

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 2

УДК 678.76:678.01:54

ВУЛКАНИЗАЦИЯ НИТРИЛЬНЫХ И ВИНИЛПИРИДИНОВЫХ
КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА*

Н. Д. Захаров, В. А. Кузнецова

Хлористый цинк, так же как и ряд других хлоридов металлов, вызывает эффективную вулканизацию азотсодержащих каучуков: бутадиеннитрильных [1] и винилпиридиновых [2]. Вулканизацию винилпиридиновых каучуков объясняют образованием координационных межмолекулярных связей за счет взаимодействия хлоридов металлов с азотом пиридиновых групп [2]. Такие связи относительно не прочны и легко перегруппировываются. Образование координационных связей осуществляется сравнительно легко в процессе приготовления резиновых смесей.

Можно предположить, что вулканизация бутадиеннитрильных каучуков в присутствии хлористого цинка также представляет собой процесс образования координационных узлов между нитрильными группами полимера или двойными связями за счет взаимодействия их с хлористым цинком.

Исследования проводили в ненаполненных смесях на основе, главным образом СКН-40 и СКМВИ-15; применяли также СКН-18, СКН-26, СКБ, СКД и СКС-30 **.

Содержание $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ — 10 вес. ч., для улучшения распределения ингредиентов и эффективности вальцевания к смеси добавляли 1,5 вес. ч. стеариновой кислоты, 5 вес. ч. канифоли, 10 вес. ч. каолина и 27% воды (считая на $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$). Смеси готовили на вальцах, вулканизацию проводили в паровых прессах при 143° (за исключением специально отмеченных опытов) в течение различных промежутков времени. Образцы испытывали на разрыв; склонность к подвулканизации определяли по ВР-2; число спливок определяли методом равновесного набухания в хлороформе (нитрильные каучуки) или бензоле (винилпиридиновые). С целью определения количества извлекаемого хлористого цинка из вулканизатов измельченную резину экстрагировали кипящей водой (полная экстракция наступает через 24 часа). Содержание хлористого цинка в экстракте определяли по содержанию иона цинка титрованием ферроцианидом калия, и по содержанию иона хлора титрованием раствором $AgNO_3$ [3, 4]. Содержание $ZnCl_2$ в вулканизате определяли сжиганием навески резины с последующим определением иона цинка в остатке по вышеуказанной методике. Для некоторых образцов изучали температурную зависимость электро проводимости.

Экспериментальные данные указывают, что между полимером и хлористым цинком имеет место взаимодействие (рис. 1); причем, с увеличением дозировки хлористого цинка происходит практически линейное увеличение числа узлов, пропорциональное модулю. Близкий к мономолекулярному порядку реакции указывает на большой избыток активных групп в полимере.

В предшествующих работах [5] было показано, что скорость и глубина реакций термовулканизации и серной вулканизации бутадиеннитрильных каучуков увеличиваются с повышением в сополимере относительного содержания нитрильных звеньев. Однако при вулканизации нитрильных кау-

* 5-ое сообщение из серии «Несерная вулканизация некоторых синтетических каучуков».

** В экспериментальной части работы принимали участие А. Голубина, Г. Кострыкина.

чуков хлористым цинком такой зависимости не обнаруживается (рис. 2): при 143° практически вне зависимости от вида каучука и содержания в нем нитрильных групп и двойных связей выход поперечных связей (n) приблизительно одинаков (рис. 2, а); более того с применением более жестких условий вулканизации наблюдается некоторая тенденция к уменьшению числа связей с увеличением содержания нитрильных групп (рис. 2, б).

Как известно, хлористый цинк легко вступает в координационные связи с ненасыщенными и азотсодержащими органическими соединениями. Из этих двух реакционноспособных участков полимерной молекулы наибольшая электронная плотность создается у азота нитрильных групп, вследствие чего более вероятным и представляется образование координационных узлов у нитрильных групп. С первого взгляда это должно было бы приводить к зависимости скорости и глубины вулканизации от содержания нитрильных групп в полимере. Отсутствие такой зависимости в результатах эксперимента может быть следствием большого избытка нитрильных групп даже у каучука СКН-18 по сравнению с вводимым количеством хлористого цинка и высокой скорости образования координационных связей. Простейший расчет показывает, что даже при координационном числе 4 и дозировке 10 вес. ч.

Рис. 1. Зависимость модуля эластичности наполненных вулканизатов СКН-40 от содержания хлористого цинка при различных степенях растяжения. (Содержание сажи ДГ-100 45 вес. ч.; время вулканизации 60 мин.)

