

УДК 678(763+028)

**ОСОБЕННОСТИ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ
ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА В СРАВНЕНИИ С ДРУГИМИ
ДИЕНОВЫМИ ЭЛАСТОМЕРАМИ**

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

Ранее [1] было показано, что при вулканизации хлоропреновых каучуков в присутствии серы кроме термовулканизации имеет место спшивание серой.

Учитывая распространенное мнение о том, что хлоропреновые каучуки не вулканизуются серой, а также практическую важность серно-окисных систем, представляло интерес сравнить вулканизацию наирита II и диеноевых эластомеров СКД (*цис*-1,4-полибутадиен), СКИ-3 (*цис*-1,4-полизиопрен) серными системами.

В работе исследована кинетика вулканизации и характер реакций, приводящих к спшиванию.

Образцы и методика эксперимента

Для устранения влияния неполимерных примесей каучуки экстрагировали месяцами порциями холодного ацетона в течение 72 час. в атмосфере азота. При последующей проверке с помощью ИК-спектроскопии не обнаружены полосы поглощения, характерные для продуктов окисления полимеров.

Для вулканизации (если не указано особо) использовали следующие вулканизующие системы: сера 7 вес. ч.; сера 2,5 вес. ч. + тиурам 0,5 вес. ч.; сера 1,5 вес. ч. + тиурам 0,5 вес. ч. + окись цинка 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука.

Кинетику вулканизации исследовали по изменению числа поперечных связей (n_c) и расходу свободной серы в интервалах температур, указанных в таблице с промежутками в 10°. n_c определяли методом равновесного набухания вулканизатов в *m*-ксилоле [2], свободную серу — амперометрически по методике, описанной в [3].

Характер реакций, лимитирующих спшивание, изучали путем исследования влияния доноров и акцепторов свободных радикалов на кинетику образования n_c при вулканизации. Подобную методику применяли Шелтон и Мак-Донель [4] при исследовании механизма спшивания бутадиенстирольного каучука серными вулканизующими системами.

В качестве доноров и акцепторов свободных радикалов использовали перекись бензоила (ПБ), гидроперекись изопропилбензола (ГПИБ), 2,4,6-трет.бутилфенол (ТБФ), гидрохинон (ГХ), фенил- β -нафтиламин (ФНА), тетрафенилгидразин (ТФГ). Вулканизующие агенты, доноры или акцепторы свободных радикалов вводили в хлороформенный раствор каучука. Из растворов на целлофановой подложке высушивали пленки толщиной 0,7—1 м.м. Для эвакуации остатков растворителя и кислорода пленки длительное время отсасывали в вакууме 10^{-4} м.м. Образцы, вырезанные из пленок, вулканизовали в индивидуальных ампулах в атмосфере очищенного азота и прогревали при соответствующей температуре.

Изучали также влияние диэлектрической постоянной растворителей на кинетику спшивания каучука в растворе в присутствии серы. Степень спшивания контролировали по изменению вязкости раствора с помощью ампулы-вискозиметра, описанной в [5]. Раствор каучука с вулканизующими агентами и ампулы продували очищенным азотом, после чего раствор в противотоке азота вводили в ампулу. Ампулы запаивали, прогревали в ультратермостате при 150° и периодически замеряли вязкость при 18°.

Результаты и их обсуждение

Кинетика вулканизации (спшивания) и связывания серы во всех исследованных случаях до 90—95% предельной степени спшивания хорошо описывается уравнением первого порядка. Температурная зависимость скорости вулканизации и связывания серы подчиняется закону Аррениуса. В таблице приведены кажущиеся энергии активации вулканизации E_n и энергии активации связывания серы E_s , определенные графическим методом с использованием констант скорости спшивания и связывания серы не-

