

УДК 678.028.1

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВУЛКАНИЗАЦИИ  
ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ СЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ

*Н. Д. Захаров, Г. А. Арзуманян, Н. А. Борисенко*

Известно, что введение хлора или брома в полимер вызывает существенное повышение скорости серной вулканизации [1—5]. Однако о причинах ускоряющего влияния галоидирования и механизме процесса вулканизации нет единого мнения. Большинство исследователей считает, что вулканизация включает стадии дегидрохлорирования, образования двойных связей и последующее взаимодействие серы или ускорителей серной вулканизации с двойными связями [6—9]; другие [10—12], — что главную роль играют явления активации серы отщепляющимся хлором и образования весьма активных сульфохлоридных ионов или радикалов, обуславливающих спшивание. Наконец, высказывается точка зрения, что при наличии двойных связей в полимере возможно протекание ионной полимеризации [5].

Отсутствие ясных представлений о механизме серной вулканизации галоидированных полимеров делает важными исследования с целью выяснения роли хлора и образования двойных связей.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на серийном образце хлорсульфополиэтилена (ХСПЭ), а также на серии специально синтезированных сополимеров бутадиена и хлористого винилidenа (БХВ) с различным соотношением исходных мономеров.

В качестве серийного образца ХСПЭ использовали импортный хайпалон-20 удельного веса 1,125 г/см<sup>3</sup>, соответствующий техническим условиям, содержащий 1,32 серы, 28,1 хлора и 0,43% летучих и на 98% растворимый в четыреххлористом углероде.

Концентрацию эффективных поперечных связей определяли методом равновесного набухания или измерением равновесного модуля в набухшем состоянии, содержание свободной серы определяли сульфитным методом [13], а общей серы — методом, предусматривающим определение ее в присутствии хлора [14]. Некоторые вулканизаты анализировали с помощью ИК-спектроскопии на приборе ИКС-14А и УФ-спектроскопии — на СФ-4. Пленки приготавливали из раствора в хлороформе, предварительно экстрагированного ацетоном полимера. Полученные пленки нагревали при 150° и на разных стадиях прогрева снимали спектры.

**Вулканизация хлорсульфополиэтилена.** Вулканизацию ХСПЭ проводили следующими вулканизирующими системами \*: сера (7) + диметиланилин (DMA) (3); DMA (3); в остальных смесях содержание серы принимали равным 3 вес. ч. и добавляли ускорители: тетраметилтиурамдисульфид (тиурам), N,N-диэтил-2-бензтиазолидсульфенамид (сульфенамид BT) или дифенилгуанидин (ДФГ) (по 2 вес. ч.). К одной из серно-ускорительных систем добавляли также 7 вес. ч. оксициника. Во всех случаях органические кислоты в смесях отсутствовали.

На рис. 1 и 2 представлена кинетика спшивания и связывания серы в процессе вулканизации. Учитывая, что исходный ХСПЭ содержит связанную серу, количество которой в процессе вулканизации может уменьшаться вследствие отщепления SO<sub>2</sub> [6, 7], более правильным считали представление графика уменьшения содержания свободной серы. Полученные результаты показывают, что ХСПЭ вулканизуется серой гораздо энергичнее, чем полиэтилен [15]. Добавка диметиланилина или ускорителей серной вулканизации, особенно тиурама, ускоряет спшивание, увеличивает его

\* В скобках указаны весовые части.

степень и повышает количество связанный серы. Добавка окиси цинка еще больше увеличивает скорость и глубину сшивания, а также скорость и степень связывания серы полимером. В последнем случае связывается до 70% введенной серы.

Степени сшивания для некоторых вулканизатов линейно зависят от содержания связанный серы, что обычно считают доказательством участия серы в образовании поперечных связей. Для пленок серных вулканизатов характерно сильное возрастание интенсивности полосы поглощения 220–240  $\text{мкм}$ , что, согласно [16–18], свидетельствует об образовании толькоmono- и дисульфидных связей.

