

УДК 678.763:678.01:54

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ
НА ИХ ВУЛКАНИЗАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ
ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ ***

Н. Д. Захаров

Несмотря на длительность времени существования и применения полихлоропреновых каучуков, до настоящего времени количество известных и практически применимых в промышленности ускорителей бессерной вулканизации ограничивается, по существу, двумя видами, т. е. ди-*o*-толилгидуанидиновой солью дипирокатехинбората и 2-меркаптоимидазолином. Это обстоятельство объясняется тем, что до сих пор остается неясным механизм действия ускорителей. Большим шагом вперед в этом отношении является работа Ковачича [1], который предложил бисалкильную теорию вулканизации полихлоропренов в присутствии диаминов, в основе которой

Таблица 1

**Склонность к подвулканизации смесей на основе наирита А
и неопрена W, содержащих многоатомные фенолы**

Фенол	Дозировка, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	Подвулканизация по ВР-2 (мин.) при 121°			
		наирит А		неопрен W	
		<i>t</i> ₅	<i>t</i> ₃₀	<i>t</i> ₅	<i>t</i> ₃₀
Контрольный (без добавки)	—	4,5	6	30	52
Пирокатехин	1,00	0,5	1	3	5
Резорцин	1,00	1,0	2	4	6
Гидрохинон	1,00	1,5	2,5	6	8
Пироталлол	1,15	2,0	3	5	7
Флороглюцин	1,15	—	—	10	11

лежит структурирование полимера путем замещения водорода аминогрупп полимерными алкилами.

Факт значительного ускорения вулканизации полихлоропреновых каучуков в присутствии многоатомных фенолов является достаточно широко известным. В ряде источников [2—4] указывается, что среди многоатомных фенолов особый интерес вызывает пирокатехин, однако практическому использованию его мешает исключительно высокая склонность к подвулканизации, вследствие чего находит применение его соединение (ди-*o*-толилгидуанидиновая соль дипирокатехинбората). Остается открытым вопрос о механизме действия ускорителей типа многоатомных фенолов, хотя есть

* В экспериментальной части работы принимали участие С. Л. Игнатьева, Л. В. Макарова, А. В. Сурова.

предположение [5], что процесс можно представить как дополнительное сшивание за счет отщепления атомов хлора от полимера и водорода от оксигрупп.

Данная работа посвящена исследованию влияния различных видов многоатомных фенолов (пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола, флороглюцина) и их производных на вулканизацию полихлоропреновых каучуков. В качестве объектов исследования были избраны серийный наирит А (полихлоропрен, модифицированный серой) и импортный неонпрен W (полихлоропрен, не модифицированный серой). Исследование проводили на упрощен-

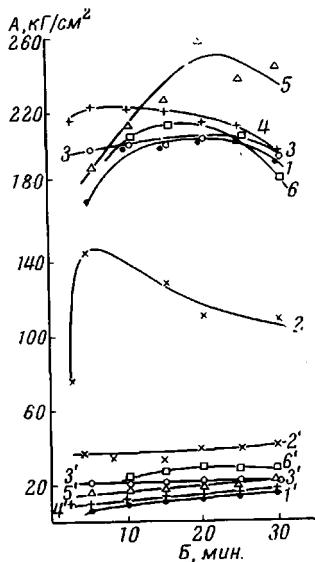


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика вулканизации смесей на основе наирита А в присутствии многоатомных фенолов:

1—6 — сопротивление разрыву; 1'—6' — модуль при 300%-ном удлинении; 1, 1' — контрольная; 2, 2' — пирокатехин; 3, 3' — резорцин; 4, 4' — гидрохинон; 5, 5' — пирогаллол; 6, 6' — флороглюцина. А — Сопротивление разрыву и модуль при 300%-ном удлинении, Б — продолжительность вулканизации

