

УДК 678.(745+762)-13:678.01:53

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВУЛКАНИЗАЦИИ
БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ*Н. Д. Захаров, Г. И. Кострыкина **

Бутадиеннитрильные каучуки являются довольно реакционноспособными полимерами, вследствие чего процесс вулканизации их может быть осуществлен различными системами. Как было показано ранее, они обладают высокой склонностью к термовулканизации [1]; вулканизация идет также в присутствии гидроокисей щелочноземельных металлов [2] и хлористого цинка [3]. В зависимости от вида вулканизующего вещества и типа полимера механизм процесса и структура вулканизационной сетки естественно различны [4]. Так, в отличие от СКБ процесс термовулканизации бутадиеннитрильных каучуков связывают с отщеплением легко-подвижного α -углеродного атома водорода по отношению к нитрильной группе [5]; в основе процесса вулканизации в присутствии оснований лежит явление омыления нитрильных групп и образования солевых связей [2]; вулканизация в присутствии хлористого цинка, по крайней мере в начальный момент, идет, видимо, с образованием комплексных соединений по нитрильным группам.

Схема термовулканизации [5], предусматривающая отщепление водородного атома в α -положении к группе CN, взаимодействие нитрильной группы с этим углеродом и образование внутри- и межмолекулярных связей типа —CN—C—, подтверждается литературными данными по изучению свойств и строения термообработанного поликарилонитрила [6—9], а также способностью к полимеризации нитрилов насыщенных алкилов [10, 11].

Определенным подтверждением выдвинутой схемы термовулканизации дополнительно к изложенным ранее являются два новых экспериментальных факта. СКН-40, имеющий довольно значительное содержание нитрильных групп, в результате термовулканизации должен в какой-то степени приобретать полупроводниковые свойства, аналогично поликарилонитрилу [6—7]. Каучук экстрагировали в течение 80 час. ацетоном, прогревали при 183° и затем определяли изменение электропроводности при повышении температуры. Оказалось, что нагрев вызывает повышение удельной электропроводности с $0,8 \cdot 10^7$ до $0,5 \cdot 10^8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. термовулканизат обнаруживает полупроводниковые свойства. В аналогичных условиях термовулканизат СКМВП-15 является диэлектриком.

На рис. 1 представлены ИК-спектры каучука СКН-40 и его термовулканизатов, полученных при 180°. Аналогичные результаты получены при прогреве каучука СКН-40, содержащего 5 вес. ч. окиси цинка. Спектры снимали на дифрактометре ИКС-14А с призмами из NaCl и LiF с одного образца до прогрева и на разных стадиях его. Пленки готовили методом высаживания из раствора. Предварительно каучук

* В выполнении экспериментальной части работы принимали участие О. Маявинская, А. Голубина, Л. Макарова, В. Кузнецова.

переосаждали этиловым спиртом из раствора в хлороформе. При сравнении спектров каучука и его термовулканизатов видны изменения [12–15].

1. Появление и рост со временем вулканизации широкой полосы в области 3300 см^{-1} . Поглощение в этой области относят за счет OH-групп в полимерах или валентных колебаний связей NH в группе C=NH [12]. Если бы оно относилось за счет групп OH, то в области $1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ следовало бы ожидать появления новых полос или увеличения поглощения за счет деформационных колебаний C—O связей. Отсутствие этого явления позволяет отнести полосу 3360 см^{-1} к колебаниям групп C=NH.

