

УДК 541(64:124)

О ПРОИСХОЖДЕНИИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ АТОМОВ ХЛОРА В ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

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

По результатам исследования реакций сшивания, образования хлористого водорода и хлористого цинка обсуждается происхождение в полихлорпрене, кроме аллильного в положении 1,2, второго вида реакционноспособного атома хлора, который участвует в реакциях сшивания. Это — третичный или вторичный атом хлора, образующийся в результате расхода двойных связей в звеньях 1,4 при окислении полимера, взаимодействии его с серой, с инициаторами свободно-радикальных реакций, с продуктами отщепления хлора от полимера (атомами хлора, полимерными радикалами).

При полимеризации 2-хлорбутадиена-1,3 наряду с присоединением мономерных звеньев в положении 1,4 ~1% звеньев присоединяется в положение 1,2 [1—3]. Как известно, атом хлора в аллильной группе, связанный с третичным атомом углерода, является наиболее реакционноспособным. Однако предполагается [4—6] существование в полихлорпрене еще некоего реакционноспособного атома хлора, менее активного, чем аллильный в положении 1,2. Гофман [7], анализируя литературные данные, также приходит к выводу о наличии двух различных видов непрочно связанных атомов хлора, происхождение которых пока представляется не совсем ясным.

Ранее нами [8, 9] было показано, что при вулканизации хлоропреновых каучуков в реакциях сшивания кроме аллильных (в звеньях 1,2) принимают участие еще некоторые реакционноспособные центры.

В настоящей работе по результатам исследования реакций сшивания, образования хлористого водорода и хлористого цинка при вулканизации хлоропренового каучука обсуждается происхождение в полихлорпрене второго вида подвижного атома хлора.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали хлоропреновые каучуки, регулированные меркаптанами (наирит II и неопрен S-40), регулированный серой наирит СР-А и регулированный серой и меркаптаном наирит КР-А.

В ряде случаев каучуки очищали экстрагированием ацетоном при $20 \pm 3^\circ$ в атмосфере азота в течение 72 час. Анализ очищенных полимеров методом ИК-спектроскопии показал отсутствие в них сопутствующих веществ и продуктов окисления макромолекулярных цепей полимера.

В работе также использовали обработанный пиперидином наирит II (наирит ПП). Для этого в технический каучук вводили на вальцах 0,1 моля пиперидина на 1 моль каучука, т. е., согласно [1—3], заведомый избыток по отношению к подвижному (аллильному) атому хлора. Смесь каучука с пиперидином помещали в ампулы, продували азотом, запаивали и прогревали ультратермостате при 100° в течение 48 час. В этих условиях подвижный хлор в полихлорпрене замещается пиперидином [4, 10].

Кинетику сшивания исследовали по изменению концентрации эффективных попарных связей n_c' , которую определяли методом равновесного набухания вулканизатом в *m*-ксилоле и рассчитывали по уравнению Флори — Ренера [11]. Кинетику

дегидрохлорирования экстрагированных каучуков исследовали в атмосфере воздуха в интервале температур 70—170° и в среде аргона в интервале температур 130—170°.

Для исследования дегидрохлорирования полихлоропренов при нагревании использовали установку, описанную в работе [6]. Концентрацию HCl в поглотителе (дистиллированная вода) определяли с помощью кондуктометра и по результатам определения содержания хлора по методу Фольгарда.

Концентрацию хлористого цинка в окисных вулканизатах определяли по ранее разработанной методике [12].

Изменение молекулярной структуры при вулканизации исследовали методом ИК-спектроскопии. Образцы в виде пленок толщиной 25—30 мкм вулканизовали в вакууме между пластинками из хлористого натрия. Спектры измеряли на двулучевом спектрофотометре ИКС-14А в диапазоне волн 600—1800 см⁻¹ с использованием призмы из хлористого натрия.

