

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВУЛКАНИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ

Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов

Полихлоропрен отличается значительно большей тенденцией к спшиванию, чем другие диеновые каучуки. Так, он вулканизуется при нагревании даже без добавок вспомогательных веществ, а в присутствии окислов металлов могут быть получены технически ценные вулканизаты. Механизм спшивания при металлооксидной вулканизации еще недостаточно изучен.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики термо- и металлооксидной вулканизации технических хлоропреновых каучуков: неопрен W, наирит II и наирит A.

Для вулканизации окислами металлов была использована система 5 вес. ч. $ZnO + 4$ вес. ч. MgO на 100 вес. ч. каучука. Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе в интервале температур, указанных в табл. 1. Продолжительность вулканизации 120 мин.

Таблица 1

Интервалы температур вулканизации

Вулканизующие агенты, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	Интервалы температур, °C		
	неопрен W	наирит II	наирит A
Термовулканизация	153—190	133—190	123—153
$5ZnO + 4MgO$	133—180	133—190	115—153

Таблица 2

Кажущиеся энергии активации и предельные степени спшивания при вулканизации хлоропреновых каучуков

Вулканизующие агенты, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	E , ккал/моль			$n_c \cdot 10^{10}$, см ⁻³		
	неопрен W	наирит II	наирит A	неопрен W	наирит II	наирит A
Термовулканизация	24,4	17,6	17,3; 29,0	6,5 **	5,5	3,7
$5ZnO + 4MgO$	18,0	18,3 *	17,9	1,1	3,0	6,0

* E определяли по n_c . E , определенная по $F_{100\%}$, равна 21,5 ккал/моль.

** Предельное значение n_c в условиях опыта не достигнуто.

Кинетику вулканизации исследовали по изменению числа поперечных связей n_c и условного напряжения при 100% удлинения вулканизатов при растяжении $F_{100\%}$. n_c определяли методом равновесного набухания вулканизатов в *m*-ксилоле и рассчитывали по уравнению Флори — Ренера с помощью номограммы Шварца [4]. Константы скорости вулканизации рассчитывали графически по уравнению кинетики химической реакции первого порядка*. Кажущиеся энергии активации E рассчитывали графически по уравнению Аррениуса. E , определенные по n_c и $F_{100\%}$, за единственным исключением, совпадают и приведены в табл. 2. Там же приведены предельные значения n_c .

* Термовулканизация неопрена W подчиняется уравнению нулевого порядка.

По утверждившимся в литературе взглядам [2—4] предполагается, что спшивание при термо- и металлооксидной вулканизации возникает за счет активного атома хлора в аллильной группе. Количество аллильного хлора у рассматриваемых каучуков приблизительно одинаково (0,5—0,7% от общего содержания хлора) [5]. Следовало бы ожидать, что они будут вулканизаться с близкой скоростью и до одинаковой степени спшивания, чего в действительности не наблюдается. Исследованные каучуки имеют разные скорости вулканизации, что показано на примере вулканизации при 153° (рис. 1). Предельные значения n_c также разные (табл. 2).

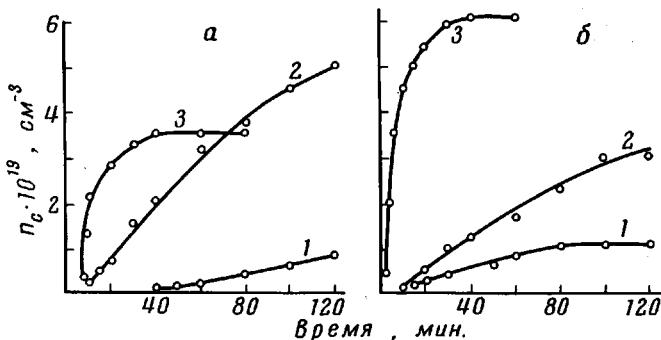


Рис. 1. Кинетика образования поперечных связей n_c при вулканизации неопрена W (1), наирита П (2) и наирита А (3) без вулканизующих агентов (а) и в присутствии окислов металлов (б) при 153°