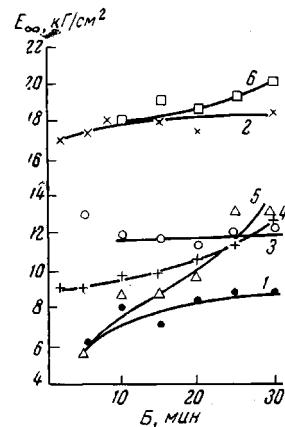


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика изменения равновесного модуля (E_∞) смесей на основе наирита А в присутствии многоатомных фенолов:

1 — контрольная; 2 — пирокатехин; 3 — резорцин; 4 — гидрохинон; 5 — пирогаллол; 6 — флороглюцина. Б — Продолжительность вулканизации

ных ненаполненных смесях состава (в вес. ч. на 100 вес. ч. каучука): окись цинка — 5; окись магния — 7. Содержание ускоряющих добавок принимали эквимолекулярным 1 вес. ч. пирокатехина; в некоторых случаях (специально оговоренных) принимали равные весовые дозировки. Смеси готовили на лабораторных вальцах в течение 15 мин. В специально оговоренных случаях приготовление смесей производили на микровальцах с последующей вулканизацией тонких пленок. Вулканизацию осуществляли в гидравлических прессах при 143° при разной продолжительности. Испытание смесей на стойкость к подвулканизации проводили на ВР-2, а также прогревом образцов в течение 1 часа при разных температурах и определением пластичности по Вильямсу — Карреру. Механические свойства вулканизатов определяли испытанием на разрыв; равновесный модуль определяли так же.

На рис. 1—3 и в табл. 1 приведены результаты испытания смесей и вулканизатов, содержащих двух- и трехатомные фенолы.

Как следует из рис. 1, многоатомные фенолы являются активными ускорителями вулканизации полихлоропренов типа наирита А. Двухатомные фенолы значительно активнее трехатомных. С точки зрения влияния

на время достижения оптимума все три двухатомных фенола являются весьма активными, однако наибольшую плотность вулканизационной сетки (наибольшее значение E_{∞}) обеспечивает пирокатехин, затем резорцин и последнее место занимает гидрохинон. Так же примерно расположены двухатомные фенолы и по склонности к подвулканизации. В смесях на основе неопрена W имеет место примерно та же картина (рис. 3, табл. 1) с некоторыми несущественными отклонениями. Следует заметить, что неопрен W обладает значительно меньшей скоростью вулканизации. В присутствии только окислов металлов он не вулканизовался за время до 45 мин.

Обращает на себя внимание замедленное действие в начальный период вулканизации трехатомных фенолов, особенно флоглюцина, который до 10 мин. не вулканизует смеси на основе неопрена W, но зато в следующие 5 мин. вызывает быстрое повышение степени вулканизации; значение равновесного модуля быстро повышается и к 30 мин. становится близким к E_{∞} смесей с гидрохиноном. Это явление, но менее ярко выраженное, имеет место и у наирита A. Изменение модуля при 300%-ном удлинении и сопротивление разрыву происходит в соответствии с резким возрастанием E_{∞} . В меньшей степени это характерно для пирогаллола. Трехатомные фенолы, наряду с индукционным периодом, обеспечивают также и наименьшую из фенолов склонность смесей к подвулканизации.

Представляло интерес выяснить, какая же часть молекулы фенола является активной по отношению к процессу вулканизации. С первого взгляда напрашивается предположение, что активность фенолов связана с активностью водорода оксигруппы. С целью выяснения этого предположения была проведена серия опытов. В данном сообщении излагаются результаты применения производных фенола, где водород оксигрупп частично и полностью

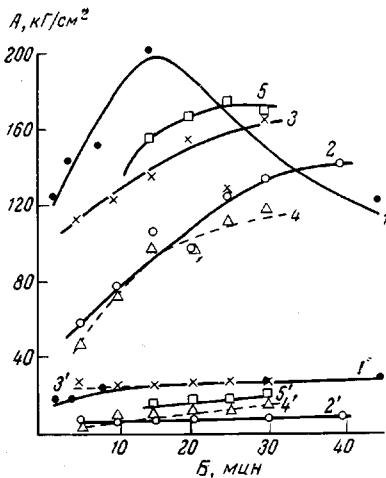


Рис. 3. Кинетика вулканизации смесей на основе неопрена W в присутствии многоатомных фенолов:

1—5 — сопротивление разрыву; 1'—5' — модуль при 300%-ном удлинении; 1,1' — пирокатехин; 2,2' — резорцин; 3,3' — гидрохинон; 4,4' — пирогаллол; 5,5' — флоглюцин. А — Сопротивление разрыву и модуль при 300%-ном удлинении, Б — продолжительность вулканизации

Таблица 2
Падение пластичности смесей на основе наирита A
с эфирами двухатомных фенолов

Показатель	Вид смеси						
	контрольная	резорцин	УБР	ДУР	ДОГ	пирокатехин	УЭП
Пластичность по Карреру до прогрева	0,63	0,63	0,56	0,66	0,64	0,55	0,31
Пластичность после нагрева 100° 50 мин.	0,16	—	0,17	0,08	0,13	0,008	0,04

замещался: а) алкильными и ацетильными радикалами путем применения простых и сложных эфиров фенолов; б) натрием путем приготовления натриевых солей пирокатехина.

Испытывали простые эфиры резорцина:monoундециловый эфир 4-бутилрезорцина (УБР); диундесиловый эфир резорцина (ДУР) и *n*-диоктиловый эфир гидрохинона (ДОГ). Из сложных эфиров испытывали уксус-

нокислый эфир пирокатехина (УЭП) *. Дозировки испытуемых веществ применялись произвольно: УБР — 0,55, остальные — по 1 вес. ч. Из-за небольшого количества испытуемых веществ смеси готовили на микроваль-

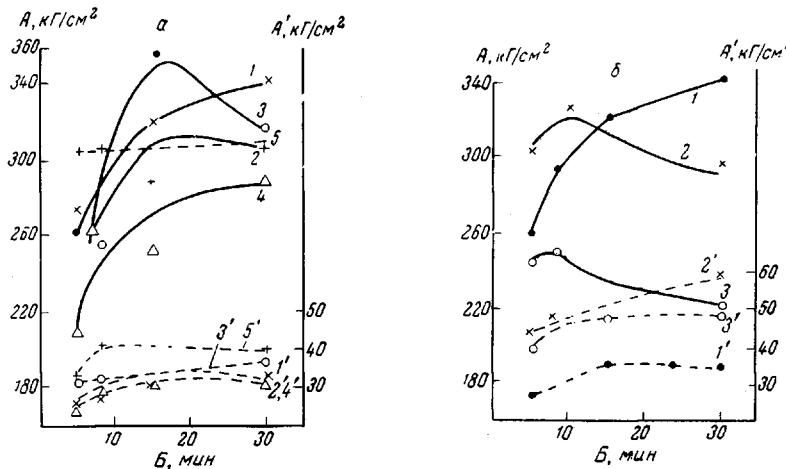


Рис. 4. Вулканизация смесей на основе наирита А в присутствии:

а — простых эфиров двухатомных фенолов: 1, 1' — контрольная; 2, 2' — УБР; 3, 3' — DUPR; 4, 4' — ДОГ; 5, 5' — резорцин; 1—5 — сопротивление разрыву; 1'—5' — модуль при 300%-ном удлинении; б — сложного эфира пирокатехина: 1—3 — сопротивление разрыву; 1'—3' — модуль при 300%-ном удлинении, 1, 1' — контрольная; 2, 2' — пирокатехин; 3, 3' — УЭП. А — Сопротивление разрыву, А' — модуль при 300%-ном удлинении, Б — продолжительность вулканизации

цах; вулканизацию осуществляли в тонких пленках. Результаты испытаний приведены на рис. 4, а и б и в табл. 2.

