

УДК 541.64:678.028

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛОВ И ХЛОРИДОВ ЦИНКА
И МАГНИЯ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ
И СТАРЕНИИ ВУЛКАНИЗАТОВ

*Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов,
Р. Г. Романова, Г. И. Кострыкина*

Образование $ZnCl_2$ при вулканизации регулированных меркаптанами полихлоропренов в присутствии ZnO происходит синхронно с реакцией спшивания в результате участия в реакции подвижного хлора. В регулированных серой полихлоропренах не менее 50% связей образуется без участия в реакциях хлора. Количество атомов хлора, связанное в виде $ZnCl_2$, превышает содержание аллильного хлора в полимере, т. е. в реакциях принимает участие иной тип подвижного хлора. Экспериментально найденное количество поперечных связей превышает расчетное, полученное при условии образования каждой связи на один или два атома хлора. Добавка MgO дополнительно к ZnO приводит к уменьшению хлора, участвующего в реакциях. Металлы вулканизирующих окислов находятся в вулканизатах в виде окислов, хлоридов, сульфидов или сернистых соединений, что не подтверждает участие Zn в образовании валентных поперечных связей типа $R-O-Zn-O-R$. $ZnCl_2$ непосредственно участвует в образовании поперечных связей при вулканизации хлоропреновых каучуков с использованием тех же реакционноспособных центров полимерных молекул, которые ответственны за спшивание при термовулканизации. Сшивание по механизму ионной полимеризации по двойным связям в положении 1,4 не играет существенной роли в общем эффекте вулканизации. $ZnCl_2$ ингибирует процессы структурирования, деструкции и окисления полимера при старении вулканизатов хлоропреновых каучуков.

Окислы металлов являются основными компонентами вулканизующих систем для хлоропреновых каучуков. Предполагается, что они реагируют с реакционноспособными атомами хлора полимерных молекул и (или) с образующимся при вулканизации хлористым водородом; в конечном итоге это приводит к спшиванию молекул каучука и образованию $ZnCl_2$ [1, 2]. В ряде работ приводятся данные, согласно которым содержание $ZnCl_2$, образующегося при вулканизации окисями цинка и магния, очень невелико [3] или его совсем не удается определить [4]. Было показано [5], что это связано с недостатками использованных методов анализов. Некоторыми авторами вулканизация хлоропреновых каучуков в присутствии окиси цинка рассматривается как результат ионной полимеризации по двойным связям полимера с катализическим участием $ZnCl_2$ [6–8]. Однако на практике, даже при больших дозировках окиси цинка и несмотря на значительное количество двойных связей в полимере, обычно удается получить только «мягкие» вулканизаты с ограниченной концентрацией поперечных связей [9].

В работе исследованы основные реакции окислов и хлоридов металлов при вулканизации полихлоропренов и старении вулканизатов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали хлоропреновые каучуки: наирит П, неопрен S-40 (японский аналог неопрена WRT), наирит Кр-А и бутадиеновый каучук — СКД. Каучуки очищали экстрагированием холодным ацетоном в атмосфере азота в течение 72 час. Порции ацетона меняли через 1 час. Для вулканизации использовали технические окислы цинка и магния, серу и тиурам. Концентрацию поперечных связей определяли методом равновесного набухания вулканизатов в *m*-ксилоле [10]. Количество спищих молекул полимера $1/M_{n_t}$ и количество молекулярных цепей между узлами сетки $1/M_c$ определяли методом золь-гель-анализа [11]. Методика определения $ZnCl_2$ в вулканизатах описана ранее [5, 12].

Свободные окислы цинка и магния извлекали из вулканизатов методом, основанным на превращении окислов в олеаты [13]. Мелконарезанные образцы вулканизатов после экстрагирования их спирто-толуольной смесью помещали в коническую колбу и заливали бензолом. После 24 час. набухания бензол сливал, образцы заливали олеиновой кислотой и кипятили 6–8 час. до того момента, пока они не становились прозрачными. После этого олеиновую кислоту сливали, образцы промывали бензолом и сушили при 50–60° в вакуум-шкафу до постоянного веса. Затем после сжигания образцов в платиновом тигле определяли количество оставшихся ионов цинка и магния полярографическим методами.

