

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1969

Том (4) XI

№ 11

УДК 678.744:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ

А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. Д. Скотникова,
Б. А. Догадкин

Среди многочисленных вулканизующих систем, которые рекомендуются для хлорсульфирированного полиэтилена (ХСПЭ), наиболее эффективной является комбинация окислов металлов (окись магния и окись свинца) с органическими кислотами — гидрированной канифолью, содержащей абиетиновую кислоту, со стеариновой кислотой и т. д. [1—7]. В настоящее время распространено представление, что структурирование ХСПЭ происходит главным образом за счет межмолекулярных солевых связей типа $KaSO_3MeSO_3Ka$ при взаимодействии предварительно гидролизованных хлорсульфоновых групп с окислами металлов (Ka обозначает молекулу каучука). Согласно этим представлениям, для начала вулканизации необходимо присутствие в системе небольшого количества влаги. Далее вода образуется в процессе реакции окислов металлов с отщепляющимся хлористым водородом.

Влияние органических кислот на вулканизацию ХСПЭ связывают с тем, что при взаимодействии с окислами они выделяют воду, необходимую для начала структурирования [8].

Число работ о структуре поперечных связей в металлоксидных вулканизатах ХСПЭ невелико. Наибольший интерес представляет работа Захарова, который определял количество солевых и ковалентных связей, образующихся в процессе вулканизации ХСПЭ окисью магния и гидрированной канифолью [9]. Однако автор не учитывал влияния жирной кислоты, которая обязательно содержалась во всех исследованных смесях. Кроме того, было установлено [10], что при обработке вулканизатов бутадиенстирольного каучука, полученных с помощью солей непредельных кислот и окислов металлов, уксусной кислотой разрушаются не солевые, а адсорбционные поперечные связи, возникающие между смешанной солью и поверхностью окислов. Зимин показал [11], что адсорбционные поперечные связи в вулканизатах карбоксилатного бутадиенстирольного каучука с окислами металлов разрушаются при нагревании образцов в смеси бензола с небольшим количеством этилового спирта. По-видимому, в вулканизационных структурах ХСПЭ также можно выделить три типа связей: ковалентные, солевые и адсорбционные и проанализировать влияние различных компонентов металлоксидной вулканизующей системы на структуру сетки поперечных связей.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния типа окислов металлов, влаги, органических кислот и их производных на физико-механические свойства и особенности вулканизационных структур металлоксидных резин ХСПЭ.

Смеси Хайпалона-20 с окислами магния, свинца и цинка, со стеариновой кислотой и стеаратами готовили на лабораторных вальцах, а затем вулканизовали в прес-

се при 150°. Окислы металлов использовали в количествах, эквивалентных по объему 15 вес. ч. окиси магния. Для вулканизатов ХСПЭ определяли физико-механические свойства при разрыве, равновесное набухание в бензole, в смеси бензола с уксусной кислотой (1%) и в смеси бензола с этанолом (2%). Набухание в бензole позволяло оценить общую степень структурирования, набухание в смеси бензола с кислотой — содержание ковалентных связей и суммарное количество солевых и адсорбционных связей. Этanolом разрушались только адсорбционные связи.

Предварительными опытами было установлено, что магниевая, цинковая и свинцовая соли дигибутилнафалинсульфокислоты переходят в ацетаты (растворимые или нерастворимые) только в смеси бензола с уксусной кислотой. Кроме того, металлоксидные вулканизаты ХСПЭ, обработанные смесью бензола с уксусной кислотой (20%) в течение 72 час. и высушенные до постоянного веса, имели такую же степень структурирования, как и исходные образцы при набухании в смеси бензола с меньшим содержанием кислоты (1%).