Хотя испытание эфиров проводили в несравнимых дозировках, вследствие чего нельзя провести сравнение их между собой и с исходными фенолами, однако сравнение с контрольной смесью показывает, что эти со-

Таблица 3

Склонность к подвулканизации смесей на основе наирита А и неопрена W, содержащих соли пирокатехина

Соль	Дозировка, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	Подвулканизация по ВР-2 (мин.) при 121°			
		наирит А		неопрен W	
		t_5	t_{30}	t_5	t_{30}
Контрольная (без добавок)	—				
$C_6H_4(OH)_2$	1,0	4,5	6	30	52
$C_6H_4(OH)(ONa)$	1,2	0,5	1	3	5
$C_6H_4(ONa)_2$	1,4	1,5	3	5	8
$C_6H_4(ONa)_2 + NaOH$	1,76	5	8,5	12	17
		9	12	7	23

единения являются активными веществами при вулканизации наирита. Из сказанного следует, что полная или частичная замена атомов водорода оксигрупп на алкильные или ацетильный радикалы может изменять вулканизационную активность веществ, но не устраивает ее полностью.

Получение солей пирокатехина проводили сплавлением его с соответствующим количеством 40%-ного раствора NaOH. На рис. 5 и 6 и в табл. 3 приведены результаты испытаний их в смесях на основе наирита А и неопрена W.

* Простые эфиры были любезно предоставлены Институтом нефти; сложный эфир получен в лаборатории органической химии Ярославского технологического института.

Как следует из рисунков и таблицы, замещение атомов водорода в оксигруппах натрием ведет к уменьшению вулканизационной активности пирокатехина. При полном замещении получается ускоритель, придающий смесям значительно более высокую стойкость к подвулканизации, чем пирокатехин, и близкую к смесям без добавок; в то же время вулканизация их осуществляется значительно быстрее, чем контрольных. Сме-

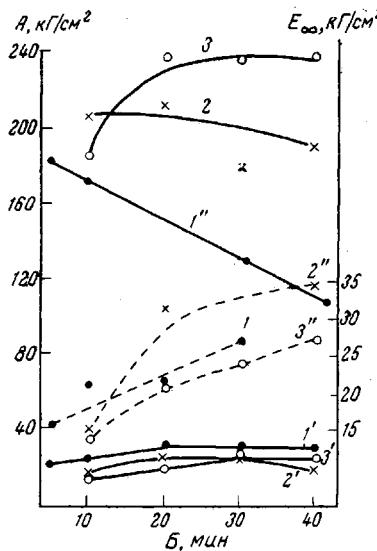


Рис. 5

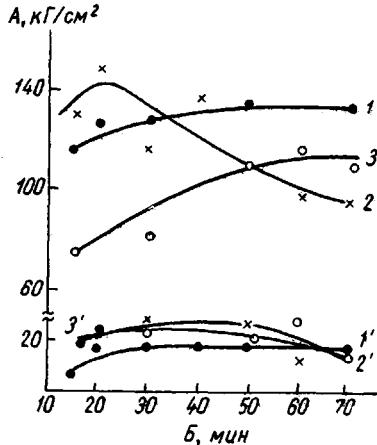


Рис. 6

Рис. 5. Кинетика изменения свойств смесей на основе наирита А в процессе вулканизации в присутствии солей пирокатехина:

1—3 — сопротивление разрыву; 1'—3' — модуль при 300%-ном удлинении; 1''—3'' — равновесный модуль. 1, 1', 1'' — $C_6H_4(OH)(ONa)$; 2, 2', 2'' — $C_6H_4(ONa)_2$; 3, 3', 3'' — $C_6H_4(ONa)_2 + NaOH$. А — Сопротивление разрыву и модуль при 300%-ном удлинении, Б — продолжительность вулканизации

Рис. 6. Кинетика вулканизации смесей на основе неопрена W в присутствии солей пирокатехина:

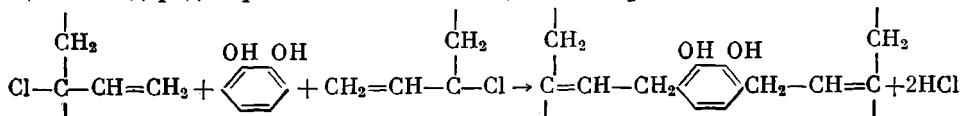
1—3 — сопротивление разрыву; 1'—3' — модуль при 300%-ном удлинении; 1, 1' — $C_6H_4(OH)(ONa)$; 2, 2' — $C_6H_4(ONa)_2$; 3, 3' — $C_6H_4(ONa)_2 + NaOH$. А — Сопротивление разрыву и модуль при 300%-ном удлинении, Б — продолжительность вулканизации

си обладают широким плато вулканизации, резины же имеют высокую степень спшивания и хорошие механические свойства. Добавление избытка щелочи приводит к дальнейшему замедлению вулканизации, т. е. вулканизационная активность уменьшается, но, также как и в предшествующем случае, не исчезает полностью.

