

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 12

УДК 678.01:54:678.743

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ БРОМИРОВАННОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин

Известно, что взаимодействие насыщенных углеводородных полимеров с серой, сопровождающееся выделением сероводорода, присоединением серы и их структурированием, протекает с заметной скоростью лишь при температурах выше 200° [1]. Введение в полимерную цепь полиолефинов атомов хлора или брома позволяет снизить температуру серной вулканизации таких полимеров до 125° [2—5] и с помощью серы, ускорителей и окиси цинка получать вулканизаты, которые по комплексу основных физико-механических свойств не уступают перекисным вулканизатам. Можно полагать, что при вулканизации полиолефиновых каучуков полигалоидными соединениями вначале происходит присоединение атома галоида к полимерной цепи, а затем вулканизация галогенированного полимера [6]. Существующие представления о превращениях галогенированных полимеров в условиях серной вулканизации носят предположительный характер [3, 4], а соответствующие экспериментальные данные нам неизвестны. В связи с этим представляло интерес изучить физико-химические особенности серной вулканизации галогенированных насыщенных полимеров.

Методы исследования

В качестве объекта исследования был использован бромированный этилен-пропиленовый каучук (БЭПК), содержащий 7,85—13,40% связанного брома. Бромирование проводили в растворе четыреххлористого углерода в среде азота при температуре кипения раствора и каталитическом действии перекиси бензоила. По окончании бромирования реакционную смесь промывали раствором едкого натра и дистиллированной водой [7]. БЭПК осаждали метанолом, сушили, переосаждали из бензола для удаления следов четыреххлористого углерода и вновь сушили до постоянного веса. Содержание связанного брома в каучуке определяли методом Шёнигера [8].

Смеси БЭПК с серой, ускорителями и активаторами серной вулканизации готовили на лабораторных вальцах при комнатной температуре и вулканизировали в прессе при 150°. В вулканизатах определяли количество связанного брома и связанной серы. Степень структурирования полимера оценивали по равновесному набуханию в *m*-ксилоле. Для изучения кинетики выделения газообразных продуктов (сероводорода и бромистого водорода) в процессе вулканизации смеси помещали в ампулу и нагревали в масляном терmostате в токе азота. Сероводород определяли по методике [9], а бромистый водород поглощали раствором нитрата серебра, избыток которого оттитровывали роданидом аммония.

Экспериментальные данные

Выделение сероводорода является одним из основных признаков протекания реакции насыщенных полимеров с серой [1]. Поэтому, для того чтобы оценить влияние галоидирования полиолефинов на скорость их сульфирования, исследовали кинетику выделения сероводорода при 150° в смесях БЭПК с серой и другими компонентами серной вулканизующей системы (рис. 1). При нагревании БЭПК с серой выделение сероводорода неве-

лико и характеризуется наличием индукционного периода. Введение меркаптобензотиазола (МБТ) ускоряет процесс и увеличивает предельное количество выделяющегося сероводорода, что коррелирует с влиянием МБТ на сульфирирование полиэтилена [10]. Введение окиси цинка в смесь БЭПК и серы также увеличивает скорость выделения сероводорода. Процесс интенсифицируется при увеличении содержания окиси цинка в смеси. При совместном действии серы, МБТ и окиси цинка выделение сероводорода можно рассматривать как аддитивный процесс, обусловленный протекающими независимо друг от друга реакциями МБТ и окиси цинка. Нагревание БЭПК с МБТ без серы не приводит к образованию сероводорода. Полученные данные показывают, что реакция между бромированным насыщенным полимером и серой протекает уже при 150°, т. е. при обычной температуре вулканизации. Для установления характера процессов, приводящих к активированию БЭПК при взаимодействии с серой, изучали термические превращения БЭПК в условиях вулканизации без добавок и в присутствии различных компонентов серной вулканизующей системы.

Отщепление бромистого водорода в процессе нагревания БЭПК протекает с заметной скоростью уже при 130°. С повышением температуры вплоть до 190° возрастают скорость процесса и предельное количество выделяющегося бромистого водорода. При 150° (обычная температура вулканизации) отщепляется 62% связанных брома, а при 190° бром отщепляется практически полностью. Термическое дегидробромирование БЭПК интенсифицируется при добавлении стеариновой кислоты в значительно большей степени, чем при добавлении перекиси дикумила — активатора радикальных процессов (рис. 2, а). Эти данные позволяют предположить, что при термическом дегидробромировании БЭПК преобладают реакции ионно-молекулярного типа.