Исследование эффективности отдельных компонентов металлоксидной вулканизующей системы при структурировании ХСПЭ показало, что одни окислы металлов не вызывают вулканизацию каучука. Это подтверждают имеющиеся литературные данные [12]. Неожиданным явился тот факт, что введение воды (в виде кристаллогидратов неорганических солей) в отсутствие органической кислоты не оказывает заметного влияния на структурирование ХСПЭ окислами металлов. Стеариновая кислота активирует вулканизацию каучука окислами металлов как в отсутствие, так и в присутствии кристаллогидратов. Полученные данные противоречат имеющимся представлениям о том, что влага является необходимым компонентом вулканизующей системы для ХСПЭ и оказывает на существенную роль органических кислот при вулканизации.

Для выяснения действия жирных кислот исследовали влияние дозировки стеариновой кислоты и ее солей на вулканизацию ХСПЭ окислами металлов. Стеариновую кислоту вводили в количествах от 2,5 до 15 вес. ч. Наибольшая дозировка кислоты была эквивалентна содержанию хлорсульфоновых групп в каучуке. Стеариновая кислота вызывает спшивание ХСПЭ и в отсутствие окислов металлов. Однако структурирующее действие кислоты незначительно и проявляется при длительном нагревании, а полученные вулканизаты содержат только ковалентные связи. Структурирование каучука резко активируется при употреблении органической кислоты в комбинации с окислами металлов. Однако результаты предварительных опытов показали, что следует избегать использования таких окислов, как окись цинка, которые в условиях вулканизации образуют галоидные соли, являющиеся катализаторами дегидрохлорирования хлорсодержащих полимеров [13]. При вулканизации смесей с окисью цинка наблюдалось почернение образцов, сопровождавшееся образованием пор, потерей эластичности и, очевидно, связанное с интенсивным отщеплением хлористого водорода и структурированием по C—C-связям.

Как видно из рис. 1, при вулканизации ХСПЭ комбинацией стеариновой кислоты с окислами магния или свинца с увеличением дозировки кислоты сопротивление разрыву и степень структурирования вулканизатов возрастают. Оптимальная дозировка стеариновой кислоты составляет, примерно, 10 вес. ч., что эквивалентно $\frac{2}{3}$ количества хлорсульфоновых групп в каучуке. Дальнейшее увеличение содержания кислоты в исходной смеси сопровождается уменьшением прочности при разрыве и степени структурирования. Структура поперечных связей в вулканизатах зависит от типа окисла металла. Сопротивление разрыву вулканизатов, полученных с помощью стеариновой кислоты и окиси магния, не превышает 120—130 кГ/см², а среди поперечных связей преобладают адсорбционные, поскольку при набухании вулканизатов в смеси бензола как с уксусной кислотой, так и со спиртом происходит практически полное разрушение образцов. Сопротивление разрыву вулканизатов, полученных с помощью стеа-

риновой кислоты и окиси свинца, достигает 200 кГ/см^2 , а в вулканизационной сетке содержатся связи всех трех типов. Хотя количество адсорбционных поперечных связей в таких вулканизатах значительно, доля кова-