Результаты и их обсуждение

При содержании окиси цинка 5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука в процессе вулканизации образуется 23–33% Zn^{2+} в виде $ZnCl_2$ от количества его, введенного в смесь в виде окиси (рис. 1). При вулканизации наирита

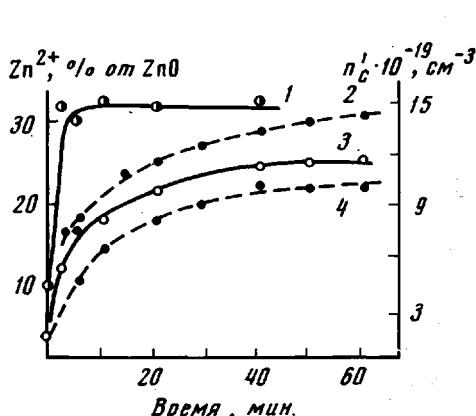


Рис. 1

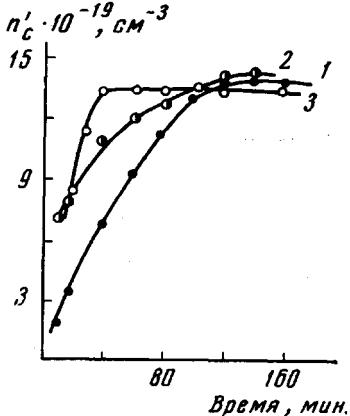


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика образования $ZnCl_2$ (1, 3) и поперечных связей n'_c (2, 4) при вулканизации очищенных наирита Кр-А (1, 2) и наирита П (3, 4) окисью цинка (5 вес. ч.) при 143°

Рис. 2. Влияние добавки $ZnCl_2$ на вулканизацию наирита П при 160°:

1 — термовулканизат; 2 — $ZnCl_2$ (0,84 вес. ч.); 3 — $ZnCl_2$ (8,4 вес. ч.)

Кр-А предельное количество $ZnCl_2$ достигается через 2–5 мин. вулканизации, тогда как число поперечных связей к этому времени составляет немногим менее 50% от количества связей, образующихся в течение 60 мин. Следовательно, при вулканизации модифицированных серой полихлоропренов (наирита Кр-А) не менее 50% узлов от общего количества связей образуется по реакциям, не связанным с отщеплением подвижного хлора, а в результате участия в реакциях свободной серы, тиурама и продуктов распада полисульфидных связей [15–17].

При вулканизации регулированного меркаптаном полихлоропрена (наирита П) кинетические кривые образования $ZnCl_2$ и спшивания симбатны. Следовательно, спшивание его является в основном результатом отщепления подвижных атомов хлора от полимера.

Как следует из табл. 1, вулканизация полихлоропренов в присутствии окиси цинка и окиси магния вызывает резкое снижение выхода $ZnCl_2$ по сравнению с одной окисью цинка (рис. 1).

Приведенные данные, прежде всего, подтверждают распространенное в литературе мнение о конкурирующей роли MgO в сравнении с ZnO в реакциях связывания подвижного хлора. Однако при совместном присутствии окислов суммарное количество хлора в виде хлоридов металлов в 2–2,5 раза меньше, чем в присутствии одной окиси цинка. Например, максимальное количество отщепившегося хлора (в процентах от общего количества хлора в полимере) при вулканизации наирита II окисью цинка составляет 2,75, а комбинацией окислов — 1,03; при вулканизации наирита Кр-А — 1,92.