Как видно из рис. 2, а, введение уж небольших количеств окиси цинка (1 вес. ч.) вызывает резкое увеличение как скорости дегидробромирования, так и предельного количества выделяющегося бромистого водорода. При увеличении содержания окиси цинка в исходной смеси (до 5 вес. ч.) дегидробромирование замедляется, а предельное количество выделяющегося бромистого водорода уменьшается. В присутствии окиси магния выделение бромистого водорода невелико, что объясняется ее стабилизирующим действием на галогенированные полиолефины [2].

Как МБТ, так и сера ускоряют термическое дегидробромирование БЭПК и увеличивают предельное количество отщепляющегося бромистого водорода. Учитывая, что дегидробромирование активируется веществами кислотного характера, действие МБТ и серы следует объяснить их кислотной природой. В смесях с МБТ выделение бромистого водорода возможно, кроме того, за счет нуклеофильной реакции со связью C—Br.

Характер отщепления бромистого водорода в смесях БЭПК с окисью цинка и серой или МБТ существенно не отличается от характера дегидробромирования полимера в присутствии соответствующих количеств окиси

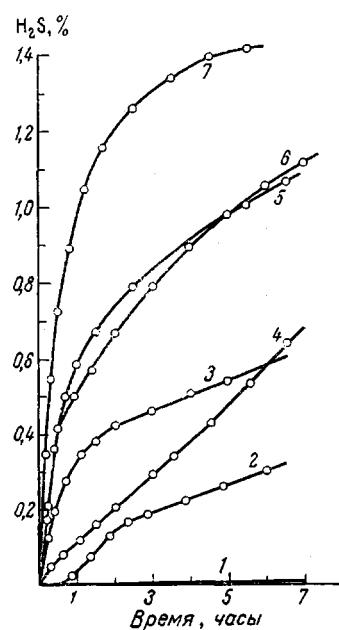


Рис. 1. Кинетика выделения сероводорода в процессе нагревания при 150° смесей БЭПК с 3,78 вес. ч. МБТ (7), с 2 вес. ч. серы (2), а также смесей БЭПК и 2 вес. ч. серы с добавками: 3 — 3,78 вес. ч. МБТ, 4 — 1 вес. ч. окиси цинка, 5 — 5 вес. ч. окиси цинка, 6 — 3,78 вес. ч. МБТ и 1 вес. ч. окиси цинка, 7 — 3,78 вес. ч. МБТ и 5 вес. ч. окиси цинка

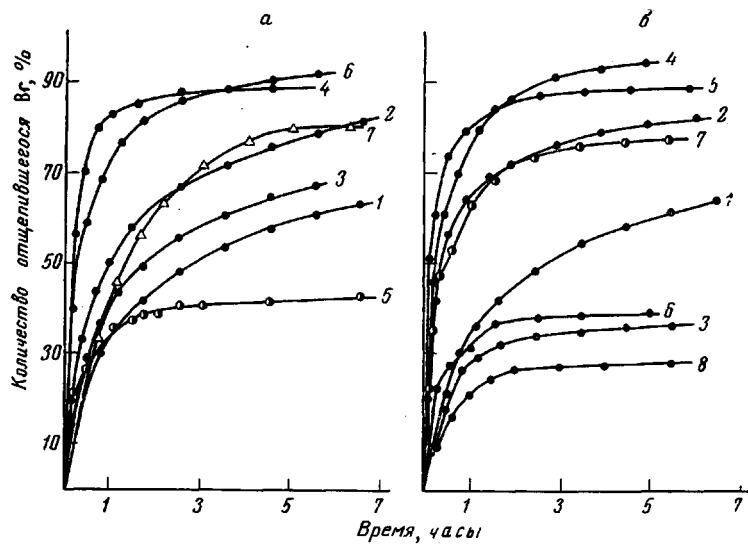


Рис. 2. Кинетика дегидробромирования БЭПК при 150° без добавок (1) и в присутствии:

а: 2 — 2 вес. ч. стеариновой кислоты, 3 — 2 вес. ч. перекиси дикумила, 4 — 1 вес. ч. окиси цинка, 5 — 5 вес. ч. окиси цинка, 6 — 3,78 вес. ч. МБТ, 7 — 2 вес. ч. серы; б: 2 — 3,78 вес. ч. МБТ и 1 вес. ч. окиси цинка, 3 — 3,78 вес. ч. МБТ и 5 вес. ч. окиси цинка, 4 — 2 вес. ч. серы и 3,78 вес. ч. МБТ, 5 — 2 вес. ч. серы и 1 вес. ч. окиси цинка, 6 — 2 вес. ч. серы и 5 вес. ч. окиси цинка, 7 — 2 вес. ч. серы, 3,78 вес. ч. МБТ и 1 вес. ч. окиси цинка, 8 — 2 вес. ч. серы, 3,78 вес. ч. МБТ и 5 вес. ч. окиси цинка