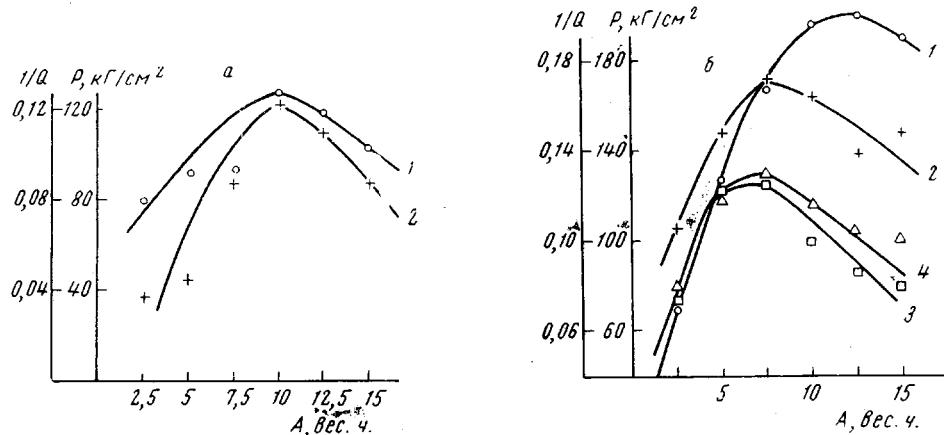


Рис. 1. Влияние количества стеариновой кислоты на свойства вулканизатов ХСПЭ, полученных при 150° с помощью комбинаций окиси магния и стеариновой кислоты (а) и окиси свинца и стеариновой кислоты (б):

1 — сопротивление разрыву, кГ/см^2 ; 2 — степень структурирования по набуханию в бензоле; 3 — степень структурирования по набуханию в смеси бензола с уксусной кислотой; 4 — степень структурирования по набуханию в смеси бензола с этиловым спиртом; А — дозировка стеариновой кислоты

лентных поперечных связей больше. Интересно отметить, что межмолекулярные солевые связи ($\text{KaSO}_3\text{MeSO}_3\text{Ka}$) появляются при дозировках стеариновой кислоты, близких к оптимальной, и что их количество настолько мало, что вряд ли может объяснить высокое сопротивление разрыву полученных вулканизатов.

Если стеариновую кислоту заменить ее солями, то влияние влаги, которая может образоваться в процессе реакции кислоты с окислом металла, исключается, и наблюдающийся эффект структурирования однозначно связан с непосредственной реакцией между стеаратами и каучуком.

Было установлено, что при переходе от стеариновой кислоты к ее цинковой соли заметных изменений в характере вулканизационных процессов не наблюдается (рис. 2). Максимальное сопротивление разрыву (165 кГ/см^2) достигается при дозировке стеарата цинка 11,11 вес. ч., что эквивалентно 10 вес. ч. кислоты. В вулканизатах содержатся только адсорбционные и ковалентные связи, причем последние преобладают. Солевых связей практически не обнаружено.

Особенностью кинетики структурирования ХСПЭ комбинацией стеариновой кислоты или ее цинковой соли с окисью свинца является уменьшение скорости структурирования каучука при увеличении содержания кислоты или стеарата цинка в исходной смеси (рис. 3). Это явление характерно как для общей степени структурирования, так и для образования ковалентных поперечных связей. Полученные данные позволяют предположить, что стеариновая кислота

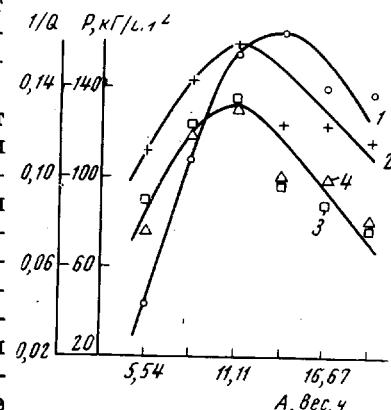


Рис. 2. Влияние количества стеарата цинка на свойства вулканизатов ХСПЭ, полученных при 150° с помощью комбинаций окиси свинца и стеарата цинка. Обозначения кривых см. рис. 1. А — дозировка стеарата цинка

или ее соли, взаимодействуя непосредственно с хлорсульфоновыми группами каучука, образуют промежуточные соединения, дальнейшие превращения которых протекают сравнительно медленно. Как видно из рис. 3, б, г, в смесях с 5—7,5 вес. ч. стеариновой кислоты или соответствующими количествами стеарата цинка количество ковалентных поперечных связей при длительной вулканизации возрастает сильнее, чем в смесях с большими дозировками кислоты. Этот факт можно интерпретировать как свидетельство того, что дальнейшие превращения указанных промежуточных соединений происходят в результате реакций, в которых участвуют свобод-