Анализ изменений в ИК-спектрах в соответствии с данными [19, 20] показывает, что при вулканизации серой происходит более значительное, чем при прогреве ХСПЭ в этих же условиях без добавок, уменьшение интенсивности полос 1170 и 1380  $\text{см}^{-1}$ .

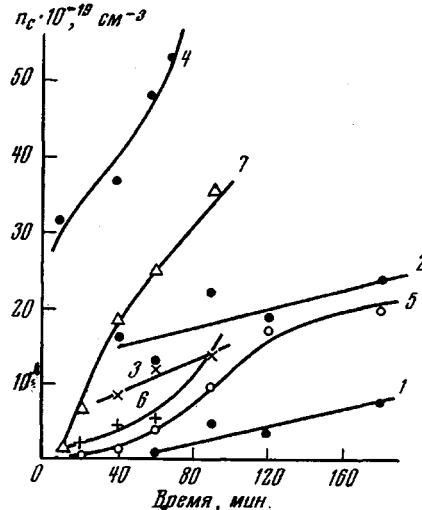


Рис. 1

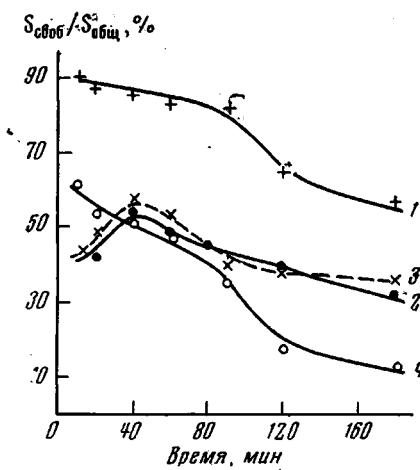


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика структурирования хайпалона-20 при 151° в присутствии серы (1), серы + ДМА (2), ДМА (3), серы + тиурама (4), серы + сульфенамида БТ (5), серы + ДФГ (6) и серы + сульфенамида БТ + окиси цинка (7);  $n_c$  — концентрация эффективных поперечных связей

Рис. 2. Изменение содержания свободной серы в процессе вулканизации хайпалона-20 при 151° в присутствии серы + ДМА (1), серы + сульфенамида БТ (2), серы + ДФГ (3), серы + сульфенамида БТ + окиси цинка (4)

(валентные колебания  $S = O$  в группах  $SO_2Cl$ ), а также 660  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания связей  $C - Cl$ ) и 1260  $\text{см}^{-1}$  (обертоны колебаний  $C - Cl$ ). Одновременно возрастает интенсивность полосы 975  $\text{см}^{-1}$ , характерной для внеплоскостных деформационных колебаний транс-двойных связей. В присутствии тиурама имеют место практически те же изменения, за исключением того, что первоначальное возрастание полосы 975  $\text{см}^{-1}$  сменяется дальнейшим ее убыванием. Последнее, видимо, можно считать доказательством того, что в этой системе двойные связи, образующиеся вследствие отщепления  $HCl$  или  $SO_2$  и  $HCl$ , принимают участие в сшивании.

Процесс структурирования смесей ХСПЭ изучали на приборе ВР-2 при 143°. Было установлено, что в этих условиях ХСПЭ без добавок не обнаруживает признаков структурирования до 90 мин., в присутствии серы или ДМА структурирование начинается через 7 и 12 мин. соответственно. Особенно быстро структурирование начинается при введении ускорителей серной вулканизации и добавке окиси цинка.