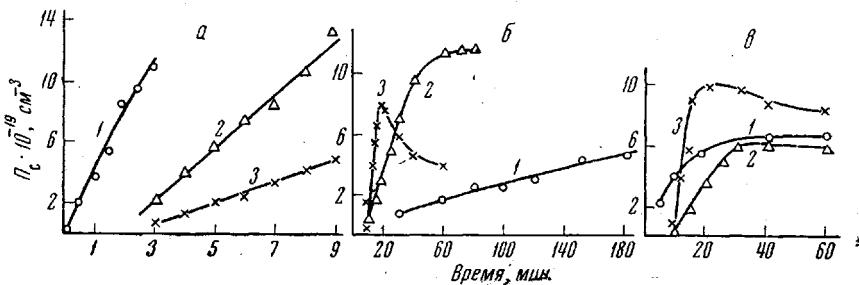


Рис. 1. Кинетика образования поперечных связей n_c при вулканизации наирита II (1), СКД (2), СКИ-3 (3) серой (а) при 140°, серой с тиурамом (б) и серой с тиурамом и окисью цинка (в) при 130°

менее, чем при 4—5 температурах. Полученные значения энергии активации в ряде случаев (СКД, СКИ-3) хорошо совпадают с данными работ [6, 7].

Сравнение многочисленных кинетических кривых изменения n_c при разных температурах показало, что скорость собственно серной вулканизации наирита II выше, чем СКД и тем более СКИ-3, вулканизация наирита проходит по существу без индукционного периода (рис. 1, а). Двухстадийность вулканизации в СКД или СКИ-3, обнаруженная в свое время Догадкиным с сотр. [8] для бутадиенстирольных каучуков, в данном случае или отсутствует, или выражена очень незначительно. Вследствие более высокой энергии активации вулканизации СКД и СКИ-3 (таблица) повышение температуры процесса до 170° приводит к выравниванию скоростей.

Кажущиеся энергии активации E вулканизации диеновых каучуков серой и серусодержащими системами

| Вулканизующая группа в вес. ч. на 100 вес. ч. каучука | Тип каучука | Интервалы исследованных температур, °C | E , ккал/моль | | $n_{c\max} \cdot 10^{-16}$ |
|---|-------------|--|-----------------|------------|----------------------------|
| | | | E_n | E_s | |
| Сера — 7,0 | СКИ-3 | 140—170 | 42,5 | 41,5 | 11,0 |
| | СКД | 140—170 | 35,5 | 38,0 | 25,0 |
| | Наирит II | 130—170 | 19,1 | 28,0 | 11,2 |
| Сера — 1,5 Тиурам — 0,5 ZnO — 5,0 | СКИ-3 | 100—150 | 19,8 | 29,0 | 10,2 |
| | СКД | 100—150 | 11,0; 33,5 | 14,0; 33,5 | 6,9 |
| | Наирит II | 120—170 | 18,3 | 28,0 | 10,2 |

Добавка тиурама коренным образом меняет картину (рис. 1, б): несравненно более высокая скорость вулканизации наблюдается уже у СКД и СКИ-3. Наконец, добавка окиси цинка вызывает соответствующие изменения кинетических кривых СКД и СКИ-3, но сравнительно мало влияет на скорость вулканизации в начальной стадии. В то же время окись цинка резко повышает скорость вулканизации наирита II. Обращает на себя внимание аналогичное ограничивающее предельную степень спшивания действие окиси цинка и на СКД и на наирит II (см. таблицу).

Можно было бы опасаться, что проводившееся сравнение не является закономерным, так как наирит П склонен к термовулканизации, проходящей независимо от присутствия серы. Однако определение содержания связанной серы, проводившееся для разных температур вулканизации, показало, что наирит П энергично присоединяет серу. Из рис. 2, а видно, что присоединение начинается значительно раньше, чем в СКД или СКИ-3, с мало развитым индукционным периодом или даже без него. Так в невулканизованных смесях наирита П, содержащих окись цинка, серу и тиурам,

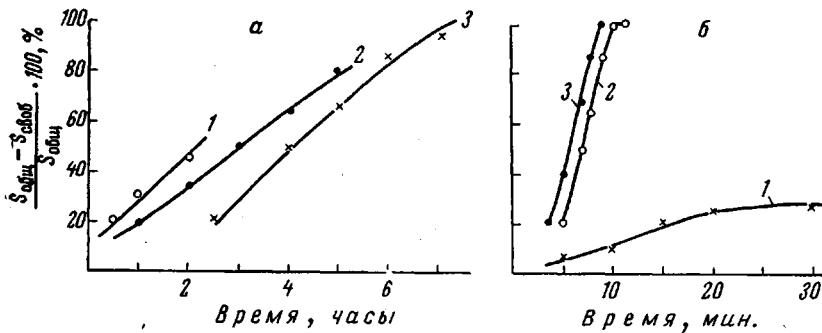


Рис. 2. Кинетика связывания серы при вулканизации наирита П (1), СКД (2), СКИ-3 (3) серой (а) и серой с тиурамом и окисью цинка (б) при 140°