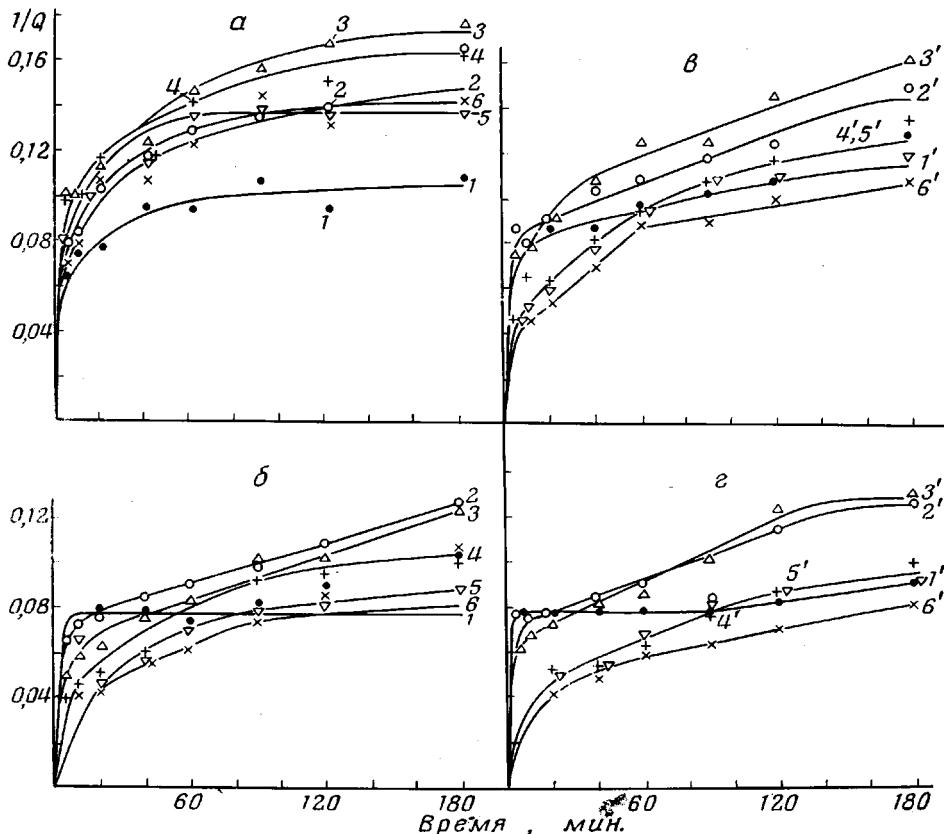


Рис. 3. Влияние времени вулканизации ХСПЭ при 150° комбинациями окиси свинца с различными дозировками стеариновой кислоты (а, б) и стеарата цинка (в, г) на степень структурирования вулканизатов по набуханию в бензole (а, в) и в смеси бензола с уксусной кислотой (б, г).

1 — 2,5; 2 — 5,0; 3 — 7,5; 4 — 10,0; 5 — 12,5; 6 — 15,0 вес. ч. стеариновой кислоты; 1' — 2,78; 2' — 5,56; 3' — 8,34; 4' — 11,11; 5' — 13,89; 6' — 16,67 вес. ч. стеарата цинка

ные хлорсульфоновые группы. Аналогия между стеариновой кислотой и ее наиболее доступной солью — стеаратом цинка — позволяет предположить, что при вулканизации ХСПЭ комбинацией окислов металлов со стеариновой кислотой вначале образуются соли, которые и являются истинными реагентами.

Для проверки этого предположения исследовали структурирование ХСПЭ окисью магния и окисью свинца в присутствии соответствующих стеаратов (рис. 4 и 5). Без окислов металлов вулканизующая активность стеарата магния и стеарата свинца невелика. В смесях с соответствующими окислами характер действия этих солей аналогичен характеру действия стеариновой кислоты. В вулканизатах, полученных с помощью окиси магния и стеарата магния, преобладают адсорбционные

поперечные связи, в вулканизатах с окисью свинца и стеаратом свинца — ковалентные поперечные связи. Однако эффективность стеариновой кислоты и стеаратов в процессе металлоксидной вулканизации ХСПЭ различна. По сравнению со стеариновой кислотой стеарат магния ускоряет вулканизацию, увеличивает степень структурирования и величину максимальной прочности вулканизатов, тогда как стеарат свинца замедляет вулканизацию и снижает прочность резин.