Простейшие расчеты показывают, что при указанном количестве аллильного хлора n_c может достигать значения $1,4-2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при условии образования одной связи на каждые два атома хлора, или $2,8-4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, если предположить, что поперечная связь образуется при межмолекулярном отщеплении каждой молекулы HCl. В действительности, полученные значения в ряде случаев значительно превышают расчетные (табл. 2). Следовательно, спшивание осуществляется не только за счет аллильного хлора. Вероятно, в спшивании принимают участие еще некоторые подвижные атомы хлора или другие реакционноспособные центры, которые, возможно, появляются в процессе вулканизации, так как кинетика термовулканизации неопрена W описывается уравнением нулевого порядка, и предельная степень спшивания не достигается.

Кинетика вулканизации наирита А описывается S-образными кривыми. Е на первом участке равна 17, на втором — 29 ккал/моль. Такое явление, очевидно, связано с наличием двух механизмов спшивания. Первоначально имеет место термовулканизация, затем после распада внутримолекулярных полисульфидов (наирит А модифицирован серой) появляются активные фрагменты серы, которые принимают участие в спшивании. Поэтому процесс ускоряется, хотя Е увеличивается, так как кинетика спшивания на этом участке лимитируется кинетикой появления фрагментов активной серы или реакциями их присоединения к каучуку.

В присутствии окислов металлов наблюдается некоторое изменение скорости (рис. 1) и степени спшивания (табл. 1). Так у каучуков, вулканизованных в присутствии меркаптанов, максимальная величина n_c даже меньше, чем у термовулканизаторов, хотя, как известно, металлооксидные вулканизаторы имеют более высокие физико-механические показатели. Было показано, что при вулканизации окислами металлов образуются непрочные поперечные связи, которые повышают физико-механические показатели вулканизаторов, но разрушаются при набухании в м-ксилоле. Этим же можно объяснить зависимость величины Е от способа определения, при вулканизации наирита П окислами металлов.

Некоторое понижение максимальной n_c в присутствии окислов металлов по сравнению с термовулканизацией (табл. 2) и близкие значения n_c к расчетным дают возможность предположить, что в присутствии окислов металлов вулканизация идет преимущественно по аллильному хлору, а образование новых активных центров подавляется окислами металлов или продуктами их превращения. Хорошим подтверждением этого предположения является то, что у исследованных каучуков значения E при металлооксидной вулканизации очень близки.

У модифицированных серой каучуков при введении окислов металлов скорость и степень вулканизации повышаются существенно. Такое различие влияния окислов металлов на вулканизацию двух основных типов полихлоропренов, видимо, можно связать с присутствием в одном из типов связанный полисульфидной серы и наличием второго механизма спшивания с участием последней.

В работе [6] авторы предполагают, что спшивание при термовулканизации осуществляется в две стадии. Вначале происходит внутримолекулярное отщепление хлористого водорода, в результате образуются сопряженные двойные связи, которые затем полимеризуются по схеме диенового синтеза с образованием циклических по-

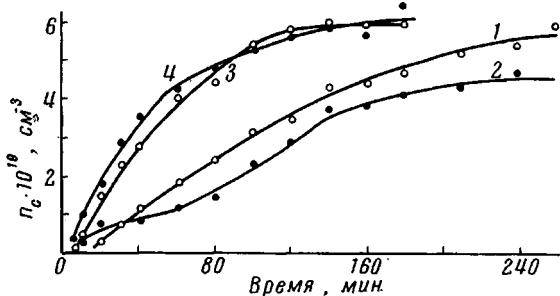


Рис. 2. Кинетика образования поперечных связей n_c при термовулканизации неопрена W (1, 2) и наирита П (3, 4) без добавок (1, 3) и с малеиновым ангидридом (2, 4) (конц. 2 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука) при 160°