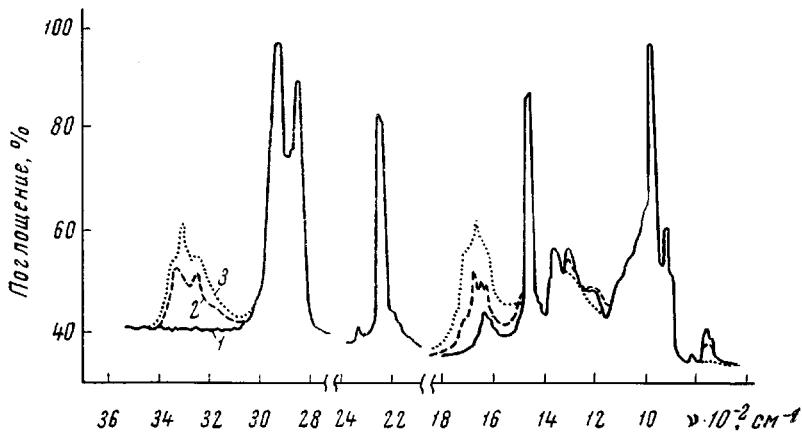


Рис. 1. ИК-спектры СКН-40 (1) и термовулканизатов на его основе, полученных нагреванием при 180° и давлении 40 мм рт. ст. в течение 60 (2) и 120 мин. (3). Спектры сняты из пленки на КBr

2. Появление полосы 1690 см^{-1} можно отнести за счет присутствия групп C=N.

3. Происходит равномерное убывание полос 2230 и 745 см^{-1} , относящихся к группам C≡N и C—CN, а также значительное уменьшение интенсивности полосы 1305 см^{-1} (группа —CH—).

Относительная неизменность полос в области 990 , 960 , 915 см^{-1} свидетельствует о слабом участии в процессе вулканизации двойных связей. Появление слабой полосы 1730 см^{-1} можно отнести за счет окислительных процессов.

Изменения ИК-спектров, происходящие при термовулканизации, приводят к заключению, что спшивание молекул в данном случае происходит вследствие взаимодействия нитрильных групп и групп —CH—.

Учитывая особенности термовулканизации бутадиеннитрильных каучуков, представляло интерес проверить зависимость вулканизационной способности сополимеров бутадиена и нитрила акриловой кислоты в присутствии различных вулканизующих агентов от состава сополимера.

Исследование проводили на бутадиеннитрильных каучуках СКН-18, СКН-26 и СКН-40 в ненаполненных вулканизатах, полученных при помощи серной (серы — 1,5, каптакс — 0,8 и окись цинка — 5 вес. частей на 100 вес. ч каучука) и перекисной (гипериз — 3, триэтаноламин — 1 вес. ч.) вулканизационных систем. Одновременно для сравнения испытывали также ненаполненные термовулканизаты и гидроокисные вулканизаты; последние вулканизовали 5 вес. ч. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в присутствии 2,5 вес. ч. воды. Смеси готовили на лабораторных вальцах; вулканизацию осуществляли в гидравлических электропрессах при температурах от 143 до 193° с интервалом в 10° и продолжительности 5—120 мин. Вулканизаты испытывали на разрыв и определяли концентрацию поперечных связей методом равновесного набухания в хлороформе.

На рис. 2 и 3 приведены результаты определения числа поперечных связей для различных вулканизатов, полученных в широком интервале температур и времени. С целью сокращения объема приводятся данные только для 143° и 193°. Процесс серной вулканизации (рис. 2) по расположению кинетических кривых подобен термовулканизации [5]. Так же, как и при термовулканизации, увеличение содержания нитрильных групп

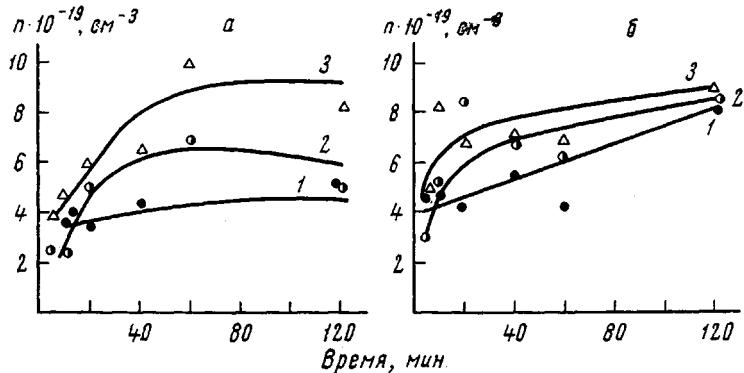


Рис. 2. Изменение густоты вулканизационной сетки ($n \cdot 10^{-19}$, см $^{-3}$) серных вулканизаторов нитрильных каучуков с увеличением продолжительности вулканизации при 143° (а) и 193° (б)
1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40