Можно поэтому полагать, что при вулканизации ХСПЭ комбинацией окислов металлов со стеариновой кислотой стеарат магния выполняет функции промежуточного реагента, чего нельзя сказать о стеарате свинца.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что металлоксидные вулканизаты ХСПЭ не содержат межмолекулярных солевых связей в значительных количествах. Высокая прочность, достигаемая при использовании комбинации окислов металлов с органическими кислотами, обусловлена сочетанием адсорбционных и ковалентных связей.

Природу ковалентных связей в вулканизатах ХСПЭ можно представить себе, исходя из литературных данных о реакциях галоидангидридов кислот [14]. Известно, что при взаимодействии хлорангидрида с солью органической кислоты образуются ангидрид кислоты и хлорид металла

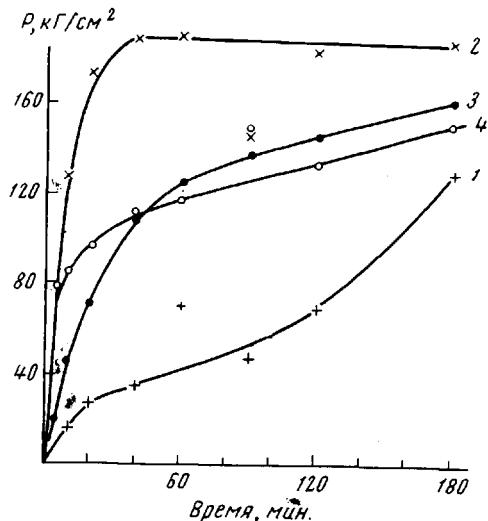
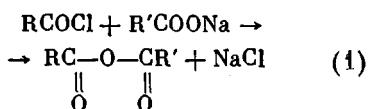
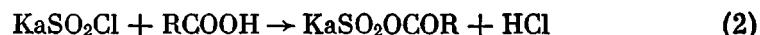


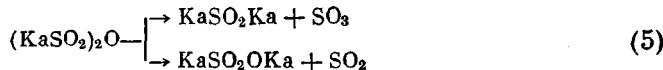
Рис. 4. Кинетика вулканизации при 150° смесей ХСПЭ, содержащих 10 вес. ч. стеариновой кислоты и 15 вес. ч. окиси магния (1); 10 вес. ч. стеариновой кислоты и 41,3 вес. ч. окиси свинца (2); 10,39 вес. ч. стеаратом магния и 15 вес. ч. окиси магния (3) и 13,61 вес. ч. стеаратом свинца и 41,3 вес. ч. окиси свинца (4)

В реакцию с хлорангидридами кислот могут вступать также высшие кислоты [15]. Взаимодействие ХСПЭ с органической кислотой можно представить следующим образом:



Выделяющийся хлористый водород приводит к получению пористых вулканизатов. Дополнительное выделение газа возможно при термическом разложении ХСПЭ и ангидридных поперечных связей.

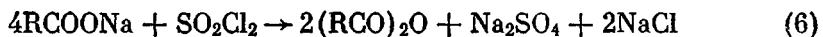
Так:



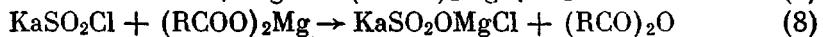
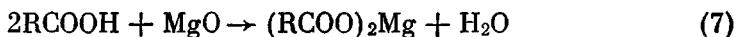
Поперечные связи вида KaSO_2Ka и KaSO_2OKa отличаются высокой стабильностью и являются конечными вулканизационными структурами.