Удлинение (%): 1 — 100, 2 — 200;
3 — 300

$ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ каучук СКН-18 сохраняет «свободными» значительное число нитрильных групп. Реальность этого предположения подчеркивается и результатами прежних работ [1], где была обнаружена независимость модулей эластичности для мягких условий вулканизации от содержания нитрильных групп в полимере и снижение модулей при более жестких условиях

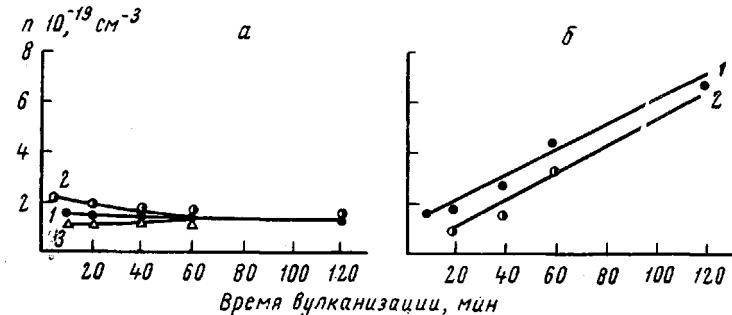


Рис. 2. Влияние времени вулканизации нитрильных каучуков при температурах 143° (а) и 153° (б) на концентрацию поперечных связей. (Содержание $ZnCl_2$ (безводн.) 5,6 вес. ч., H_2O — 27% на $ZnCl_2$):

1 — СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40

вулканизации с повышением содержания нитрильных групп. Другой причиной отсутствия зависимости числа связей от строения полимера может служить невозможность определения координационных связей методом набухания. Попытка вулканизации при помощи хлористого цинка каучуков,

не содержащих азота (СКБ, СКД, СКС-30), не увенчалось успехом даже при продолжительном нагревании при 143° . Этот факт подчеркивает вероятность вулканизации нитрильных каучуков за счет взаимодействия $ZnCl_2$ с группами CN.

С целью выяснения характера взаимодействия хлористого цинка с полимерами хлористый цинк извлекали из вулканизатов кипячением образцов в воде. Образцы выбирали с таким расчетом, чтобы величина поверхности их была приблизительно одинаковой ($\pm 0,003 \text{ см}^2$). Экстрагированные образцы испытывали на разрыв (рис. 3). Как следует из рис. 3 достаточно длительное экстрагирование вулканизатов нитрильных каучуков приводит к снижению прочности вулканизатов, модули же возрастают, по очень незначительно. Более сложный характер изменений имеет место в вулканизатах винилпиридиновых каучуков, где в начальный момент экстрагирования прочность растет с последующим резким падением; модуль меняется по кривой, аналогичной предшествующему случаю.

Данные табл. 1 показывают, что в процессе вулканизации хлористый цинк не связывается с полимером настолькоочноочно, чтобы его нельзя было извлечь кипящей водой. Результаты определения иона цинка двумя методами (по Zn^{2+} и по Cl^-) совпадают. Данные табл. 1 показывают, что хлористый цинк практически цело извлекается из вулканизата. Это ведет к падению прочности резин (рис. 3), что согласуется с литературными данными [2], где обработка вулканизатов винилпиридиновых каучуков $NaOH$ или NH_3 также вызывает снижение прочности. Однако ни в том, ни в другом случае прочность не снижается до нуля, вулканизаты имеют конечные значения модуля, которые в процессе экстрагирования даже немного растут. Это наталкивает на мысль, что при экстрагировании разрушаются координационные связи, но оста-

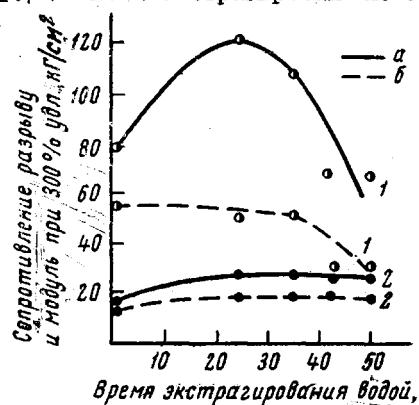


Рис. 3. Влияние времени экстрагирования кипящей водой на свойства вулканизатов из СКМВП-15 и СКН-40. Вулканизация при 143° в течение 40 мин.