(соответственно — уменьшение содержания двойных связей) в полимере влечет за собой повышение скорости и углубление процесса вулканизации. Увеличивается степень структурирования с увеличением содержания нитрильных групп также и при гидроокисной вулканизации. Так, например,

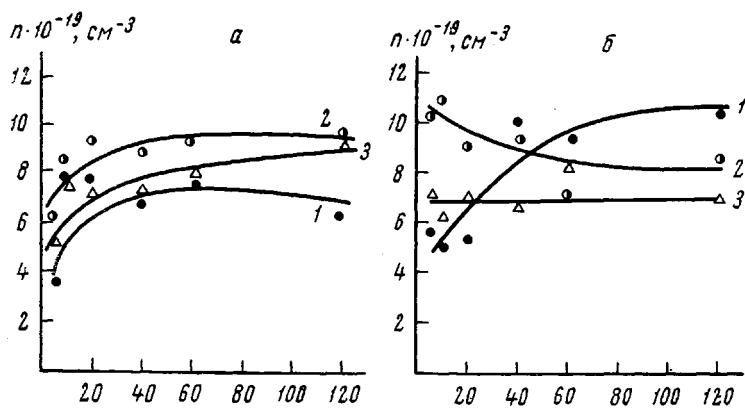


Рис. 3. Изменение густоты вулканизационной сетки ($n \cdot 10^{-19}$, см $^{-3}$) перекисных вулканизаторов нитрильных каучуков с увеличением продолжительности вулканизации при 143° (а) и 193° (б):
1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40

резины, полученные вулканизацией гидроокисью при 143° в течение 5 час., показали следующее число поперечных связей: СКН-40 — $3,2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, а СКН-18 — $1,07 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$.

Иная картина наблюдается при вулканизации нитрильных каучуков перекисью (рис. 3), в данном случае скорость и глубина вулканизации не зависят от содержания и нитрильных групп, и двойных связей.

Таким образом, в описываемых случаях вулканизации бутадиенинитрильных каучуков можно наблюдать по крайней мере две закономерно-

сти. 1) Активность каучуков в процессах вулканизации зависит от соотношения звеньев бутадиена и нитрила акриловой кислоты в сополимере; она возрастает с увеличением содержания нитрильных групп. Такая закономерность наблюдается при термовулканизации, гидроокисной и серной вулканизации. 2) Активность каучука в процессах вулканизации мало связана с соотношением звеньев. Такими примерами служат перекисная и цинкхлоридная вулканизации. Но если расценивать порядок расположения кривых при перекисной вулканизации по наиболее часто встречающимся случаям (включая и не приведенные в работе зависимости n — время вулканизации при 153, 163, 173°), то наибольшую активность, видимо, имеет все же СКН-26; СКН-40 в большинстве случаев по активности занимает последнее место.

Наблюдающаяся аналогия в процессах серной вулканизации и термовулканизации позволяет предположить, что серная вулканизация также связана с подвижным водородом, стоящим у углерода, соседнего с группой CN. Тот факт, что этот водород стоит у третичного атома углерода, соседствующего в свою очередь с сильной электроноакцепторной группой CN, приводит к возрастанию его подвижности и способности к отщеплению с образованием полимерного свободного радикала. Отсюда, процесс серной вулканизации бутадиенитрильных каучуков в присутствии ускорителей можно связать с отщеплением водорода от α -углеродного атома по отношению к группе CN [16].