Результаты и их обсуждение

Сопоставление кривых изменения количества поперечных связей при вулканизации наиритов П и ПП показывает, что термовулканизация и особенно вулканизация окислами металлов, после обработки пиперидином замедляется (рис. 1). Следовательно, несмотря на замещение подвижного атома хлора в наирите ПП пиперидином, вулканизация его при достаточно высоких температурах не прекращается, а только замедляется, т. е. на основной процесс сшивания с участием исходного подвижного хлора в необработанном полихлоропрене накладываются еще дополнительные реакции, обеспечивающие вулканизацию наирита ПП. Они менее отчетливо выражены при вулканизации окислами.

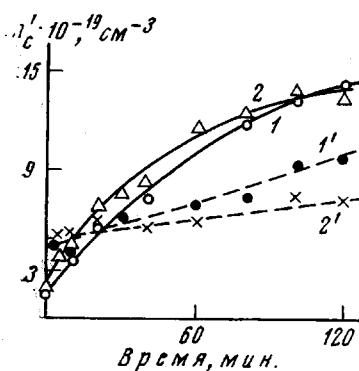


Рис. 1. Кинетика термовулканизации (1, 1') и вулканизации (5 вес. ч. ZnO+4 вес. ч. MgO) (2, 2') исходного (1, 2) и обработанного пиперидином (1'', 2'') наирита П при 170°

Энергия активации термовулканизации экстрагированного ацетоном наирита ПП (16,7 ккал/моль) близка по величине к энергиям активации термовулканизации наирита П (15,6 ккал/моль) и процесса окисления (17,6 ккал/моль) [13]. Равенство энергий активации указывает, по-видимому, на одинаковую природу этих реакций.

Если бы термо- и металлооксидная вулканизация были связаны только с реакциями, в которых участвует подвижной хлор, то его удаление, например отщеплением при нагревании, должно было бы привести к прекращению реакции сшивания. Для проверки этого предположения технический наирит П подвергали термовулканизации, а также вулканизовали в присутствии ZnO в течение 120 мин. при 160° (рис. 2). В соответствии с кинетикой сшивания, учитывая, что в присутствии ZnO образование ZnCl₂ заканчивается за 10—40 мин. (рис. 3), можно с уверенностью считать, что к этому времени весь присутствующий в полимере хлор в виде подвижных атомов уже прореагировал. Затем вулканизаты обрабатывали на холодных вальцах 30 мин. и вновь вулканизовали. В некоторые смеси после вальцевания добавляли окись цинка. Как видно из рис. 2, сшивание обработанных каучуков, по-видимому, идет очень энергично за счет появления новых реакционноспособных центров. При этом концентрация поперечных связей вдвое больше, чем у необработанных вулканизатов.

Как следует из [7], все участвующие в реакциях вулканизации подвижные атомы хлора связываются в присутствии ZnO в виде ZnCl₂. Сле-

довательно, по содержанию последнего в вулканизате можно судить о количестве реакционноспособных атомов хлора, прореагировавших в процессе вулканизации.

Из рис. 2, б видно (точки A — G), что вальцевание приводит к увеличению количества образовавшегося при вулканизации $ZnCl_2$. Это, очевидно, происходит вследствие образования при обработке нового вида подвижных атомов хлора, которые и вызывают спшивание при повторной вулканизации. Отсюда становится ясным, что наличие подвижных атомов хлора обязано своим происхождением не только присутствию в полихлоропрене звеньев мономера в положении 1,2.

Скорость и степень дегидрохлорирования наирита П в атмосфере аргона при температурах $<130^\circ$ очень малы (рис. 4). Так, за 10 час. при 130° выделяется только 0,5% хлора от общего содержания в полимере.