Таблица 1

Содержание в вулканизатах Zn^{2+} и Mg^{2+} , связанных в виде хлоридов

Вид каучука и вулканизующей группы *	Время вулканизации при 143°, мин.	Содержание ионов в % от введенных	
		Zn^{2+}	Mg^{2+}
Наирит II			
Окислы цинка и магния (5,4)	30	6,0	2,1
Окислы цинка и магния (5,4) + сера (1) + тиурам (1)	120	6,7	2,0
Наирит Кр-А			
Окислы цинка и магния (5,4)	15	6,4	2,9
То же	40	8,0	8,7

* Здесь и в табл. 2 цифры в скобках — вес. ч. на 100 вес. ч. каучука.

риита Кр-А — соответственно 3,5 и 1,92, причем большая часть хлора содержится в виде $ZnCl_2$. Следовательно, окись магния не только конкурирует с окисью цинка в реакциях с подвижным хлором, но и уменьшает его количество.

Максимальное количество поперечных связей, которое может образоваться за счет отщепления хлора, связывающегося затем в виде $ZnCl_2$ при условии образования связи на каждые два или один атом хлора, как показывает простой расчет, равно соответственно $8,25$ и $16,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для вулканизатов наирита II с окисью цинка и $3,1$ и $6,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — с комбинацией окислов цинка и магния. Фактическое количество поперечных связей, полученных при этом, составляет $12,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ с ZnO и $13,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ с комбинацией окислов. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что сшивание в присутствии одной окиси цинка является результатом участия в реакциях подвижного хлора, что согласуется с выводом, сделанным выше. В присутствии комбинации окислов образование поперечных связей возможно также или с участием других реакционноспособных центров, или с участием только подвижного хлора, но по цепному механизму.

Как видно из табл. 2, после извлечения хлоридов и окислов цинка и магния в окисных вулканизатах наирита II остаются лишь следы цинка и магния; в вулканизатах наирита II с окислами цинка и магния, серой и тиурамом, а также в вулканизатах наирита Кр-А с окисью цинка и комбинацией окислов определяются заметные количества цинка и магния.

Согласно литературным данным [13], оставшееся количество цинка в вулканизатах, содержащих серу, находится в виде сульфида цинка или других сернистых соединений, возможно связанных с полимером. Тот факт, что цинк не образует устойчивых химических соединений с поли-

мером в отсутствие серы и тиурама, дает основание подвергнуть сомнению имеющиеся в литературе предположения [1] об участии металла в образовании валентных поперечных связей типа R—O—Zn—O—R.

Добавка ZnCl₂ в каучук на вальцах вызывает очень быстрое структурирование еще в процессе обработки смесей и в первый момент вулканизации (рис. 2). Если количество ZnCl₂ увеличить и вводить его с максимальными предосторожностями против обводнения (быстрое дозирование по объему), то скорость спшивания еще больше возрастает. Однако предельная концентрация поперечных связей остается примерно такой же,

Таблица 2

Содержание Zn²⁺ и Mg²⁺ в вулканизатах после удаления из них хлоридов и окислов металлов

Вид каучука и вулканизующей группы	Время вулканизации при 143°, мин.	Содержание ионов в % от введенных	
		Zn ²⁺	Mg ²⁺
Наирит П			
Окись цинка (5)	40	0,06	—
Окислы цинка и магния (5,4)	30	Следы	0,08
Окислы цинка и магния (5,4) + сера (1) + тиурам (1)	10	0,15	0,16
Термовулканизат	80	Нет	0,04
Наирит Кр-А			
Окись цинка (5)	15	1,57	—
Окислы цинка и магния (5,4)	15	0,46	0,20

как при термовулканизации, т. е. образование узлов в присутствии ZnCl₂ происходит по тем же реакционноспособным местам полимерных молекул, по которым идет спшивание и при термовулканизации. Неоднократно предпринимались попытки вулканизовать СКД ZnCl₂, однако они оказались неудачными. Так, например, введение ZnCl₂ в дозировках 0,84 и 8,4 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука и последующий прогрев смесей в течение 3 час. при 160° не привели к спшиванию: продукты обработки были растворимы в *m*-ксилоле.