обнаружено около 6% связанный серы (от общей), в то время как в аналогичных смесях из СКД или СКИ-3 она отсутствует (рис. 2, б). Однако в дальнейшем присоединение серы происходит с некоторым замедлением и ограничивается 65—70% от общей, тогда как при вулканизации СКД или СКИ-3 реагируют практически все 100% введенной серы. Добавка окиси цинка и тиурама резко увеличивает скорость связывания серы в СКД и СКИ-3 и в значительно меньшей степени в наирите П (рис. 2, а, б). Сопоставление концентрации поперечных связей с содержанием связанный серы показывает линейную зависимость во всех трех случаях вулканизации разных каучуков (рис. 3). Это свидетельствует о том, что присоединяющаяся сера принимает непосредственное участие в образовании поперечных связей. По средней степени сульфидности вулканизационные связи в наирите П и СКД близки друг к другу, а в СКИ-3 — выше, на что указывает наклон кривых. Хорошо известным фактом является понижение степени сульфидности связей в присутствии окиси цинка. Однако наклон кривой 4 свидетельствует об обратном явлении в наирите П. Этот факт нуждается в дополнительной проверке, так как в этих условиях происходит образование сернистого цинка, что может увеличить кажущуюся среднюю степень сульфидности образующихся серных поперечных связей иная, чем та величина, которая может получиться из наклона кривых. Поскольку при серной вулканизации наирита, как было показано [9], образуется довольно большое количество прочных связей, то при близких расчетных значениях средней степени сульфидности вулканизаторов наирита П и СКД

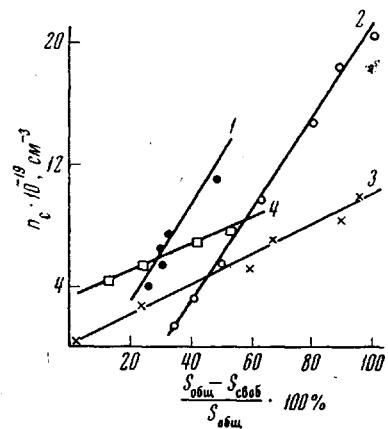


Рис. 3. Зависимость числа поперечных связей n_c от количества связанный серы при вулканизации наирита П (1, 4), СКД (2), СКИ-3 (3):

1, 2, 3 — сера 3 вес. ч.; 4 — сера 1,5 вес. ч. + тиурам 0,5 вес. ч. + окись цинка 5 вес. ч.

в первом действительная степень сульфидности серных поперечных связей будет значительно выше. Возможно также, что при вулканизации хлоропреновых каучуков более развито внутримолекулярное присоединение серы.

Значения энергий активаций вулканизации СКД и СКИ-3 по кинетическим кривым n_c и S_c практически совпадают, за исключением случая вулканизации СКИ-3 серно-окисной группой. Это показывает, что при вулканизации СКД и СКИ-3 спшивание является исключительно следствием присоединения серы. Отличие энергий активации собственно спшивания и