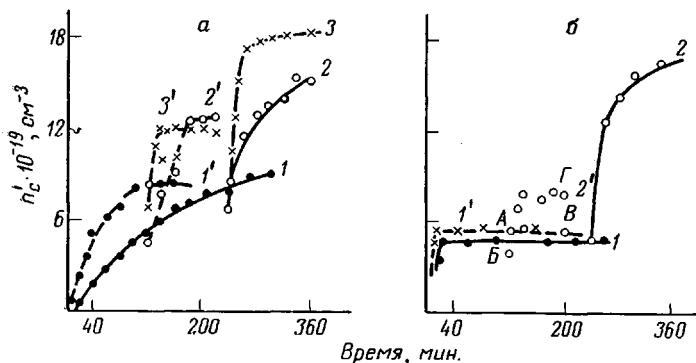


Рис. 2. Термовулканизация (а) и вулканизация в присутствии 5 вес. ч. ZnO и 1,02 (А); 1,38 (Б); 1,08 (Б) и 1,7% (Г) $ZnCl_2$ (б) технических неопренов — S-40 (1—3) и наирита (I'—3') при 160° :
1, I' — первичная вулканизация; 2, 2' — повторная термовулканизация;
3, 3' — повторная вулканизация с 5 вес. ч. ZnO

Повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости и степени дегидрохлорирования. Причем выделение HCl продолжается даже после 24—30 час. прогревания при 170° с уменьшающейся скоростью. При других температурах окончание процесса в условиях эксперимента также не достигнуто. Скорость реакции хорошо описывается уравнением первого порядка, а температурная зависимость константы скорости подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации процесса составляет 27 ккал/моль.

Низкая скорость реакции и сравнительно большая энергия активации позволяют заключить, что дегидрохлорирование является не только результатом отщепления аллильного хлора, который согласно теоретическим представлениям органической химии [14] должен быть более реакционноспособным. Образование HCl не может быть также результатом прямого отщепления хлора от звеньев 1,4, так как отщепление даже более реакционноспособного вторичного хлора от поливинилхлорида в виде HCl происходит с энергией активации 36,5 ккал/моль [15].

В атмосфере воздуха скорость и степень дегидрохлорирования выше, чем в аргоне (рис. 4). Эти данные совпадают с результатами работ [13, 16, 17]. Однако определенная нами энергия активации процесса остается такой же, как и в аргоне. Видимо, в результате окисления полимера по основным 1,4-звеням повышается скорость образования реакционноспособных атомов хлора, но отщепление его в виде HCl так же, как и в аргоне, лимитируется наиболее энергоемкой реакцией разрыва связи С—Cl. Действительно, энергия активации окисления диеновых полимеров, в том числе и полихлоропрена, не превышает 18—24 ккал/моль [16, 18]. При сравнительно низких температурах (70 — 130°) хлористый водород в

атмосфере аргона практически не выделяется. Даже в воздухе за 10 час. при 70° выделяется только 0,05% хлора от общего содержания в полимере; энергия активации процесса такая же, как и при высоких температурах. Видимо, исходного реакционноспособного хлора в полимере (аллильного в положении 1,2) очень мало. Основное количество подвижного хлора, например до 20% в присутствии кислорода (рис. 4), образуется при расходе двойных связей звеньев 1,4 в процессе реакции. Этот хлор обладает промежуточной реакционной способностью по сравнению с атомами хлора, находящимися в аллильном или вторичном положении.

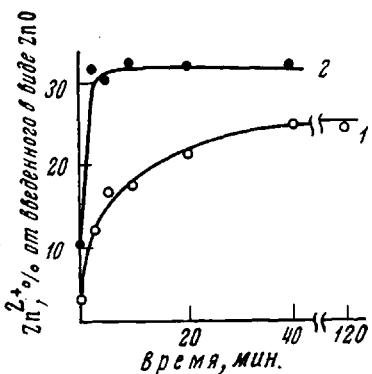


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика образования $ZnCl_2$ при вулканизации очищенных наирита П (1) и наирита СР-А (2) с 5 вес. ч. ZnO при 143°

Рис. 4. Кинетика выделения хлора (% от общего содержания в полимере) при 130 (1, 3) и 170° (2, 4) из очищенного наирита П в атмосфере аргона (1, 2) и воздуха (3, 4)

Инициаторы свободно-радикальных процессов — перекись дикумила и динитрил азоизомасляной кислоты — ускоряют дегидрохлорирование, а классический ингибитор — гидрохинон — при достаточной продолжительности процесса, и особенно при высоких температурах, замедляет его (рис. 5).