Изменение ИК-спектров смесей, содержащих серные вулканизационные системы (10 вес. ч. серы + 5 вес. ч. окиси цинка + 1,5 вес. ч. стеариновой кислоты и система, содержащая дополнительно 3 вес. ч. тиурама), в определенной степени подтверждает сделанные выводы. Методика приготовления пленок в данном случае несколько отличалась от изложенной ранее: спектры невулканизированных смесей и вулканизатов разной степени вулканизации снимали на разных пленках приблизительно равной толщины. Перед снятием спектров вулканизаты экстрагировали этиловым спиртом в течение 24 час. для удаления свободной серы и хлороформом для удаления свободного тиурама. Вулканизацию осуществляли прессовым методом; интенсивность полос рассчитывали по способу базисной линии с использованием внутреннего эталона — полосы веерных колебаний $—\text{CH}_2—$ (1350 cm^{-1}) и полосы симметричных валентных колебаний $—\text{CH}_2—$ (2850 cm^{-1}). Однако принципиального различия в спектрах серных и серно-тиурамных резин не обнаружено (рис. 4).

Рис. 4. Изменение интенсивности некоторых полос поглощения ИК-спектров в процессе серной вулканизации в пресс-форме при 143°

$$A = \frac{I_i/I_{\text{ст}} \text{ вулканизата}}{I_i/I_{\text{ст}} \text{ каучука}} \cdot 100.$$

Полосы (cm^{-1}): 1 — 2230; 2 — 1305;
3 — 960; 4 — 912

сделанные выводы. Методика приготовления пленок в данном случае несколько отличалась от изложенной ранее: спектры невулканизированных смесей и вулканизатов разной степени вулканизации снимали на разных пленках приблизительно равной толщины. Перед снятием спектров вулканизаты экстрагировали этиловым спиртом в течение 24 час. для удаления свободной серы и хлороформом для удаления свободного тиурама. Вулканизацию осуществляли прессовым методом; интенсивность полос рассчитывали по способу базисной линии с использованием внутреннего эталона — полосы веерных колебаний $—\text{CH}_2—$ (1350 cm^{-1}) и полосы симметричных валентных колебаний $—\text{CH}_2—$ (2850 cm^{-1}). Однако принципиального различия в спектрах серных и серно-тиурамных резин не обнаружено (рис. 4).

Рассмотрение спектров показывает, что новых полос в серных и серно-тиурамных вулканизатах не появляется, но происходит некоторое изменение интенсивности основных полос поглощения каучука: уменьшается интенсивность полосы 1305 cm^{-1} (веерные колебания группы $—\text{CH}—$), существенно снижается интенсивность полосы 960 cm^{-1} (колебания CH в группах $—\text{CH}=\text{CH}-\text{транс}$); интенсивность полос 2230 cm^{-1} (группы $\text{C}\equiv\text{N}$) и 912 cm^{-1} (CH в группах $\text{CH}=\text{CH}_2$) практически не меняется.

Из изложенного следует, что процесс серной или серно-тиурамной вулканизации связан с реакциями, в которые вовлекаются прежде всего группы $—\text{CH}—$ и двойные связи главной цепи. Повышенную реакционную способность к процессам серной вулканизации нитрильных каучуков с увеличенным содержанием групп CN можно объяснить более легким инициированием реакций вулканизации. Известно [17], что в начальный период

вулканизации расхода двойных связей не наблюдается; опыты, проведенные на моделях [18, 19] также показали, что в β -олефинах, к которым относится и каучук, при реакциях их с радикалами имеет место значительное отщепление водорода от метиленовых групп, расположенных в α -положении к двойной связи. Довольно интенсивный расход групп СН в процессе вулканизации нитрильных каучуков, наблюдающийся в спектрах, не противоречит литературным данным. Водород, расположенный в таких группах, обладает большой подвижностью, а в нитрильных каучуках количество их велико, и подвижность водорода более высокая, чем в группах СН, соединенных с углеводородным радикалом. Вследствие этого инициирование реакций серной вулканизации и течение их в нитрильных каучуках, содержащих повышенное количество групп CN, облегчается.