Было проверено предположение, что это связано с отсутствием сокатализатора процесса [18]. В качестве сокатализатора, обеспечивающего условия такие же, как при вулканизации хлоропренового каучука, в СКД вводили хлористый бензил (2,5 вес. ч.) в сочетании с ZnCl₂ (0,84 вес. ч.) или окисью цинка (5 вес. ч.). Во всех случаях через 80 мин. нагревания при 160° была обнаружена слабая тенденция к спшиванию (незначительное количество геля в *m*-ксилоле).

ZnCl₂ при смешении быстро обводняется влагой воздуха и плохо распределяется. Поэтому в дальнейших экспериментах исследовали также влияние ZnCl₂, образующегося в процессе вулканизации. Для этого вулканизаты на определенной стадии процесса вулканизации экстрагировали этанол-толуольной смесью для извлечения ZnCl₂ [5]. Экстракции подвергали вулканизаты наирита П и неопрена S-40 после 3 мин. вулканизации, когда образовалось 50% его от возможного количества, и после 40 мин., когда образование его уже закончилось (рис. 1). Сравнение кинетических кривых вулканизации 1, 2 и 3–5 (рис. 3) показывает, что извлечение ZnCl₂ привело к снижению концентрации поперечных связей примерно на $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, однако скорости последующей вулканизации совершенно одинаковы: ожидаемого уменьшения скорости в результате снижения концентрации и полного извлечения ZnCl₂ не произошло.

Таким образом, $ZnCl_2$ способствует очень быстрому сшиванию с использованием тех же реакционноспособных центров полимерных молекул, которые участвуют в образовании поперечных связей при термовулканизации.

Образование поперечных связей за счет ионной полимеризации по основным двойным связям, если имеет место, то носит подчиненный характер, на что указывают результаты опытов, приведенных выше. Если бы в основном шел процесс ионной полимеризации, то степень сшивания должна была бы значительно превышать наблюданную в действительности.

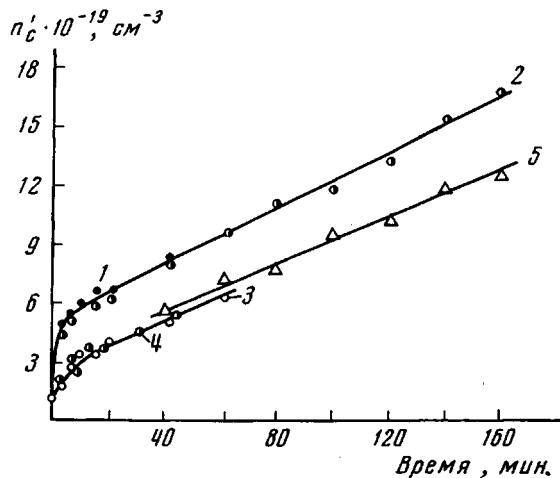


Рис. 3. Влияние экстракции $ZnCl_2$ на вулканизацию неопрена S-40 (1, 3) и каирита II (2, 4, 5) окисью цинка (5 вес. ч.) при 143° :

1, 2 — до извлечения $ZnCl_2$; 3, 4 — $ZnCl_2$ извлечен после 3 и 5 — 40 мин. вулканизации

сти: принципиально можно было бы получить вулканизаты типа эбонита, так как количество двойных связей в полимере практически не ограничено.

Значительно более сложным оказалось влияние $ZnCl_2$ на термоокислительное старение вулканизатов хлоропреновых каучуков. При старении резин, вулканизованных окисью цинка, на кинетической кривой деструкции $1/M_{n_t}$ наблюдается индукционный период, после которого распад цепей происходит с такой же скоростью, как в термовулканизатах (рис. 4, а). После извлечения $ZnCl_2$ металлооксидный вулканизат подвергается сильной деструкции в начале старения. После 6 час. старения наблюдается стабилизация: деструкция прекращается на определенный промежуток времени, равный индукционному периоду старения неэкстрагированных вулканизатов. Затем старение вновь продолжается. Извлечение $ZnCl_2$ приводит также к резкому увеличению скорости структурирования при старении (рис. 4, б). Следовательно, $ZnCl_2$, замедляя структурирование и деструкцию, стабилизирует вулканизат при старении.