a — СКМВП-15; b — СКН-40;
1 — сопротивление разрыву; 2 — модуль при 300% удлинения

Таблица 1
Результаты определения содержания иона Zn^{2+}
(Средние данные из 7 образцов)

Вулканизат	Содержание Zn^{2+} в смеси, %		Содержание Zn^{2+} в водном экстракте через 24 часа	
	вычислено	получено	по Zn^{2+}	по Cl^-
Смесь СКН-40, невулканиз.	3	3,07	3,11	3,12
То же, вулканиз. 40 мин.	3	3,10	3,13	3,14
Смесь СКМВП-15, невулканиз.	3	3,40	3,16	3,34
То же, вулканиз. 40 мин.	3	3,48	3,26	3,36

ются какие-то значительно более прочные узлы. Может возникнуть сомнение, что такие узлы возникают вследствие термических и окислительных воздействий при длительном кипячении в воде.

С целью проверки данного предположения было проведено определение числа узлов в сетке невулканизированных каучуков и вулканизатов нитриль-

ных и винилпиридиновых каучуков до и после экстрагирования водой (табл. 2). Кипячение СКМВП-15 и СКН-40 в течение 24 час. в отсутствие $ZnCl_2$ не привело к получению структурированных соединений: продукты обработки того и другого каучука после выдержки в соответствующих растворителях полностью растворились.

Таблица 2
Результаты определения числа узлов (n)

Вулканизат	Число связей $n \cdot 10^{-10} \cdot \text{см}^{-3}$
СКН-18, 153°, 90 мин. неэкстрагированный	2,10
То же, экстрагированный	2,37
СКМВП-15, 143°, 90 мин. неэкстрагированный	1,20
То же, экстрагированный	0,82

Как следует из приведенных данных и опытов по кипячению каучуков с водой, конечные значения прочности и модулей, отмеченные для экстрагированных вулканизатов, являются следствием не дополнительно образующихся в процессе кипячения связей, а тех, которые образовались еще в процессе вулканизации каучуков хлористым цинком. Экстрагирование практически не меняет число определяемых связей. Из этого можно сделать также вывод о том, что если координационные связи существуют, то они не определяются методом набухания в данных растворителях.

Определенным доказательством существования координационных связей в вулканизатах такого типа может служить изучение их полупроводниковых свойств. Из литературных данных известно, что полимерные комплексы с хлоридами металлов [6], а также полимеры, имеющие в своем составе сопряженные двойные связи [7, 8], обладают свойствами полупроводников. Из предварительно очищенных 80-часовым экстрагированием ацетоном образцов СКН-40 и СКМВП-15 готовили термовулканизаты нагреванием при 143° в течение 90 мин. и вулканизаты с 10 вес. ч. $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ нагреванием при 143° в течение 90 мин. Последующее испытание электропроводности при комнатной и повышенной температуре показало, что в трех случаях из четырех нагревание приводит к снижению электросопротивления с 10^7 до $10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$, и только в термовулканизате СКМВП-15 оно не меняется. Таким образом, термовулканизат СКМВП-15 является типичным диэлектриком; появление полупроводниковых свойств у вулканизатов с $ZnCl_2$ можно связать с образованием полимерных комплексных соединений; наличие полупроводниковых свойств у термовулканизата СКН-40 связано с системой сопряженных двойных связей, возможность появления которых рассматривалась нами ранее [9].

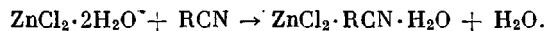
Таким образом, приведенные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что, по-видимому, еще в период приготовления резиновых смесей азотсодержащие боковые группы полимеров взаимодействуют с $ZnCl_2$, образуя координационные малопрочные поперечные связи. В процессе последующего прогрева при вулканизации идет дальнейшее увеличение числа координационных связей, но одновременно происходит образование и каких-то более прочных связей, число которых сравнительно невелико. Образование поперечных связей типа C — C может быть следствием действия хлористого цинка или его комплексов как катализаторов ионной полимеризации [10—12]. Большую роль в этом случае играют протонодонорные добавки, действующие в системе как сокатализаторы.