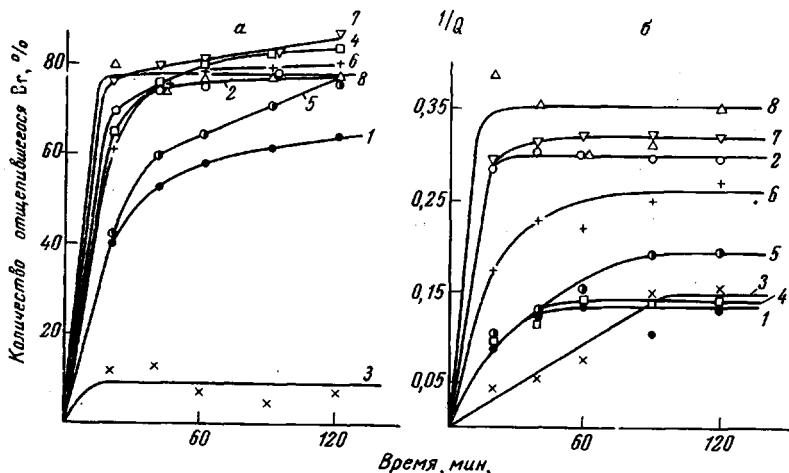


Рис. 3. Кинетика отщепления связанных брома в процессе прессовой вулканизации БЭПК (а) и структурирования БЭПК в процессе прессовой вулканизации (б) при 150° без добавок (1) и в присутствии:

2 — 5 вес. ч. окиси цинка; 3 — 5 вес. ч. окиси магния; 4 — 3,78 вес. ч. МБТ; 5 — 2 вес. ч. серы; 6 — 2 вес. ч. серы и 3,78 вес. ч. МБТ; 7 — 2 вес. ч. серы и 5 вес. ч. окиси цинка; 8 — 2 вес. ч. серы, 3,78 вес. ч. МБТ и 5 вес. ч. окиси цинка

цинка (рис. 2, б). В смесях с серой и МБТ скорость дегидробромирования не превышает скорости термического разложения полимера под действием каждого компонента в отдельности. Ускорения дегидробромирования не наблюдаются и при использовании тройных комбинаций серы, МБТ и окиси цинка.

Сильное влияние термического дегидрогалоидирования на особенности серной вулканизации галогенированного полиолефина видно и при рас-

смопрении данных о свойствах продуктов, вулканизованных при 150° в прессе. Кинетические кривые отщепления связанного брома в смесях БЭПК различного состава при вулканизации в прессе приведены на рис. 3, а. Сопоставление рис. 2, б и 3, а показывает, что характер и скорость дегидробромирования, а также предельное количество отщепившегося брома при нагревании БЭПК и его смесей с окисью магния, серой, МБТ и с комбинацией серы и МБТ при переходе к прессовой вулканизации существенно не меняются. Однако в смесях с окисью цинка отщепление брома при вулканизации в прессе протекает интенсивнее, чем термическое дегидробромирование.

Отщепление брома сопровождается структурированием полимера даже при отсутствии каких-либо добавок (рис. 3, б). При введении окиси цинка скорость структурирования и количество поперечных связей резко возрастает. Структурирование сопровождается более интенсивным отщеплением брома (рис. 3, а), но количество выделяющегося в процессе вулканизации бромистого водорода уменьшается (рис. 2, а). Эти факты согласуются при допущении непосредственной реакции между связанным бромом и окисью цинка.

Количество брома, отщепляющегося под действием окиси цинка и МБТ примерно одинаково, но структурирование в присутствии МБТ гораздо слабее и протекает с такой же эффективностью, как и термоструктуривание БЭПК. МБТ интенсифицирует отщепление бромистого водорода (рис. 2, а) и уже на начальной стадии реакции присоединяется к БЭПК (рис. 4), что указывает на непосредственное взаимодействие его со связанным бромом.

Значительное влияние на количество образующихся поперечных связей оказывает сера. Она активирует поперечное спшивание и без окиси цинка, но этот эффект становится особенно заметным в присутствии ускорителей и активаторов вулканизации. Существенно, что при этом происходит связывание серы полимером (рис. 4). При нагревании БЭПК с серой или с серой и окисью цинка при отсутствии ускорителя присоединение серы происходит медленно, что характерно для серной вулканизации всех эластомеров. Введение МБТ и особенно МБТ совместно с окисью цинка значительно ускоряет процесс и увеличивает предельное количество связанный серы.