Для выяснения причины этого явления методом ИК-спектроскопии была исследована кинетика окисления вулканизатов в процессе старения. Кинетические кривые изменения содержания групп COO (полоса 1715 cm^{-1}) по характеру аналогичны кривым деструкции (рис. 4, 5). Вероятно, стабилизирующее действие $ZnCl_2$ объясняется ингибированием процесса окисления. Аналогичные данные получены при исследовании кинетики накопления групп C=O . Наличие второго (индукционного) участка на кривых окисления и деструкции при старении экстрагированных эта-

нол-толуольной смесью вулканизатов, видимо, объясняется стабилизирующим влиянием $ZnCl_2$, образующегося при интенсивном окислении на первом участке.

Интенсивное старение и окисление после индукционного периода и после второго участка в случае старения экстрагированных вулканизатов, по аналогии с влиянием типичных антиоксидантов, может быть связано

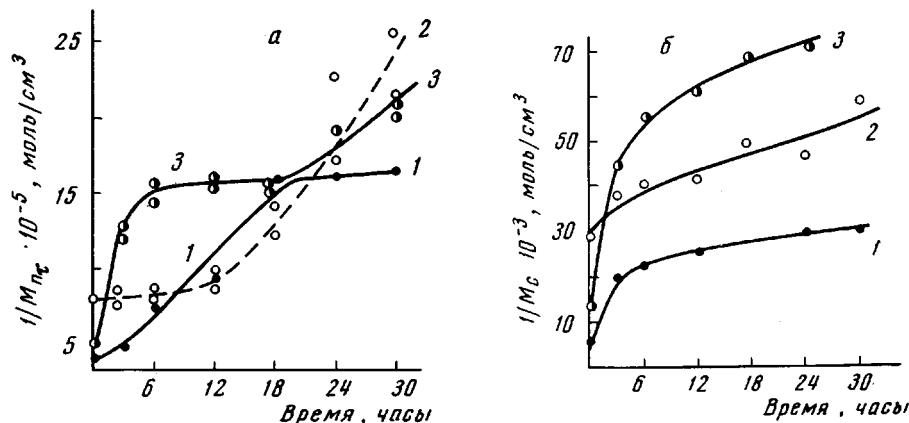


Рис. 4. Кинетика деструкции (а) и структурирования (б) вулканизатов (40 мин., 143°) очищенного наирита II при старении (130°):

1 — термовулканизат; 2, 3 — 5 вес. ч. окиси цинка; до (2) и после извлечения $ZnCl_2$ (3)

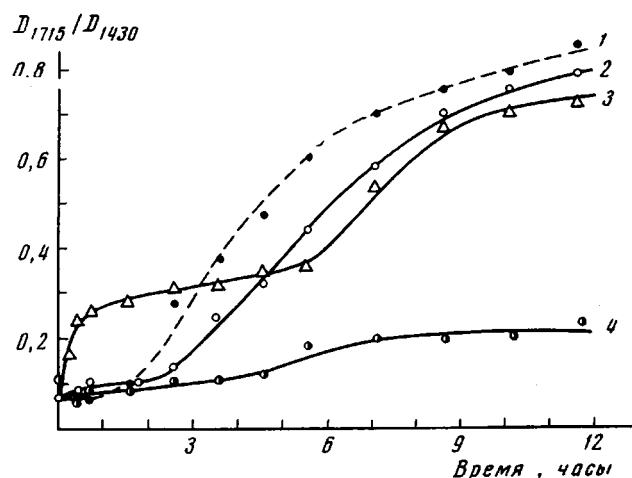


Рис. 5. Изменение относительной плотности полосы поглощения 1715 cm^{-1} при старении вулканизатов (40 мин., 143°) очищенного наирита II при 130° (D_{1430} до старения)

Количество окиси цинка: 1 — 1; 2, 3 — 5 и 4 — 10 вес. ч.; 3 — $ZnCl_2$ извлечен после вулканизации

с двумя причинами: 1) происходит полный расход хлористого цинка; 2) хлористый цинк накапливается в вулканизатах до концентраций, превышающих оптимальную, после чего он инициирует окисление.