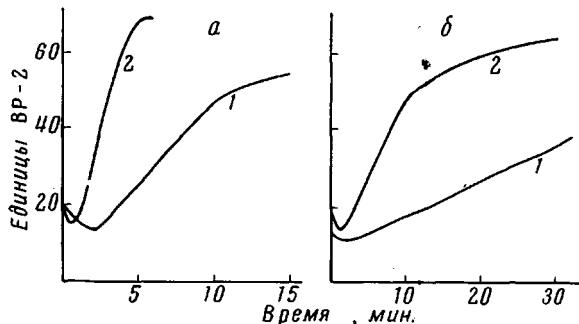


Рис. 3. Кинетика изменения вязкости наирита П (а), неопрена W (б) без добавок (1) и с малеиновым ангидридом (2) (конц. 2 вес.ч. на 100 вес.ч. каучука) на приборе ВР-2 при 160°

перечных связей. Если это заключение справедливо, то вещества, легко взаимодействующие с сопряженными двойными связями, должны уменьшать скорость и степень спшивания.

Нами исследовано влияние малеинового ангидрида (МА), который является диенофилом, на кинетику термовулканизации неопрена W и наирита П (рис. 2). В присутствии МА (2 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука) скорость и степень спшивания при 160° практически не уменьшаются по сравнению с чистым термовулканизатом. Более того, в начальный период спшивание ускоряется. Это отчетливо видно из кинетических кривых изменения вязкости смеси при 160° (рис. 3, кривые 2). Ускорение спшивания, возможно, связано с дополнительной поляризацией связи $\text{C}-\text{Cl}$ в аллильной группе, так как молекула МА очень полярна. Следовательно, спшивание по схеме диенового синтеза или отсутствует или не играет существенной роли при вулканизации.

Выводы

1. Исследована кинетика термо- и металлооксидной вулканизации хлоропреновых каучуков.

2. Показано, что сшивание при термо- и металлооксидной вулканизации хлоропреновых каучуков происходит не только за счет аллильного хлора.

3. Сшивание по схеме диенового синтеза или отсутствует или не играет существенной роли при вулканизации.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
2. P. Kovacs, Industr. and Engng Chem., 47, 1090, 1955.
3. D. E. Andersen, R. G. Arnould, Industr. and Engng Chem., 45, 2727, 1953.
4. В. Гофман, Вулканизация и вулканизирующие агенты, изд-во «Химия», 1968, стр. 291.
5. Э. О. Ажанджан, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 20, 98, 1967.
6. И. П. Черенюк, Г. А. Блох, Изв. ВУЗов, Технология легкой пром.-сти, 1966, № 4, 63.

УДК 678.742:53

ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин

Ориентированные кристаллические полимеры обладают резкой анизотропией всех физико-механических свойств, обусловленной, прежде всего, ориентацией макромолекул вдоль оси растяжения. Большинство результатов структурных исследований показывают, что в процессе растяжения возникает ориентированная надмолекулярная структура, состоящая из параллельных длинных фибрилл, вытянутых вдоль направления оси ориентации. Каждая фибрилла состоит из областей с различной плотностью — кристаллитов и аморфных участков, чередование которых приводит к появлению большого периода.

Процесс переориентации заключается в растяжении ориентированных образцов в направлении, перпендикулярном к их оси текстуры. В результате процесса переориентации возникает новая ориентированная структура, ось текстуры которой лежит вдоль нового направления растяжения, т. е. под прямым углом к первоначальной оси ориентации. Изучение структурных изменений в процессе переориентации представляет большой интерес, поскольку в отличие от неориентированных образцов известна структура исходного образца, в котором все макромолекулы и фибриллы ориентированы в одном направлении.

Процесс переориентации с помощью рентгеновской дифракции впервые изучался Хендусом [1]. В недавно проведенной работе [2] изучалась переориентация образцов, отожженных после первоначального растяжения. Исходя из того, что в результате вторичной вытяжки возникает малоугловой рефлекс, соответствующий большому периоду, меньшему, чем у исходного образца, авторы пришли к выводу, что в результате переориентации происходит разрушение исходной структуры и возникновение новой ориентированной структуры. В работе [3] были изучены структурные изменения на уровне оптической микроскопии. Исследовались также механические характеристики образцов в процессе переориентации [4]. Все исследования проводились с образцами ориентированного полиэтилена.