Попытка использовать другие акцепторы свободных радикалов оказалась неудачной. 2,4,6-Трет.бутилфенол и трет.додецилмеркаптан возгоняли при температурах эксперимента, а фенил- β -нафтиламин связывал HCl с образованием солянокислой соли.

Полученные результаты, во-первых, позволяют сделать вывод о том, что дегидрохлорирование — свободно-радикальный процесс. Во-вторых, наряду с приведенными выше данными эти результаты показывают, что дегидрохлорирование происходит в результате ряда сопряженных цепных реакций. Иначе невозможно представить влияние инициаторов и ингибиторов на скорость и глубину мономолекулярной реакции распада при постоянной концентрации распадающегося агента. Видимо, промежуточные фрагменты дегидрохлорирования — полимерный радикал Ka или атом хлора — участвуют в реакциях, приводящих к образованию нового подвижного хлора. При этом продукты распада инициаторов R^\cdot участвуют в аналогичных реакциях, а ингибиторы AH или продукты их распада A^\cdot взаимодействуют с Ka^\cdot или Cl^\cdot и обрывают их. Взаимодействие Cl^\cdot с гидрохиноном, который является поставщиком более активного водорода, чем полимерная цепь, подтверждается ускорением дегидрохлорирования в начале процесса (рис. 5, а). Реакция не является каталитической в классическом понимании, так как катализ осуществляется не хлористым водородом,

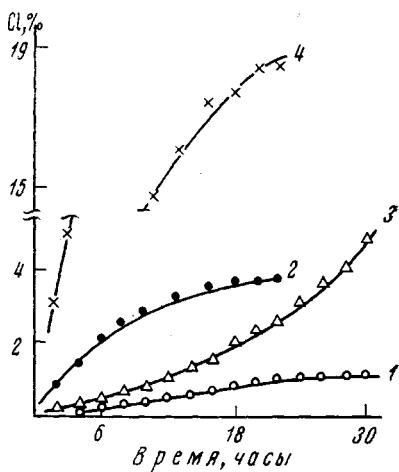


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика выделения хлора (% от общего содержания в полимере) при 130 (1, 3) и 170° (2, 4) из очищенного наирита П в атмосфере аргона (1, 2) и воздуха (3, 4)

а промежуточными продуктами так же, как и продуктами распада инициаторов. Замедление скорости дегидрохлорирования объясняется «вирождением» процесса.

Сера значительно повышает скорость и степень дегидрохлорирования (рис. 6). Ускорители серной вулканизации — каптакс, сантокюр и тиурам — практически не влияют на скорость процесса, а при совместном присутствии с серой, за исключением тиурама, даже уменьшают ее ускоряющее влияние (рис. 6). Образование подвижного хлора, видимо, является одной из причин активирующего влияния серы на процесс вулка-

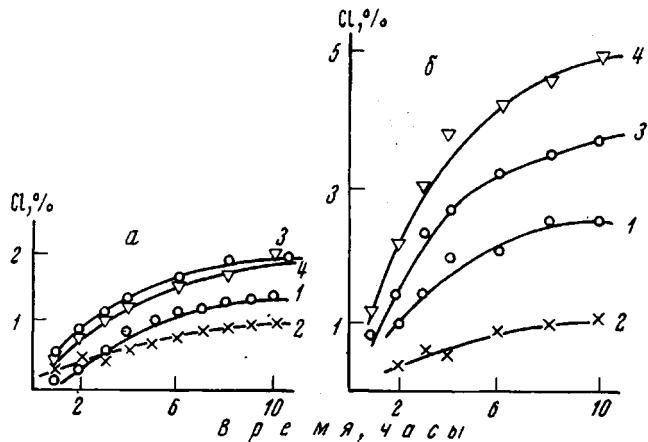


Рис. 5. Влияние доноров и акцепторов свободных радикалов на кинетику выделения хлора (в виде HCl) при нагревании очищенного наирита П в атмосфере аргона при 143° (a) и 170° (b) без добавок (1) и с 3 вес. ч. гидрохинона (2) динитрила азоизомасляной кислоты (3), перекиси дикумила (4)

низации, а замедляющее влияние ускорителей серной вулканизации на дегидрохлорирование в присутствии серы согласуется с аналогичным влиянием их на процесс вулканизации [19].