Такой взгляд на вулканизацию нитрильных каучуков позволяет понять приведенную выше зависимость скорости вулканизации от строения нитрильных каучуков. Сделанный вывод подтверждается опытами по изучению структурирующего действия серных вулканизационных систем на 2%-ные растворы полиакрилонитрила в диметилформамиде. При 120—140° в течение 3—4 час. раствор, содержащий серу и тиурам, желатинизирует. Это показывает, что в принципе возможна серная вулканизация и таких полимеров, которые не содержат двойных связей, но имеют в своем составе достаточно сильные электроно-акцепторные группы.

Отсутствие аналогичной зависимости при перекисной вулканизации можно объяснить более высокой активностью перекисей, способных отрывать водород и болееочноочно связанный с углеродным атомом и вулканизовать насыщенные углеводородные полимеры.

На рис. 5 представлено изменение ИК-спектров поглощения при вулканизации СКН-40 1 вес. ч. перекиси дикумила в присутствии 0,6 вес. ч. каптакса и 0,2 вес. ч. дифенилгуанидина. Спектры сняты по методике, описанной выше для термовулканизаторов. Результаты показывают, что в процессе вулканизации происходит небольшое изменение полос 1447, 1350, 2850 и 1305 cm^{-1} ; полосы, связанные с поглощением двойных связей (970 cm^{-1}) и нитрильных групп (2230 cm^{-1}), своей интенсивности не меняют. Изменение спектров подтверждает известное положение, что взаимодействие перекиси с ненасыщенными углеводородами [19, 20] или каучуками [21] идет с отщеплением водорода. В данном случае отщепление водорода идет как от групп CH_2 (уменьшение интенсивности полос 1447, 1350, 2850 cm^{-1}), так и от групп СН (уменьшение интенсивности полосы 1305 cm^{-1}); двойные связи и группы CN в реакции не участвуют.

Если принять указанное объяснение действия перекиси, то следует предположить, что повышение реакционной способности серной вулканизационной системы применением более активных ускорителей или созданием более жестких условий реакции (повышение температуры, увеличение времени) должно увеличивать вероятность взаимодействия и с менее реакционноспособными местами молекул каучука. Вследствие этого

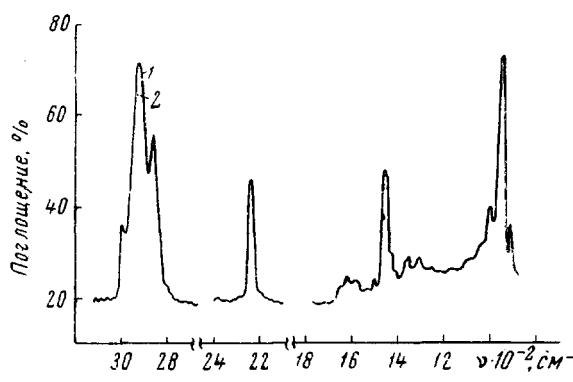


Рис. 5. ИК-спектры СКН-40 (1) и вулканизата на его основе (2), полученного нагреванием с перекисью дикумила при 143° и остаточном давлении 40 мм рт. ст. в течение 80 мин. Спектры сняты из пленки на КBr

глубины структурирования для различных видов нитрильных каучуков должны сближаться. Это явление и наблюдается при 193° (рис. 2).