При совместном действии окислов металлов и стеариновой кислоты вначале образуются стеараты, которые затем реагируют с SO_2Cl -группами. Прототипом этой реакции может служить взаимодействие солей органиче-

ских кислот с хлористым сульфурилом [14].



В смесях с окисью магния преобладают адсорбционные поперечные связи, поэтому механизм структурирования таких смесей можно представить следующим образом:



Полярные подвески, адсорбируясь на поверхности окисла, который всегда вводится в избытке, или взаимодействуя друг с другом, образуют связи, устойчивые при набухании в бензole, но разрушающиеся в присутствии уксусной кислоты или этилового спирта, как более полярных растворителей.

В смесях с окисью свинца преобладают реакции хлорсульфоновых групп со стеариновой кислотой, так как в присутствии стеаратов свинца вулканизация протекает с меньшей скоростью. Образование свинцовой соли стеариновой кислоты и ее последующее взаимодействие с каучуком, если и имеет место,

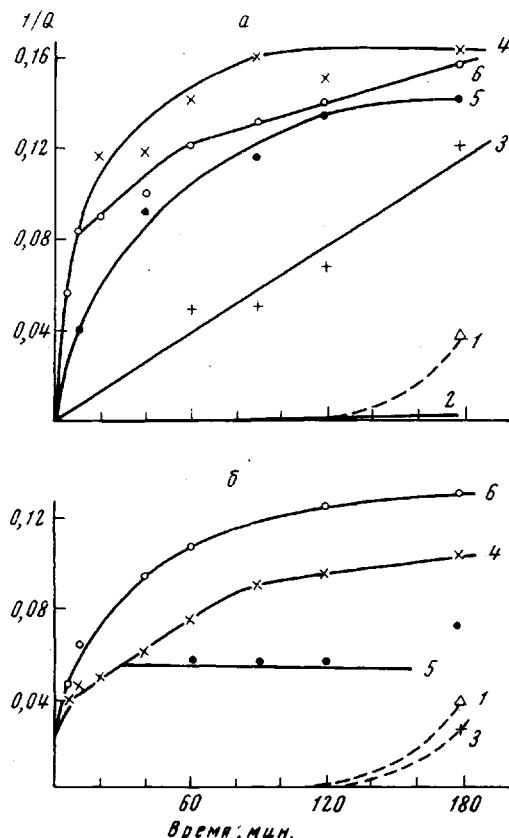


Рис. 5. Влияние времени вулканизации при 150° на степень структурирования по набуханию в бензоле (а) и в смеси бензола с уксусной кислотой (б) вулканизаторов ХСПЭ, полученных с помощью:
 1 — 10 вес. ч. стеариновой кислоты; 2 — 10,39 вес. ч. стеарата магния или 13,61 вес. ч. стеаратов свинца; 3 — 10 вес. ч. стеариновой кислоты и 15 вес. ч. окиси магния; 4 — 10 вес. ч. стеариновой кислоты и 41,3 вес. ч. окиси свинца; 5 — 10,39 вес. ч. стеарата магния и 15 вес. ч. окиси магния; 6 — 13,61 вес. ч. стеарата свинца и 41,3 вес. ч. окиси свинца

то протекает очень медленно. Наличие адсорбционных связей свидетельствует о протекании реакций (7) и (8). Можно, однако, полагать, что соединения типа $\text{KaSO}_2\text{OPbCl}$ менее стабильны и претерпевают дальнейшие превращения по схеме:



Окислы свинца и магния поглощают HCl , SO_2 и SO_3 даже в отсутствие влаги. Поэтому в смесях с ними стеариновая кислота действует гораздо эффективнее, чем в отсутствие окислов.

Реакции (7) — (9) являются основными стадиями вулканизации ХСПЭ, когда вместо стеариновой кислоты вводится стеарат свинца.