Дегидрохлорирование модифицированных серой наиритов СР-А и КР-А происходит со значительно большей скоростью, чем регулированных меркаптанами наиритов П, НП и неопрена S-40 (рис. 7). Энергия активации процесса в случае наирита СР-А (18,2 ккал/моль) значительно ниже, чем в наирите П. Следовательно, активирующее влияние серы в данном случае связано не только с образованием нового подвижного атома хлора, но и с большей реакционной способностью последнего. Энергия активации дегидрохлорирования наирита СР-А хорошо совпадает с данными Бейли (15,2+2,8 ккал/моль) [13] для полимера такого же типа в интервале температур $90\text{--}150^{\circ}$. Результаты исследования кинетики образования ZnCl_2 подтверждают более высокую реакционную способность подвижных атомов хлора в модифицированных серой полихлоропренах (рис. 3). Таким образом, опыты с обработанным пиридином каучуком (рис. 1) и с повторной вулканизацией предварительно вулканизованного и разバルцованного полихлоропрена (рис. 2) указывают на участие в реакциях спшивания помимо исходного аллильного хлора еще некоторых реакционноспособных центров. Анализ количества хлора, реагирующего в процессе вулканизации (по содержанию ZnCl_2), дает основание предположить, что дополнительными центрами, ответственными за спшивание, являются новые реакционноспособные атомы хлора, образующиеся в условиях эксперимента при механической обработке вулканизатов или в процессе вулканизации (рис. 2 б, точки A—Г).

Сравнение скорости дегидрохлорирования со скоростью вулканизации показывает, что непосредственно во время вулканизации реакционноспо-

собных атомов хлора успевает образоваться сравнительно немного. Однако результаты исследования кинетики дегидрохлорирования показывают принципиальную возможность образования подвижных атомов хлора при получении, хранении и переработке полимера. Общий вклад этих атомов хлора в эффект вулканизации может быть существенным. Прямые эксперименты (рис. 1, 2) подтверждают это.

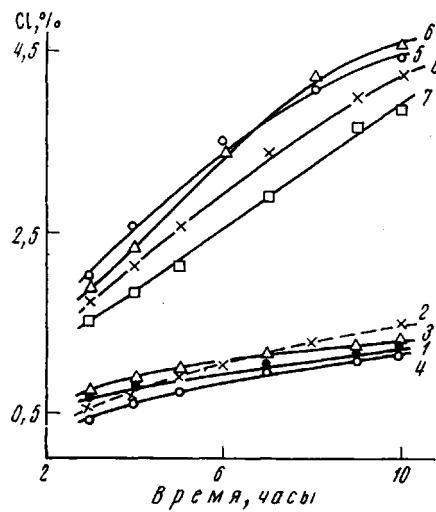


Рис. 6

Рис. 6. Влияние серы и ускорителей на кинетику выделения хлора (в виде HCl) при 143° очищенного полихлоропрена (1); в атмосфере аргона в присутствии 1 вес. ч. тиурама (2); 2,37 вес. ч. каптакса (3); 1,08 вес. ч. сантокюра (4); 2 вес. ч. серы (5) и 2 вес. ч. серы с тиурамом (6), каптаксом (7) и сантокюром (8)

Рис. 7. Влияние типа полимера на кинетику выделения хлора (в виде HCl) при 143° очищенного полихлоропрена в атмосфере аргона:

1 — наирит II; 2 — наирит НП; 3 — неопрен S-40; 4 — наирит СР-А и 5 — наирит КР-А

Результаты исследования кинетики дегидрохлорирования, «автокатализ» процесса, активирующее влияние кислорода, серы и инициаторов свободно-радикальных реакций можно объяснить, если допустить образова-