Испытание солей пирокатехина и резорцина в равных весовых дозировках в смесях на основе наирита А показывает, что и при этих условиях испытуемые вещества ускоряют процесс вулканизации. Действие солей резорцина значительно слабее, что, видимо, связано с меньшей активностью самого резорцина. На рис. 3 приведены результаты испытания солей пирокатехина в равных весовых дозировках на изменение пластичности в результате прогрева при разных температурах в течение 60 мин. Приведенные данные подтверждают, что двухзамещенный пирокатехин представляет интерес с практической точки зрения, так как в его присутствии происходит некоторое замедление падения пластичности, т. е. резкое падение пластичности происходит при более высокой температуре.

Результаты эксперимента приводят к заключению, что действие фенолов и их производных, ускоряющее вулканизацию, не связано с непосредственным участием оксигрупп в реакциях. Другими вероятными реакционноспособными центрами фенолов являются атомы водорода ароматического

ядра. Если подойти к процессу вулканизации полихлоропреновых каучуков с точки зрения бисалкильной теории Ковачича, тогда можно представить участие фенолов в вулканизации, приводящее к ускорению процесса, как второй механизм вулканизации, заключающийся в спивании молекулярных цепочек каучука в результате отщепления аллильного хлора и водорода ароматического ядра. Таким образом, процесс вулканизации в данном случае можно рассматривать как процесс электрофильного замещения водорода ароматического кольца полимерными алкилами:



Выделяющийся хлористый водород взаимодействует с окислами металлов и нейтрализуется. Как известно [6], реакции алкилирования катализируются кислотами Льюиса, представителем которых в данном случае является ZnCl_2 , образующийся при взаимодействии окиси цинка с хлористым водородом. Наличие OH-групп существенно повышает скорость реакций замещения вследствие активирующего влияния их на бензольное кольцо. OH-группа относится к числу заместителей, приводящих к значительному повышению электронной плотности у углеродных атомов в *ортого*- и *пара*-положениях (константа заместителя — 0,37) [7], вследствие чего реакция электрофильного замещения в целом происходит значительно легче. Наличие второй OH-группы приводит или к еще большей концентрации электронной плотности в определенных местах (согласованная ориентация, например, в резорцине) или к повышенной реакционной способности каждого из четырех незамещенных углеродных атомов кольца [8]. Если принять изложенную точку зрения, то наиболее активным при вулканизации должен быть резорцин. Практически же следует отметить, что большого различия в действии двухатомных фенолов при вулканизации наирита А не наблюдается, а вулканизация неопрена W с наибольшей скоростью идет в присутствии пирокатехина. В определенной степени это относится и к смесям на основе наирита А (табл. 1, рис. 2). Это отклонение можно объяснить пространственными затруднениями, возникающими при введении большого полимерного заместителя. Даже при сравнительно небольшом увеличении размеров замещающих радикалов соотношение *ортого*-*пара*-изомеров сильно уменьшается [8]. Тем более это должно наблюдаться при введении полимерных заместителей, которые должны располагаться вследствие указанной причины как можно дальше друг от друга и от оксигрупп. Наиболее благоприятным в этом отношении является пирокатехин.

Пространственными затруднениями, видимо, следует объяснить и пониженную активность трехатомных фенолов, причем в флороглюцине пространственные затруднения наиболее велики.