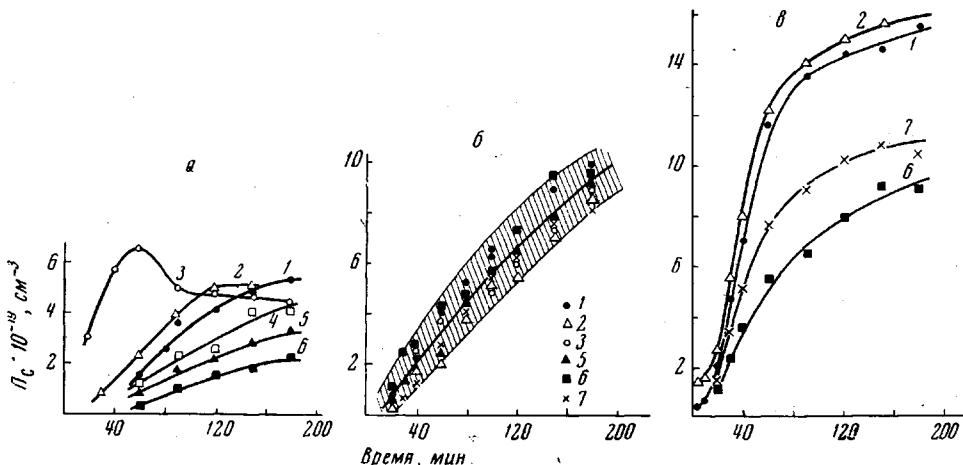


Рис. 4. Кинетика образования поперечных связей n_c в присутствии доноров и акцепторов свободных радикалов при вулканизации серой СКИ-3 (а) (серы 7 вес. ч.) при 150° и наирита П (серы 3 вес. ч.) при 150° (б) и при 180° (в)
 1 — контрольная; 2 — ГПИБ; 3 — ПВ; 4 — ТВФ; 5 — ГХ; 6 — ТДМ; 7 — ФНА

связывания серы в наирите П приводит к заключению о наличии независимого процесса образования поперечных связей, происходящего одновременно за счет термо- и металлооксидной вулканизации и мало зависящего от температуры. Численные значения энергий активации высокотемпературной (170 — 190°) вулканизации наирита П серой и термовулканизации наирита А, определенные ранее [1], близки по значению с энергией активации присоединения серы к полихлоропрену (таблица). Это свидетельствует о близости природы реакций, лимитирующих спшивание в указанных случаях, и подтверждает, что при высокотемпературной вулканизации в присутствии серы спшивание является следствием, в основном, присоединения серы, видимо, по α -углеродному атому или двойным связям полимера.

Можно предположить, что при низких температурах спшивание в присутствии серы обусловлено участием в реакциях подвижного хлора или участков полимерных молекул, связанных с ним, когда образуются весьма активные хлористые соединения серы или их промежуточные продукты, которые могут вулканизовать каучук. Этим объясняется вулканизационная активность наирита П, имеющего большую скорость вулканизации и меньшую энергию активации при серной вулканизации по сравнению с СКД и СКИ-3. Тогда становится ясным отсутствие ускоряющего и даже замедляющего действие [1] тиурама, который, являясь более активным соединением, чем полимерная цепь, дезактивирует эти продукты.

При вулканизации наирита П, в отличие от СКИ-3 и СКД, связывание серы ограничивается расходом ее в количестве 65—70% от общей. Это явление объясняется влиянием хлористого водорода или хлористого цинка в случае серно-окисной системы, которые, как всякие кислые продукты, ингибируют серную вулканизацию.

Обращает на себя внимание тот факт, что наличие двух энергий активации в разных температурных интервалах не является специфической особенностью хлоропреновых каучуков. Как видно из таблицы, при вулканизации СКД в присутствии серы, тиурама и окислов, серы и тиурама также наблюдаются две энергии активации. Природа этого явления пока неясна.

На рис. 4 показано влияние доноров и акцепторов свободных радикалов на кинетику образования n_c при вулканизации СКИ-3 (рис. 4, а) и наирита П (рис. 4, б, в) серой. Как видно из рисунка, доноры свободных радикалов (ПБ, ГПИБ) повышают, а акцепторы (ТБФ, ГХ, ФНА) — понижают скорость вулканизации СКИ-3, но не прекращают ее полностью. Ускоряющее действие ПБ и ГПИБ частично, а возможно, и полностью объясняется их самостоятельным вулканизующим действием, но замедляющее влияние акцепторов свободных радикалов, безусловно, говорит о том, что часть актов сшивания осуществляется по свободно-радикальному механизму. Исследуя вулканизацию бутадиенстирольного и натурального каучуков серой и серой с ускорителями, авторы [4, 10] пришли к заключению, что собственно серная вулканизация — ионный процесс, а в присутствии ускорителя в зависимости от его типа могут проявляться ионный, свободно-радикальный или смешанный механизм сшивания. Полученные в настоящей работе результаты позволяют утверждать, что механизм сшивания зависит не только от типа серусодержащей вулканизующей системы, но также от строения полидиена и условий вулканизации.