**В у л к а н и з а ц и я Б Х В.** В связи с изложенными выше представлениями о значительной роли при вулканизации двойных связей, возникающих при дегидрохлорировании насыщенных хлорсодержащих полимеров, представляло интерес проверить их на примере вулканизации БХВ. Для этого были синтезированы четыре вида сополимера, отличающиеся друг от друга содержанием звеньев хлористого винилидена и бутадиена, т. е. относительным количеством подвижного хлора и двойных связей. По результатам анализа, БХВ-5 содержал 6,1% звеньев хлористого винилидена, БХВ-10 — 9,0, БХВ-20 — 22,5 и БХВ-40 — 38,8%. Вулканизацию осуществляли при 143° в присутствии 5 вес. ч. серы или вулканизующей группы, состоящей из серы, дифензотиазолидисульфида (альтакса), ДФГ и триэтаноламина 2; 0,6, 0,75 и 1 вес. ч. соответственно. Концентрацию поперечных связей определяли методом равновесного модуля в набухшем состоянии. Предварительно была установлена применимость данного метода для изучаемых полимеров, а также показано, что термовулканизация идет только при более высоких температурах (180°).

Рис. 3, а показывает, что связывание серы и образование поперечных связей ускоряется, и степень их повышается с увеличением в сополимерах концентрации хлора, а не двойных связей. К такому же выводу приводят испытания на приборе ВР-2. Отклонение от общей закономерности имеет место только в случае БХВ-20 при определении концентрации связей. Дополнительное введение ускорителей серной вулканизации приводит к исчезновению выявленной закономерности и практическому отсутствию какой-либо зависимости от соотношения звеньев в сополимерах (рис. 3, в). Содержание связанной серы достигает значения, близкого к предельному (1,82—1,84%) в течение первых 20 мин. вулканизации, и практически одинаково для различных сополимеров. Очевидно, определения были сделаны не в кинетической

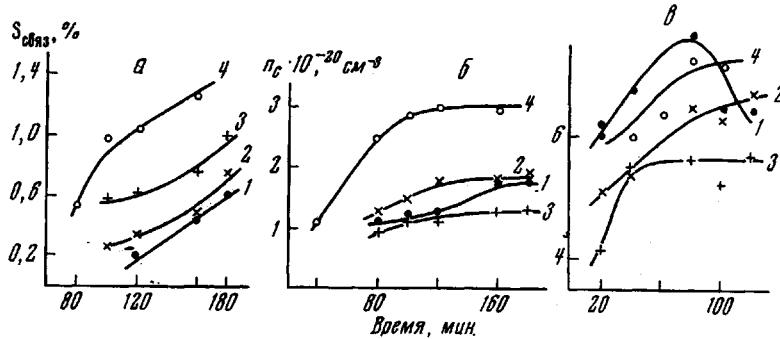


Рис. 3. Изменение содержания связанной серы (а) и концентрации поперечных связей (б, в) в процессе вулканизации БХВ серой (а, б) и комбинацией серы с ускорителями (в): БХВ-5 (1), БХВ-10 (2), БХВ-20 (3) и БХВ-40 (4)

области. При использовании более чувствительного метода для ранних стадий вулканизации (изменение вязкости по Муни) удалось все же обнаружить, что наибольшей скоростью структурирования в начале процесса также обладают сополимеры, содержащие наибольшее количество звеньев хлористого винилидена.

### Обсуждение результатов

Не вдаваясь в подробности обсуждения особенностей действия разных ускорителей вулканизации, остановимся на вопросе о возможных путях спшивания рассмотренных выше хлорсодержащих полимеров серой и серно-ускорительными системами. Результаты эксперимента показывают, что сера реагирует с ХСПЭ и БХВ, участвуя в образовании поперечных связей. Степень сульфидности последних в ХСПЭ, по-видимому, низкая. Это явление не противоречит известным данным [21] о том, что хлористый водород вызывает снижение степени сульфидности поперечных связей. Присутствие групп  $-SO_2Cl$  и  $-Cl$  в полимере, таким образом, в значительной степени облегчает процесс вулканизации серой или серой и ускорителем, поскольку без введения дополнительных веществ в используемых условиях ХСПЭ не способен к заметному спшиванию.