Замещение водорода оксигруппы на алкильные или ацетильный радикалы не меняет существа процессов, происходящих при вулканизации, но изменяет активность производных фенола, так как $-\text{OR}$ и $-\text{OCOCH}_3$ являются также заместителями, повышающими электронную плотность ядра, но менее активно, чем OH-группа. Так, OCOCH_3 -группа имеет константу заместителя — 0,27 [7]. Следует ожидать пониженной активности от простых эфиров, кроме того, и потому, что один из них представляет трехзамещенный бензол, второй и третий имеют объемистые радикалы, которые должны создавать пространственные затруднения реакциям алкилирования.

Замена водорода оксигруппы на натрий повышает константу заместителя до —1,00 [7], вследствие чего должна повышаться реакционная способность ядра к электрофильным реагентам, но одновременно происходит понижение катализирующего действия ZnCl_2 [6], особенно заметное при

добавке избытка щелочи. С этим, видимо, связано понижение вулканизационной активности солей пирокатехина с увеличением степени замещения оксигрупп (см. рис. 5—7 и табл. 3).

Предложенное объяснение ускоряющего вулканизацию действия многоатомных фенолов находит подтверждение в литературных источниках

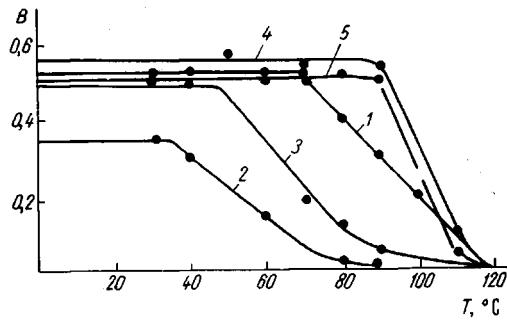


Рис. 7

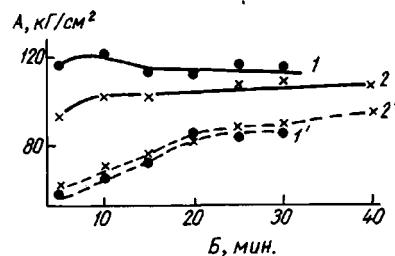


Рис. 8

Рис. 7. Изменение пластичности смесей на основе наирита А в результате прогрева в течение 60 мин. при различных температурах:

1 — контрольная; 2 — пирокатехин; 3 — $C_6H_4(OH)(ONa)$; 4 — $C_6H_4(ONa)_2$; 5 — $C_6H_4(ONa)_2 + NaOH$.
В — пластичность по Карреру

Рис. 8. Кинетика вулканизации наполненных сажей ТМ-15 смесей на основе наирита КР-А в присутствии пирокатехата натрия:

1,1' — контрольная; 2,2' — $C_6H_4(ONa)_2$; 1,2 — сопротивление разрыву; 1',2' — модуль при 200%-ном удлинении
A — Сопротивление разрыву и модуль при 200%-ном удлинении, Б — продолжительность вулканизации

и последующих экспериментах. Так, известны реакции поливинилхлорида с ароматическими соединениями [9], идущие как реакции алкилирования и приводящие к образованию растворимых и нерастворимых полимеров. Реакции же с полихлоропреном облегчаются присутствием легко подвижного аллильного хлора.

Последующими экспериментами показано, что ускоряющим действием обладает также ряд других ароматических соединений, в том числе одноатомные фенолы. Клебанский с сотр. [10] также указывает на повышение склонности к подвулканизации смесей в присутствии стабилизаторов типа одноатомных фенолов. Исходя из предложенной точки зрения непосредственного участия многоатомных фенолов в реакциях структурирования и образования узлов, следует эти фенолы рассматривать не как ускорители вулканизации, а как вулканизующие агенты, действие которых ускоряется, катализируется присутствующими в смеси окислами металлов или продуктами их превращений.