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что выделение бромистого водорода при нагревании БЭПК с серой имеет ионно-молекулярный характер, проходит быстрее, чем выделение сероводорода и, по-видимому, является контролирующей стадией вулканизации. Поскольку структурирование полимера имеет место и при нагревании БЭПК без добавок, необходимо допустить как внутримолекулярное (уравнение 1), так и межмолекулярное (уравнение 2) отщепление бромистого водорода:

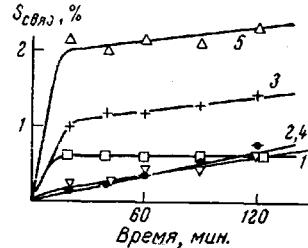
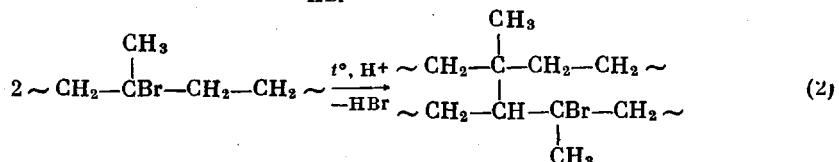
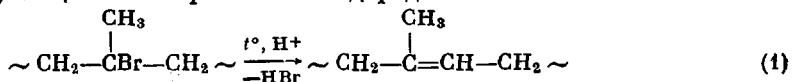
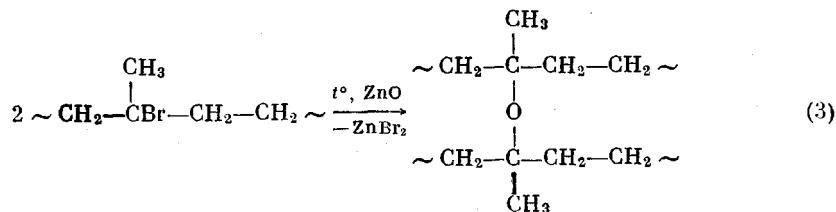


Рис. 4. Кинетика присоединения серы к БЭПК в прессовой вулканизации при 150° в присутствии:

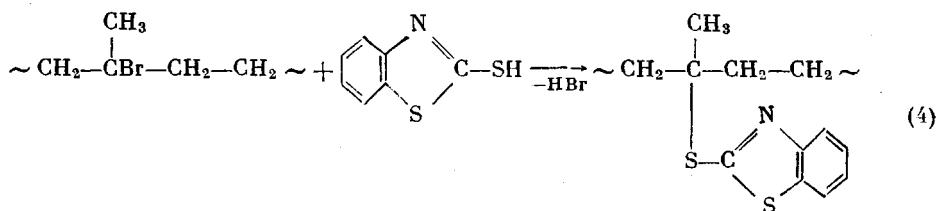
1 — 3,78 вес. ч. МБТ; 2 — 2 вес. ч. серы; 3 — 2 вес. ч. серы и 3,78 вес. ч. МБТ; 4 — 2 вес. ч. серы и 5 вес. ч. окиси цинка; 5 — 5 вес. ч. серы, 3,78 вес. ч. МБТ и 5 вес. ч. окиси цинка

При нагревании полиэтилена с серой было установлено, что окись цинка не реагирует с элементарной серой и не влияет на выделение сероводорода [11]. Маловероятно, что эта реакция протекает и в смесях БЭПК. Скорее всего окись цинка взаимодействует с полимером с образованием эфирных поперечных связей, подобно тому, как это имеет место при вулканизации хлоропренового каучука окисями металлов [12]



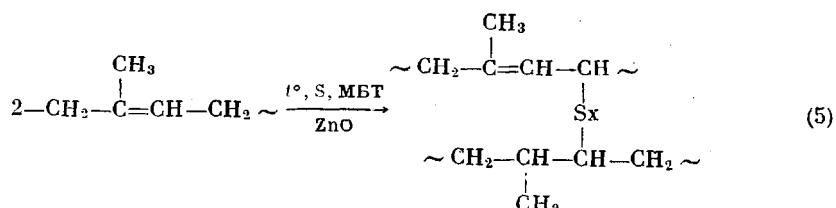
При введении небольших количеств окиси цинка она быстро превращается в бромид, который является эффективным катализатором дегидробромирования [13]. Однако при увеличении дозировки окиси цинка доля связанного с полимером брома, участвующего в реакции (3), увеличивается, что приводит, в конце концов к полному подавлению отщепления бромистого водорода и к высокой степени структурирования вулканизаторов (рис. 3, б).