Известно [6, 7], что ускорители серной вулканизации повышают скорость спшивания ХСПЭ окислами и улучшают свойства резин. Показано также [22], что ускорители самостоятельно вулканизируют ХСПЭ и без окислов металлов. Результаты эксперимента приводят к заключению о заметном различии в механизме процессов вулканизации серой и серой с ускорителем: в последнем случае спшивание ХСПЭ сопровождается последующим расходованием появившихся двойных связей. Отмечено различие между этими системами и при вулканизации сополимеров БХВ: в присутствии ускорителей по существу исчезает зависимость между соотношением звеньев бутадиена и хлористого винилидена и скоростью спшивания и связывания серы.

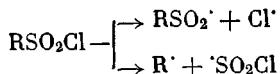
Если не рассматривать реакции модификации полимерных цепей, то спшивание может быть связано со следующими основными реакциями.

а. Отщепление хлора или  $-SO_2Cl$  в виде  $HCl$  или  $HCl$  и  $SO_2$  с образо-

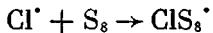
ванием двойных связей. Можно предположить, что при межмолекулярном отщеплении будет происходить непосредственное образование узлов. Следует сразу заметить, что последний тип реакций, видимо, решающего значения для спшивания в данных условиях не имеет, на что указывает отсутствие термовулканизации ХСПЭ и БХВ.

б. Реакции спшивания с участием серы и ускорителей серной вулканизации, связанные с отщеплением водорода, соединенного с углеродом в  $\alpha$ -положении к  $\text{SO}_2\text{Cl}$ - или  $\text{Cl}$ -группам. Такой водород должен обладать повышенной подвижностью, как и в бутадиенинитрильных каучуках [23]. Возможно, что этим можно частично объяснить повышенную реакционноспособность галоидированных насыщенных полимеров по отношению к серным системам. Тогда следует ожидать более низкой активности рассматриваемых полимеров по сравнению с бутадиенинитрильными каучуками; результаты эксперимента, однако, приводят к обратному заключению. Эти реакции не объясняют значительного отщепления галоидоводорода или групп  $\text{SO}_2\text{Cl}$ .

в. Реакция активирования процесса серной вулканизации продуктами термического распада галоидированных полимеров аналогична серной вулканизации полихлорпренов [10—12]. Этот вид реакций, по-видимому, следует считать основным при серной вулканизации в отсутствие ускорителей. В данном случае мы встречаемся с явлениями взаимной активации. На примерах хлоропреновых каучуков было показано, что сера сильно ускоряет и углубляет процесс дегидрохлорирования [10]. С другой стороны, присоединение серы и спшивание полимера в ее присутствии слабо связаны с наличием двойных связей и зависят в основном от содержания активного хлора. Подобное явление описано в работах [24, 25], где было обнаружено, что этиленпропиленовые каучуки можно вулканизовать перхлорметилсульфонами или пергалогенированными углеводородами только в присутствии серы. При нагревании ХСПЭ, вероятно, происходит образование радикалов



Радикалы  $\text{Cl}^\cdot$  и  $\text{SO}_2\text{Cl}$  могут отщеплять атомы водорода от полимерной цепи, образуя соответственно  $\text{HCl}$  и  $\text{HCl}$  и  $\text{SO}_2$ . В цепи при этом возникнут двойные связи. В присутствии серы, однако, параллельно могут идти реакции раскрытия серного кольца и превращения его в активный радикал, например

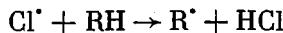


Последний может вызывать спшивание полимера, отрывая атом водорода от насыщенной полимерной цепи. Если в цепи есть атомы водорода с повышенной подвижностью, то реакции с ними будут идти в первую очередь.