При вулканизации наирита П серой (3 вес. ч.) (рис. 4, б) при 150° как доноры (ГПИБ и ПБ), так и акцепторы (ТБФ, ГХ, ФНА, ТФГ) свободных радикалов очень мало влияют на кинетику вулканизации (заштрихованная область близка к пределам ошибки опыта). В то же время кинетика сшивания в растворе зависит от полярности растворителя (рис. 5). Так в хлорбензоле ($\epsilon = 6,08$) вязкость раствора при прогреве увеличивается с большей скоростью, чем в *n*-ксилоле ($\epsilon = 2,26$). Следовательно, можно сделать предположение, что сшивание в данном случае лимитируется преимущественно ионными реакциями и только при достаточной длительности процесса и при повышении температуры до 180° (рис. 3, в) проявляется и свободно-радикальный механизм сшивания, так как акцепторы свободных радикалов (ФНА и ТФГ) снижают скорость и степень вулканизации.

Влияние температуры на характер реакций, приводящих к сшиванию, подтверждает, что низко- и высокотемпературная вулканизация наирита П серой осуществляется по разным механизмам (см. выше).

Выходы

- Скорость серной вулканизации наирита П больше, а энергии активации процессов сшивания и присоединения серы меньше, чем у СКД или СКИ-3. Сшивание и присоединение серы при вулканизации наирита П происходит без индукционного периода.

- Высказано предположение, что при вулканизации наирита П серой ионный механизм проявляется более отчетливо, чем в случае СКИ-3. Повышение температуры вулканизации наирита П серой способствует появлению свободно-радикального механизма.

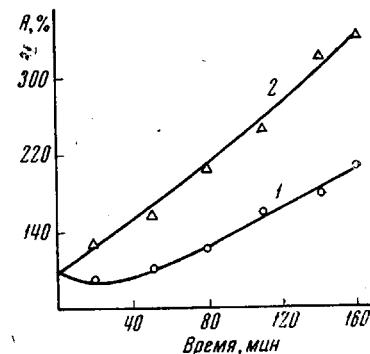


Рис. 5. Кинетика изменения вязкости раствора наирита П с серой (3 вес. ч.) в различных растворителях при прогреве (150°): 1 — *n*-ксилол ($\epsilon = 2,26$); 2 — хлорбензол ($\epsilon = 6,08$). А — время истечения раствора (%) от исходного

3. Высказано предположение об участии подвижного хлора в инициировании серной вулканизации полихлоропрена.

\ Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
6 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., A12, 2457, 1970.
2. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
3. М. А. Щербачева, Химические методы анализа резины, Госхимиздат, 1957, стр. 118.
4. И. П. Шелтон, Е. Т. Мак-Донель, Химия и технол. полимеров, 1960, № 4, 109; Каучук и резина, 1960, № 12, 52.
5. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 51.
6. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин и др., Коллоидн. ж., 10, 268, 1948.
7. W. Scheele, Rubber. Chem. and Technol., 34, 1306, 1961.
8. Б. Догадкин, Г. Бартенев, Н. Новикова, Коллоидн. ж., 10, 94, 1948.
9. Н. Н. Мигулина, Н. Д. Захаров, В. Г. Эпштейн, Химия и химич. технологии. Ученые записки Ярославского технологического института, 13, 214, 1970.
10. Г. А. Блох, Докл. АН СССР, 129, 361, 1959.

SULPHUR VULCANIZATION OF CHLOROPRENE RUBBER IN COMPARISON TO THE SULPHUR VULCANIZATION OF OTHER DIENE RUBBERS

N. A. Zhovner, N. D. Zakharov, S. V. Orekhov

Summary

The kinetics of cross-linking, the addition of sulphur during the vulcanization of polychloroprene, polybutadiene and polyisoprene from sulphur compounds and the reactions limiting the extent of cross-linking were studied. Polychloroprenes add sulphur react rapidly without an induction period. Sulphur and thiuram do not accelerate the addition of sulphur. Free radicals limit sulphur vulcanization to a certain degree but polychloroprene sulphur vulcanization in limited mainly by ionic reactions. Thermo- and metal oxide vulcanization side reactions proceed along with the vulcanization of nairite P in the presence of sulphur.
