker, E. W. D. Hoffman, A. G. Wolfe, L. G. Laboratories, Industr. and Engng. Chem., 48, 162, 1956.
13. Н. Н. Лежнев, А. П. Терентьев, И. С. Новикова, Т. А. Кобзева, Каучук и резина, 1961, № 11, 21.

SULFUR-LERS VULCANIZATION OF SYNTHETIC RUBBERS.

IV. EFFECT OF THE NITRILE GROUP PONENT ON THE THERMAL VULCANIZATION OF BUTADIENE NITRILE RUBBERS

N. D. Zakharov

Summary

In a continuation of the earlier work on the sulfur-lers vulcanization of butadiene-nitrile rubbers, experimental data obtained on the number of crosslinkages, degree of unsaturation, three-dimensional polymer content, and also the results of polymerization of acetonitrile under various conditions confirmed the previously expressed opinion that nitrile groups participate in the thermovulcanization process. The theory regarding the mechanism of the thermovulcanization of butadiene-nitrile rubbers has been further developed on the basis both of the experimental and of reported data. Data have been presented regarding the accelerating effect of gas black on the thermovulcanization process and an explanation of the effect has been given.