г. В присутствии ускорителей серной вулканизации приобретает большое значение и вулканизация с участием двойных связей или  $\alpha$ -углеродных атомов (по отношению к двойным связям), присутствовавших в исходном полимере или образовавшихся в результате отщепления  $\text{HCl}$  или  $\text{HCl}$  и  $\text{SO}_2$ . Это предположение подтверждают следующие факты: 1) образование и последующий расход двойных связей в ХСПЭ в присутствии серноускорительной системы; 2) независимость связывания серы и спшивания от соотношения двойных связей и подвижного хлора в сополимерах БХВ при их вулканизации серноускорительными системами; 3) замедление процесса серной вулканизации полихлорпрена (относительно малореакционноспособного полимера) при дополнительном введении обычных ускорителей [12]; 4) замедление вулканизации этиленпропиленового каучука (также малореакционноспособного) пергалогенированными соединениями и серой при дополнительном введении обычных ускорителей [25];

5) ускорение серной вулканизации ХСПЭ или сополимеров БХВ при дополнительном введении обычных ускорителей.

Действительно, если в системе присутствуют ускорители серной вулканизации, имеющие легко отщепляющийся водород или распадающиеся на радикалы, будут создаваться условия для одновременного протекания конкурирующих реакций, например



Протекание таких реакций в галоидированных насыщенных полимерах показано в работе [9]. Эти реакции уменьшают возможность образования более активных радикалов  $\text{ClS}_x^\cdot$ , вследствие чего скорость вулканизации малореакционноспособных полимеров снижается. Снижение будет минимальным или не будет наблюдаться совсем, если радикал  $\text{R}^\cdot$  по активности сравним с  $\text{ClS}_x^\cdot$ . Такое явление наблюдалось, например, в присутствии тиурама [12]. Если полимер достаточно реакционноспособен (ХСПЭ или сополимеры БХВ), то указанная выше реакция приведет к передаче цепи и участию в вулканизации радикалов, образующихся из ускорителей.

Таким образом, в присутствии серы и ускорителей одновременно идут реакции двух типов, но реакции активации серы отщепляющимися  $\text{Cl}^\cdot$  или  $\text{SO}_2\text{Cl}$  и отщепления этих фрагментов присутствующей в смеси серой имеют, вероятно, значительно более высокую скорость и преобладают в начале процесса вулканизации. На это указывают данные ИК-спектроскопии по образованию и расходу двойных связей в ХСПЭ, вулканизуемом серой и серой с тиурамом.

Так, если интенсивность полосы  $975 \text{ см}^{-1}$  при вулканизации серой повышается с увеличением продолжительности вулканизации от 10 до 180 мин., то изменение интенсивности этой же полосы при вулканизации серой и тиурамом проходит через максимум на ранних стадиях вулканизации (10 мин.). Последующее уменьшение интенсивности этой полосы показывает на расход образовавшихся двойных связей.

В присутствии окислов металлов процесс существенно усложняется. По-видимому, окислы металлов прежде всего активируют серноускорительную вулканизацию подобно тому, как это происходит при вулканизации хлоропреновых каучуков, акцептируя хлористый водород и активируя серноускорительную группу [10, 11]. С другой стороны, они, вероятно, обеспечивают образование адсорбционных и, возможно, ковалентных связей.

### Выводы

1. Установлено, что при вулканизации хлорсульфополиэтилена (ХСПЭ) серой образуются серные поперечные связи сравнительно низкой степени сульфидности.

2. Показано, что вулканизация ХСПЭ в присутствии серноускорительных систем сопровождается образованием и расходованием двойных связей.

3. Показано на примере сополимера бутадиена и хлористого винилидена, что скорость и степень вулканизации серой увеличиваются с повышением содержания подвижного хлора в полимерах. Вулканизация серноускорительными системами при достаточной активности полимера в первом приближении не зависит от соотношения между содержанием двойных связей и подвижного галоида.