Исследовано окисление вулканизатов с разными дозировками окиси цинка. Предварительно было обнаружено, что в процессе старения окись цинка расходуется, а $ZnCl_2$ накапливается в вулканизате. Увеличение дозировки окиси цинка, в конечном итоге, вызывающее увеличение концентрации $ZnCl_2$, приводит к удлинению индукционного периода и к снижению скорости и степени окисления (рис. 4, б).

Видимо, ускорение процесса старения после индукционного периода происходит вследствие расходования $ZnCl_2$, возможно, путем образования комплексных соединений с кислородсодержащими функциональными группами, образующимися при окислении полимера, а также с реакционноспособными атомами хлора полимерных цепей.

Хорошо известный факт высокой теплостойкости вулканизатов с повышенной дозировкой окиси цинка [13], возможно, объясняется ингибирующим влиянием $ZnCl_2$ на процесс старения и окисления. Механизм этого явления можно объяснить следующим образом. Кесслер с сотр. [19] показали, что подвижные атомы хлора в полимере (аллильные звенья) инициируют окисление. Это понятно, если учесть, что отщепление хлора — свободно-радикальный процесс [20], в результате которого образуются макрорадикалы, способные присоединять кислород. $ZnCl_2$, во-первых, может способствовать отщеплению хлора по ионному механизму и, во-вторых, стабилизировать реакционноспособные атомы хлора путем образования связей координационного типа. Все это в конечном итоге приводит к ингибиции окисления на стадии инициирования процесса. С другой стороны, $ZnCl_2$, являясь кислотой Льюиса, видимо, может вызывать распад гидроперекисей по ионному механизму и обрывать окисление на стадии роста реакционной цепи.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
8 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Гофман, Вулканизация и вулканизующие агенты, «Химия», 1968, стр. 291.
2. Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучуков, «Химия», 1964, стр. 185.
3. М. З. Рахман, Каучук и резина, 1966, № 9, 7.
4. R. O. Becker, Rubber World, 1964, № 4, 49.
5. С. В. Орехов, Н. Д. Захаров, Н. А. Жовнер, Р. Г. Романова, В. С. Шмарлин, Каучук и резина, 1970, № 8, 50.
6. А. Л. Клебанский, А. Г. Саядян, М. Г. Бархударян, Ж. органич. химии, 28, 569, 1958.
7. F. Kirchhof, Gummi und Asbest, 4, 21, 51, 84, 121, 159, 1951.
8. И. П. Черенюк, Г. А. Блох, Технология легкой пром-сти, 1966, № 4, 63.
9. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., А12, 650, 1970.
10. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
11. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., 26, 697, 1964.
12. Анализ продуктов производства синтетических каучуков, под ред. И. В. Гармонова, «Химия», 1964, стр. 146.
13. Синтетический каучук, под ред. Г. Уитби, Госхимиздат, 1957, стр. 843, 764.
14. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, «Металлургия», 1965, стр. 49.
15. Н. Д. Захаров, Н. А. Богданович, В. Д. Тюремнова, В. С. Главина, Высокомолек. соед., 5, 910, 1963.
16. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., А12, 2457, 1970.
17. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., А13, 73, 1971.
18. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Е. Е. Людвиг, Докл. АН СССР, 127, 100, 1959; 156, 1163, 1964.
19. J. Kössler, B. Matyska, J. Polasek, J. Polymer Sci., 53, 107, 1961; J. Kössler, V. Novobilsky, Collect. Czechosl. Chem. Com., 28, 578, 1963.
20. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Р. Г. Романова, Г. И. Кострыкина, Высокомолек. соед., А16, 829, 1974.