Двухзамещенная натриевая соль была испытана в наполненных 50 вес. ч. сажи ДГ-100 или ТМ-15 смесях на основе наирита КР-А. Испытание проводили в упрощенных рецептурах, содержащих (в вес. ч. на 100 вес. ч. каучука): 5 — ZnO , 7 — MgO , 6 — рубракса, 50 — сажи, 1,4 — пирокатехата натрия. Вулканизацию осуществляли при 143° в гидравлических прессах. Результаты эксперимента представлены на рис. 8 и в табл. 4; вулканизация с сажей ДГ-100 не имеет существенных отличий от сме-

Таблица 4
Склонность к подвулканизации наполненных смесей на основе наирита КР-А

Вулканизующая группа	Подвулканизация по ВР-2 при 121° (мин.) смесей с			
	ДГ-100		TM-15	
	t_5	t_{30}	t_5	t_{30}
Контрольная (окислы металлов)	1	2	3,5	6
Пирокатехат натрия	2	4	2,5	4

сей с сажей ТМ-15, поэтому на рис. 8 представлена вулканизация смесей только с сажей ТМ-15.

Скорость вулканизации полихлоропреновых каучуков в присутствии сажи повышается; поэтому, как видно из рис. 8, ускоряющее действие соли пиракатехина в наполненных смесях понижается, правда, сохраняются более высокие значения модулей, т. е. более высокая степень структурирования и не меняется склонность к подвулканизации. Расширенные испытания резин, вулканизованных в оптимуме, показали, что они имеют примерно равнозначные показатели твердости, теплообразования, температуростойкости, стойкости к тепловому старению, но несколько уступают контрольным по сопротивлению разрыву, раздиру и относительному удлинению. Таким образом, наибольший интерес представляет применение солей двухатомных фенолов в ненаполненных смесях и, возможно, в некоторых наполненных при соответствующей корректировке рецептуры. Следует также заметить, что дальнейшее изучение влияния строения фенолов (путем изменения характера и сочетания ориентирующих группировок) на их поведение при вулканизации позволит найти пути синтеза вулканизующих веществ (ускорителей вулканизации), представляющих наибольший практический интерес.

Выводы

- Показано, что ускоряющее действие многоатомных фенолов при вулканизации полихлоропреновых каучуков сильно зависит от атомности фенола и взаимного расположения оксигрупп.
- Показано, что соли пиракатехина являются активными веществами при вулканизации полихлоропрена.
- Установлено, что вулканизационная активность фенолов не связана с непосредственным участием оксигрупп в процессе.
- Дано объяснение вулканизационной активности фенолов по отношению к полихлоропреновым каучукам на основе реакций электрофильного замещения водорода в ароматическом ядре; дано истолкование различной активности разных фенолов.

Ярославский
технологический институт

Поступила в редакцию
24 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Р. Kovacis, Industr. and Engng Chem., **47**, 1090, 1955.
- Синтетический каучук, под редакцией Г. С. Уитби, Госхимиздат, 1957.
- В. С. Пенин, Технология переработки синтетических каучуков, изд-во «Химия», 1964.
- Н. Д. Захаров, Л. В. Макарова, Каучук и резина, 1960, № 6, 23.
- Г. А. Блох, Укр. химич. ж., **26**, 781, 1960.
- Б. Чубар, Механизмы органических реакций, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Р. Фьюзон, Реакции органических соединений, изд-во «Мир», 1966.
- О. А. Рейтова, Теоретические основы органической химии, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1964.
- А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Основы химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1961.
- А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, В. Н. Карцев, Ю. В. Тренке, Каучук и резина, 1960, № 8, 9.

EFFECT OF STRUCTURE OF POLYATOMIC PHENOLES ON THEIR VULCANIZATION ACTIVITY WITH POLYCHLOROPRENE RUBBERS

N. D. Zakharov

Summary

Polychloroprene rubbers nairit A and neoprene W are vulcanized in presence of polyatomic phenoles (pyrocatechol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, phloroglucinol), ethers of pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone and also pyrocatechol phenolates. Accelerating effect in vulcanization depends very strongly on atomity of phenol and position of hydroxy-groups. Acceleration is proposed to be related to structuration at reaction of electrophilic substitution of aromatic hydrogens with polymeric alkyls. The explanation of different activity of phenoles and their derivatives from the point of view of alkylation as vulcanization reaction is given.