Добавление в смесь, содержащую безводный хлористый цинк, смолы Э-41, глицерина или уксусной кислоты показало, что в присутствии уксусной кислоты сокращается время достижения оптимума вулканизации

(40 мин. вместо 60 мин.) и несколько сокращается время подвулканизации по ВР-2. Отсутствие заметного эффекта может быть следствием присутствия в смеси воды. Испытывалось влияние на процесс вулканизации введения в смесь хлористого цинка, содержащего различные количества воды ($ZnCl_2$ безводный; $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$; $ZnCl_2 \cdot 2H_2O + H_2O$; $ZnCl_2 \cdot 2H_2O + 5H_2O$). Результаты показали, что применение кристаллогидрата $ZnCl_2$ вместо безводного вызывает сокращение времени достижения оптимума вулканизации и существенно увеличивает скорость вулканизации при 121° ; дальнейшее увеличение содержания воды меньше влияет на вулканизацию; при значительных же количествах ее происходит замедление процесса. Примерно такие же данные получены и в наполненных смесях [1]. Это явление объяснялось улучшением распределения хлористого цинка в присутствии влаги. Однако определенную роль может играть также влияние влаги, как сокатализатора на процесс полимеризации [12]; при концентрации влаги больше концентрации апротоновой кислоты отсутствует индукционный период в процессе полимеризации, и он идет в начальный момент со значительной скоростью.

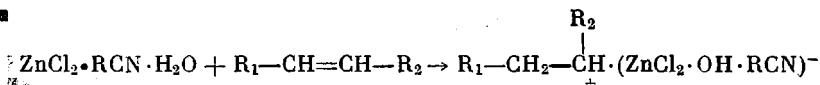
На основе экспериментальных и литературных данных [12] процесс вулканизации нитрильных и винилпиридиновых каучуков в присутствии хлористого цинка мог бы быть представлен следующим образом.

Еще в момент приготовления смеси происходит образование комплексных соединений $ZnCl_2$ с нитрильными и пиридиновыми группами полимеров с возникновением узлов, например, по схеме, приведенной в работе [2]. Поскольку содержание $ZnCl_2$ значительно меньше концентрации реакционноспособных участков в молекуле полимера, а скорость реакции велика, для любого из исследованных видов каучука при постоянном содержании $ZnCl_2$ концентрация узлов приблизительно одинакова, вследствие чего при мягких условиях вулканизации не наблюдается зависимости свойств (модулей) от вида полимера. Среди различных видов комплексных соединений образуются и такие:

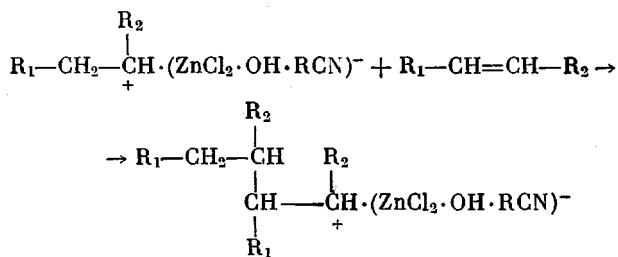


В соответствии с литературными данными [12] комплекс подобного типа имеет высокую активность в реакциях полимеризации. При последующем нагревании происходят реакции, ведущие к актам полимеризации и образования прочных узлов типа C — C.

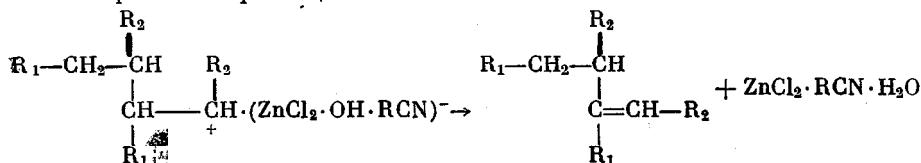
Инициирование цепи

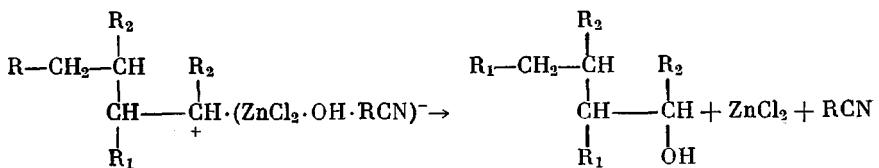


Рост цепи



Ограничение роста цепи





Естественно, что эти реакции будут идти тем энергичнее, чем больше содержание двойных связей в системе. Этим, видимо, и следует объяснить некоторую тенденцию к увеличению числа связей и повышению модуля эластичности при жестких условиях вулканизации для каучуков, содержащих большее количество двойных связей.