Таким образом, процессы вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков различными вулканизационными системами в значительной степени связаны с нитрильными группами полимера непосредственно или с их индуктивным влиянием на соседний углеродный атом. Это особенно ярко заметно при сравнительно мягких условиях вулканизации и применении малоактивных реагентов. В этих условиях реакция идет по наиболее реакционноспособному месту молекулы каучука —*α*-углеродному атому по отношению к сильной электроноакцепторной нитрильной группе. Применение более реакционноспособных реагентов или более жестких условий приводит к включению в реакцию менее реакционноспособных мест (*α*-углеродный атом по отношению к двойной связи), вследствие чего течение реакции прежде всего обуславливается местным взаимным расположением реагирующих компонентов. Сделанные выводы согласуются с литературными данными [22]. Изложенный взгляд на процесс вулканизации каучука с электроноакцепторными группами позволяет с других позиций рассмотреть явление повышения вулканизационной активности бромированного или хлорированного бутилкаучука, хлорированного этилен-пропиленового каучука [23], а также ряд особенностей вулканизации таких полимеров, как хлорсульфополиэтилен, полиакриловые каучуки и др.

Выходы

1. Методом ИК-спектроскопии и измерением электропроводности с повышением температуры получены новые экспериментальные подтверждения опубликованного ранее механизма термовулканизации нитрильных каучуков.

2. Показано, что скорость и глубина процесса серной вулканизации повышаются с увеличением содержания нитрильных групп в полимере; при вулканизации перекисью такая зависимость отсутствует.

3. На основании экспериментальных и литературных данных рассмотрены особенности вулканизации нитрильных каучуков.

Ярославский
технологический институт

Поступила в редакцию
30 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Захаров, С. А. Павлов, И. М. Захарова, Легкая пром-сть, 1955, № 2, 26.
2. Н. Д. Захаров, С. А. Быкова, Уч. зап. Ярославского технологического ин-та, 6, 121, 1961.
3. Н. Д. Захаров, Г. В. Порошин, Каучук и резина, 1959, № 12, 14.
4. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Успехи химии, 30, 1013, 1961.
5. Н. Д. Захаров, Высокомолек. соед., 5, 1190, 1963.
6. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустапович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
7. А. А. Аврекин, А. В. Айрапетянц, Ю. В. Илисавский, Э. Л. Луден-ко, В. С. Серебряников, Докл. АН СССР, 152, 1140, 1963.
8. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Докл. АН СССР, 154, 197, 1964.
9. N. Grassie, J. N. Най, Химия и технол. полимеров, 1961, № 3, 154.
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
11. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. А. Васнецов, Докл. АН СССР, 152, 872, 1963.
12. К. Никаниси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. Л. Кросс, Введение в практическую спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.

15. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965.
 16. Н. Д. Захаров, 16-я научная конференция Ярославского технологического института. Автoreфераты и тезисы докладов, Ярославль, 1964, стр. 53.
 17. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Успехи химии, **30**, 1013, 1961.
 18. Е. Б. Миловская, Б. Л. Ерусламский, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **120**, 336, 1958.
 19. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, Ж. общ. химии, **28**, 1632, 1958.
 20. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Е. И. Федотова, Успехи химии, **21**, 379, 1952.
 21. Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучуков, изд-во «Химия», 1964.
 22. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева, Докл. АН СССР, **142**, 828, 1962.
 23. И. А. Лившиц, В. Н. Рейх, К. Ю. Салник, Ф. М. Соркина, Каучук и резина, 1963, № 4, 11.
-

SOME FEATURES OF VULCANIZATION OF BUTADIENENITRILE RUBBERS

N. D. Zakharov, G. I. Kostrykina

Summary

Comparison of infrared spectra of SKN-40 and thermovulcanizates on its basis and increase of vulcanizates electroconductivity at higher temperatures confirm the earlier idea of participation of CH-groups adjacent to CN in thermovulcanization. The dependence of rate and degree of sulphur vulcanization on the nitrile group content in the polymer together with infrared study enable to propose participation of CH-groups in sulphur vulcanization. The dependences are not discovered at vulcanization with dicumene peroxide.