Выходы

- Изучено влияние различных окислов, влаги, стеариновой кислоты и ее солей на физико-механические свойства и особенности вулканизационных структур металлоксидных резин ХСПЭ.

2. Введение воды в смесь ХСПЭ с окислами металлов в отсутствие жирной кислоты не оказывает заметного влияния на структурирование полимера, тогда как стеариновая кислота активирует вулканизацию ХСПЭ и без влаги.

3. На основании экспериментальных данных о влиянии содержания стеариновой кислоты и стеаратов на свойства металлоксидных вулканизатов ХСПЭ установлено, что эти вещества непосредственно реагируют с хлорсульфоновыми группами и что в результате этих реакций возникают преимущественно адсорбционные и ковалентные связи.

4. Характер вулканизационной сетки зависит от типа окисла. В смесях с окисью магния преобладают адсорбционные связи, а в смесях с окисью свинца — ковалентные. Количество солевых поперечных связей во всех случаях невелико и не может объяснить высокой прочности (150—200 кГ/см²) полученных вулканизатов.

5. Предложена схема реакций, приводящих к вулканизации ХСПЭ окислами металлов и стеариновой кислотой, основанная на данных о химических реакциях галоидангидридов.

6. При металлоксидной вулканизации ХСПЭ окислы металлов участвуют в образовании солей жирных кислот, в возникновении адсорбционных поперечных связей между полярными подвесками и поверхностью окислов и в поглощении выделяющихся при вулканизации газообразных продуктов, подавляя тем самым возможность вторичных процессов и повышая качество вулканизатов.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Nersesian, D. E. Andersen, J. Appl. Polymer Sci., 4, 74, 1960.
2. M. A. Smook, I. D. Roche, W. B. Clark, O. G. Youngquist, Ind. Rubber World., 128, 54, 63, 1953.
3. W. E. Busse, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., 12, 599, 1954.
4. R. Schlicht, Kautschuk und Gummi, 7, 232, 1954.
5. R. Schlicht, Kautschuk und Gummi, 7, 259, 1954.
6. I. Maupard, P. Johnson, Rubber Age, 93, 98, 1963.
7. W. Koblizek, Kautschuk und Gummi, 14, 308, 1961.
8. Ф. А. Галил-Оглы, ЖВХО им. Менделеева, 13, 34, 1968.
9. Н. Д. Захаров, В. М. Подерухина, Каучук и резина, 1963, № 10, 9.
10. А. А. Донцов, В. Э. Михлин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 29, 337, 1967.
11. В. Э. Зимин, Диссертация, 1967.
12. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера, И. Светуна, изд-во «Химия», 1967, стр. 288.
13. И. Л. Шумрак, Химия и технология полимеров, 1962, № 3, 12.
14. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, 1963, т. 1, 306.
15. К. Неницеску, Органическая химия, Изд-во иностр. лит., 1963.

ABOUT ROLE OF FATTY ACIDS AT VULCANIZATION OF CHLOROSULPHONATED POLYETHYLENE WITH METAL OXIDES

A. A. Dontsov, S. P. Novitskaya, G. D. Skotnikova,
B. A. Dogadkin

Summary

Introduction of water into the mixture of chlorosulphonated polyethylene (CSPE) with metal oxides in absence of fatty acid does not cause noticeable polymer cross-linking, though stearic acid activates CSPE vulcanization even without moisture. Stearic acid and its salts directly react with chlorosulphonic groups and metal oxides, take part in rising of fatty salts, of adsorption crosslinks between polar groups and the surface of the oxides and they also absorb evolving gaseous products suppressing side reactions. Character of the vulcanization network depends on the oxide nature. MgO gives rise to mostly adsorption bonds, lead oxide to the covalent ones. Concentration of the salt crosslinks is low in all cases. The reaction mechanism for vulcanization of CSPE with metal oxide and stearic acid or its salts has been proposed.