Определенным подтверждением принятой схемы служат ИК-спектры каучуков СКН-40 и СКМВП-15, невулканизованных смесей их с 10 вес. ч. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и вулканизатов. Спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А с призмами из NaCl и LiF . Пленки готовили прессованием из каучуков или смесей, предварительно приготовленных на микровальцах; спектры снимали с пленок приблизительно равного калибра; интенсивность полос рассчитывали способом базисной линии с использованием внутреннего эталона 915 cm^{-1} (СКН-40) и 1310 cm^{-1} (СКМВП-15). Интерпретацию спектров проводили в соответствии с литературными источниками [13—16].

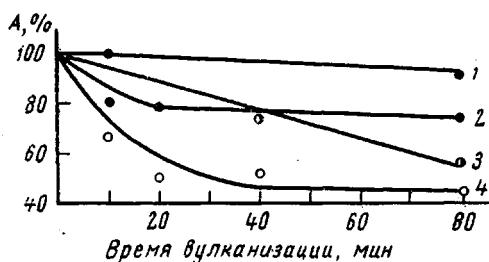


Рис. 4. Изменение интенсивности некоторых полос поглощения в ИК-спектрах СКН-40 в процессе его вулканизации хлористым цинком. Температура прогрева в прессе 143°

Полосы (cm^{-1}): 1 — 1670; 2 — 1640; 3 — 970;
4 — 690

имеются следующие изменения: а) появляется изогнутая полоса 2290 cm^{-1} , по интенсивности соответствующая примерно половине полосы 2230 cm^{-1} (группы $\text{C} \equiv \text{N}$); б) появляется очень слабая полоса 840 cm^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям группы $-\text{CH}-$ в $\text{RCH}=\text{CR}_1\text{R}_2$.

В смесях на основе СКМВП-15 в сравнении с невулканизованным каучуком происходят следующие изменения: а) значительно убывает полоса 1685 cm^{-1} ($\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$); б) появляется слабая полоса 825 cm^{-1} ($\text{RCH}=\text{CR}_1\text{R}_2$); в) имеет место расширение максимума и сдвиг на 10 cm^{-1} полосы 1640 cm^{-1} (колебания $\text{C}=\text{C}$ в $\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{C}=\text{N}$ в лиридиновом кольце). Появление полосы 2290 cm^{-1} связывается с образованием комплексных соединений группы CN с металлом комплексообразователя (сдвиг полосы 2230 cm^{-1}) [17]; в образовании комплексов участвуют не все группы CN, о чем свидетельствует сохранение полосы 2230 cm^{-1} . Слабая полоса 840 cm^{-1} может быть следствием начавшихся процессов полимеризации (см. схему). Изменения в спектрах СКМВП-15 могут быть также объяснены явлениями комплексообразования с азотом пиридинового кольца (сдвиг полосы 1640 cm^{-1}), а возможно и с двойными связями [18]. Изменения интенсивности полос поглощения в процессе вулканизации СКН-40 представлены на рис. 4. Предварительно следует заметить, что новых полос не появляется, полоса 2290 cm^{-1} исчезает, что можно объяснить увеличением объемов структурных элементов в процессе вулканизации, уменьшением подвижности их и уменьшением влияния массы заместителя на изменение частоты колебаний. Наиболее сильно изменяются интенсивности полос, связанных с двойными связями. Из рис. 4 следует, что в наибольшей степени

уменьшаются интенсивности полос 970 см^{-1} (*транс*-CH=CH) и 690 см^{-1} (*цикло*-CH=CH), что связано, видимо, с участием их в процессе полимеризации; эти изменения структуры подтверждаются некоторым падением интенсивности полосы 1640 см^{-1} ($\text{R}_1\text{CH}=\text{CH}_2$) и тенденцией к уменьшению интенсивности полосы 1670 см^{-1} ($\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$).

Изменения интенсивности полос поглощения в процессе вулканизации СКМВП-15 значительно слабее и труднее поддаются расшифровке. Наиболее заметное уменьшение имеет место в полосах, характерных для C=C пиридинового кольца (1595 см^{-1}) и *транс*-CH=CH молекулярной цепи (975 см^{-1}); немного возрастает интенсивность появившейся при смешении полосы 825 см^{-1} . Исчезает также сдвиг и расширение максимума полосы 1640 см^{-1} , что, видимо, объясняется причинами, одинаковыми с нитрильным каучуком (см. исчезновение полосы 2290 см^{-1}).