Связанный бром может вступать в непосредственные реакции и с другими компонентами вулканизующей группы, способными участвовать в реакциях $S_N 2$. Так, например, протекает реакция БЭПК с меркаптобензотиазолом



Компоненты вулканизующей системы, кроме того, часто способствуют внутримолекулярному отщеплению бромистого водорода, в результате чего в цепи полимера образуются двойные связи. Активность ингредиентов в этих реакциях определяется степенью их кислотности.

Как и все вещества кислой природы, сера и такие ускорители, как МБТ, способствуют дегидробромированию и, по-видимому, образованию олефиновых двойных связей в полимерах. Кроме того, сера является вулканизующим агентом, реакции которого с полиолефиновым полимером активируются за счет возникновения в его молекулах двойных связей. Известно, что при серной вулканизации эластомеров в присутствии МБТ образуются преимущественно ди- и полисульфидные поперечные связи [14]



Следовательно, при структурировании БЭПК серными вулканизирующими системами образуются поперечные связи двух типов: прочные С—С и С—О—С-связи и более подвижные серные связи за счет вулканизации серой и ускорителями. Как известно [15], такое сочетание связей приводит к получению вулканизатов с повышенной прочностью.

Выводы

1. Показано, что при нагревании БЭПК при 130—190° с различными компонентами серной вулканизующей системы последние участвуют в реакциях нуклеофильного замещения со связанным бромом, способствуют дегидробромированию полимерных цепей и структурированию эластомера.

2. Влияние компонентов серной вулканизующей системы на реакции дегидробромирования определяется степенью кислотности этих веществ, а влияние на вулканизацию — степенью активирования реакций серы с полимером.

3. Оксись цинка обладает самостоятельным вулканизующим действием. В результате ее реакций с БЭПК образуются эфирные поперечные связи.

4. При вулканизации БЭПК серой, ускорителями и активаторами серной вулканизации образуются поперечные связи двух типов: прочные С—С и С—О—С-связи и более подвижные серные связи. Такое сочетание связей позволяет получить вулканизаты с повышенной прочностью.

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

Поступила в редакцию
22 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
2. G. Crespi, M. Brizzzone, Chim. e ind., 43, 137, 1961.
3. G. Natta, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, Rubber Chem. and Technol., 36, 1583, 1963.
4. H. I. Makowski, W. P. Cain, P. E. Wei, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 3, 282, 1964.
5. И. А. Лившиц, В. Н. Рейх, К. Ю. Салинис, Ф. М. Сорокина, Каучук и резина, 1963, № 5, 11.
6. P. E. Wei, G. Serniuk, J. Rehner, Rubber Chem. and Technol., 39, 1094, 1966.
7. Г. Т. Даровских, Г. А. Трофимов, Каучук и резина, 1963, № 11, 49.
8. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
9. W. D. Gurr, Inst. Rubber Ind. Trans., 7, 81, 1931.
10. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 5, 39, 1963.
11. А. А. Донцов, А. В. Никаноренкова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 2023, 1964.
12. Вулканизация эластомеров, под ред. Ш. Аллигера и И. Светуна, изд-во «Химия», 1967, стр. 288.
13. И. Л. Шмурак, Химия и технология полимеров, 1962, № 3, 12.
14. L. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Mooge, M. Porter, G. W. Rose, R. W. Saville, Rubber Chem. and Technol., 31, 1055, 1958.
15. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, А. С. Лыкин, К. Г. Куанышев, Коллоидн. ж., 28, 353, 1966.

SULPHUR VULCANIZATION OF BROMINATED ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER

A. A. Dontsov, S. P. Novitskaya, B. A. Dogadkin
Summary

Heating of brominated ethylene-propylene rubber (BEPR) at 130—190°C with different components of sulphur vulcanizing system results in reactions of nucleophilic substitution with bromine, facilitating dehydrobromination of the polymer chains and structuration of the elastomer. Effects of the components of vulcanizing mixture on dehydrobromination is determined with their acidity and on vulcanization with activation of sulphur reaction with the polymer. ZnO itself shows vulcanizing action, during its reaction with BEPR ether crosslinks are risen. At BEPR vulcanization with sulphur, accelerators and activators of sulphur vulcanization strong C—C and C—O—C and weaker sulphur bonds are formed. The combination provides preparation of vulcanizates with heightened strength.