4. На основе экспериментальных и литературных данных высказаны предположения: а) вулканизация хлорсодержащих полимеров серой связана главным образом с процессом активации серы отщепляющимися ионами или радикалами хлора или хлорсульфона; в свою очередь сера активирует отщепление активных фрагментов; б) вулканизация хлорсодержащих

полимеров серноускорительными системами происходит по более сложной схеме, включающей в себя упомянутые выше реакции и реакции с участием имеющихся или образовавшихся двойных связей или водорода  $\alpha$ -углеродных атомов.

Ярославский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
28 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Mast, C. H. Fisher, Industr. and Engng Chem., **40**, 107, 1948.
2. D. Crespi, M. Buzzone, Химия и технол. полимеров, 1962, № 3, 21.
3. И. В. Лившиц, В. Н. Рейх, К. Ю. Салник, Ф. М. Соркина, Каучук и резина, 1963, № 5, 11.
4. Н. М. Сейдов, И. М. Найберг, М. А. Далин, Докл. АН АзербССР, **22**, 34, 1966.
5. P. E. C. Davies, Rubber J. and Internat. Plast., **140**, 125, 1961.
6. R. R. Warner, Rubber and Plast. Age, **71**, 205, 1952.
7. M. A. Smook, J. D. Roche, W. B. Clark, O. G. Youngquist, Industr. Rubber World, **128**, 54, 1953.
8. А. Е. Портянский, Ц. М. Найберг, Высокомолек. соед., **A10**, 1394, 1968.
9. А. А. Донцов, С. Н. Новицкая, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **A10**, 2630, 1968.
10. Н. А. Жовнер, Диссертация, 1970.
11. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., **A12**, 2457, 1970.
12. Н. Д. Захаров, Диссертация, 1970.
13. М. А. Щербачева, Химические методы анализа резины, Госхимиздат, 1957, стр. 30.
14. Л. Л. Богина, И. П. Мартюхина, Каучук и резина, 1964, № 8, 54.
15. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Докл. АН СССР, **138**, 1349, 1961.
16. А. Ф. Постовская, М. А. Салимов, А. С. Кузьминский, Докл. АН СССР, **114**, 586, 1957.
17. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957.
18. Б. А. Догадкин, Н. Н. Павлов, Высокомолек. соед., **3**, 613, 1961.
19. Г. А. Блох, А. Ф. Мальцев, Легкая пром-сть, 1956, № 4, 38.
20. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1964, № 11, 4.
21. З. Н. Тарасова, Диссертация, 1965.
22. Н. Д. Захаров, В. М. Подерухина, Каучук и резина, 1963, № 10, 9.
23. Н. Д. Захаров, Г. И. Кострыкина, Высокомолек. соед., **A10**, 107, 1968.
24. G. Serniuk, P. Wei, J. Rehner, Химия и технол. полимеров, 1967, № 8, 131.
25. P. Wei, G. Serniuk, J. Rehner, Химия и технол. полимеров, 1967, № 8, 131.

---

## SOME PECULIARITIES OF VULCANIZATION OF CHLORINE-CONTAINING POLYMERS WITH SULFUR SYSTEMS

N. D. Zakharov, G. A. Arzumanyan, N. A. Borisenco

### Summary

The vulcanization of chlorosulfonated polyethylene (CSPE) and butadiene-vinylidene chloride (BVC) copolymers by sulfur in the presence of accelerating agents has been studied. The changes in the cross-links concentration, free and bound sulfur content, the UV- and IR-spectra of vulcanizates at various vulcanization stages have been determined. It is shown that the higher vulcanization rate of chlorine-containing polymers by sulfur is due mainly to the fact that sulfur is activated by splitting out chlorine or sulfonyl chloride ions, sulfur in its turn activating the splitting off of active fragments. The vulcanization in the presence of accelerating agents proceeds according to a more complicated scheme, including all the above reactions as well as the reactions with participation of the already available or just formed double bonds, or hydrogen of  $\alpha$ -carbon atoms.

---