Комплекс изменений спектров позволяет также предположить о протекании полимеризации при вулканизации СКМВП, но в меньшей степени, что согласуется с приведенными ранее данными по измерению числа узлов (табл. 2). Вызывает интерес появление в вулканизатах широкой полосы 3350 см^{-1} , которая после 60 мин. вулканизации несколько изменяется; наряду с этой полосой появляется очень интенсивная узкая полоса 3470 см^{-1} . Данная полоса характерна для одиночных групп OH.

Таким образом результаты исследования ИК-спектров подтверждают приведенную выше схему вулканизации нитрильных и винилпиридиновых каучуков в присутствии хлористого цинка, которую следует рассматривать в виде двух последовательных процессов:

1. Образование слабых координационных узлов за счет взаимодействия хлористого цинка главным образом с нитрильными группами или пиридиновыми кольцами полимеров; этот процесс начинается практически с момента приготовления резиновой смеси.

2. Образование прочных связей типа C—C за счет процессов ионной полимеризации по двойным связям полимера, катализируемых комплексами хлористого цинка с функциональными группами полимера; процесс ионной полимеризации углубляется повышением жесткости условий вулканизации.

Выводы

1. Показано, что при вулканизации нитрильных каучуков хлористым цинком скорость и глубина вулканизации при дозировках $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 10 вес. ч. практически не зависят от соотношения звеньев в сополимере.

2. Степень спшивания линейно зависит от дозировки хлористого цинка.

3. Хлористый цинк практически полностью экстрагируется из вулканизатов нитрильных и пиридиновых каучуков кипящей водой; при длительном экстрагировании прочность снижается, концентрация же определяющих узлов вулканизационной сетки не меняется.

4. Вулканизаты с хлористым цинком обнаруживают полупроводниковые свойства.

5. На основе экспериментальных и литературных данных процесс вулканизации нитрильных и винилпиридиновых каучуков хлористым цинком можно представить как образование по меньшей мере двух типов узлов: координационные узлы и узлы типа C—C. Приводится схема процесса.

6. Методом ИК-спектроскопии получены подтверждения предложенной схемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Захаров, Г. В. Порошин, Каучук и резина, 1959, № 12, 14.
2. Е. П. Копылов, В. Г. Энштейн, Э. Г. Лазарянц, В. Л. Цайлингольд, Каучук и резина, 1962, № 10, 49.
3. В. И. Петрашев, Объемный анализ, Госхимиздат, 1946.
4. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, изд-во «Химия», 1966.
5. Н. Д. Захаров, Высокомолек. соед., 5, 1190, 1963.
6. А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. А. Шумовская, Докл. АН СССР, 136, 4127, 1961.
7. Л. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1967.
8. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Докл. АН СССР, 154, 197, 1964.
9. Н. Д. Захаров, Г. И. Кострыкина, Высокомолек. соед., А9, 107, 1967.
10. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 127, 100, 1959.
11. В. Р. Лонгворт, П. Г. Плеш, П. П. Рутерфорд, Докл. АН СССР, 127, 97, 1959.
12. Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. А. Медведев, Докл. АН СССР, 156, 1163, 1964.
13. К. Никаниси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1962.
15. Л. Кросс, Введение в практическую спектроскопию, Изд-во иностр. лит., 1961.
16. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, изд-во «Химия», 1965.
17. Ю. А. Харитонов, Х. У. Икрамов, А. В. Бабаева, Докл. АН СССР, 158, 1412, 1964.
18. З. Ф. Ильичева, Е. Н. Харламова, Н. А. Словохотова, Докл. АН СССР, 164, 581, 1965.

VULCANIZATION OF NITRILE AND VINYL PYRIDINE RUBBERS IN PRESENCE OF ZINK CHLORIDE

N. D. Zakharov, V. A. Kuznetsova

Summary

Increase of amount of $ZnCl_2$ at vulcanization of SKN-40 brings linear growth of elasticity modulus of vulcanizates. Rate and degree of vulcanization are almost independent on content of nitrile groups and double bonds in the copolymers. $ZnCl_2$ can be easily extracted from vulcanizates with hot water which decreases tensile strength but practically does not effect modulus and number of knots. Electrical resistance of the vulcanizates with $ZnCl_2$ decreases with temperature rise. At vulcanization at least two types of bonds are formed: coordination ones at the reaction of the polymer functional groups with $ZnCl_2$ and the ones of C—C type as the result of ionic polymerization catalyzed with $ZnCl_2$ and its complexes. The proposed reaction scheme is corroborated with infrared spectra of the rubbers, mixtures and vulcanizates.