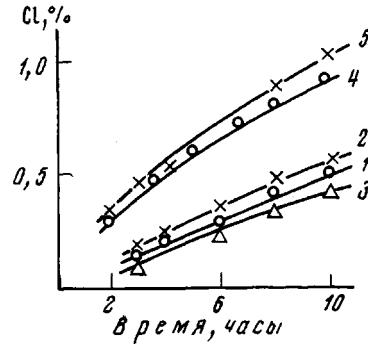
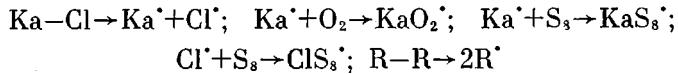
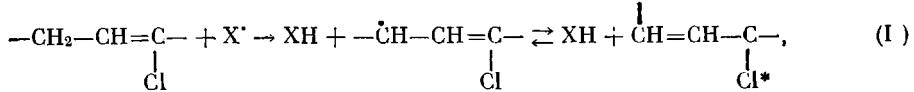


Рис. 7

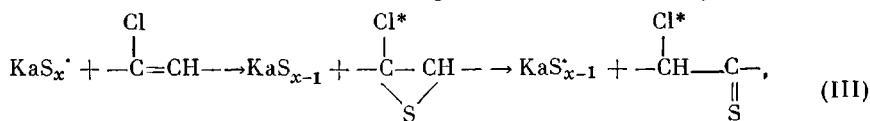
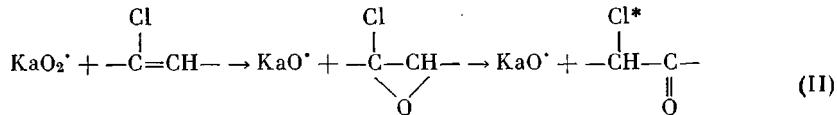
ние реакционноспособных атомов хлора в основных 1, 4-звеньях по реакции образования инициирующих фрагментов



и реакциям образования подвижных атомов хлора



где $\text{X}^{\cdot} = \text{Ka}^{\cdot}, \text{Cl}^{\cdot}, \text{KaO}_2^{\cdot}, \text{ClS}_x^{\cdot}, \text{KaS}_x^{\cdot}, \text{R}^{\cdot}$;

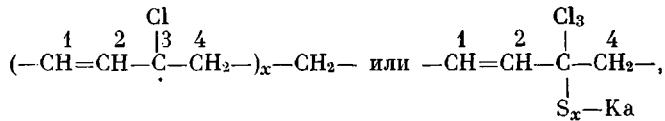


где Cl^* — реакционноспособный атом хлора.

Участие в реакциях кислорода и серы вызывает разветвление реакционной цепи по схемам, обычно принятым для окисления и вулканизации

диеновых полимеров. В результате, например при окислении в течение 24 час. при 170° (рис. 4), отщепляется до 20% хлора от общего содержания в полимере. Для подтверждения реакции (I) в ИК-спектрах термовулканизаторов наирита II обнаружены полосы поглощения, характерные для транс-виниленовых двойных связей (980 cm^{-1}), которые были также обнаружены при облучении наирита [20]. Полоса 980 cm^{-1} появляется после 30 мин. прогрева при 170°, затем интенсивность ее убывает и после 150 мин. вулканизации исчезает или маскируется поглощением в области 915 cm^{-1} . Для подтверждения правильности интерпретации этой полосы в наирит II вводили 1% транс-полибутадиена, после чего при 975 cm^{-1} появлялась довольно интенсивная полоса поглощения. Исчезновение полосы 975 cm^{-1} при дальнейшем прогреве так же, как и полосы 980 cm^{-1} в наирите II, по-видимому, объясняется участием транс-виниленовых двойных связей в реакции вулканизации, так как они более реакционноспособны, чем двойные связи в 1,4-положении. Возможность реакций образования подвижных атомов хлора по реакциям (II) и (III) подтверждается расходом двойных связей при окислении и вулканизации полихлоропренов серой. Например, оптическая плотность полосы поглощения двойной связи (1662 cm^{-1}) наирита НП в присутствии 3 вес. ч. серы и 1,5 вес. ч. турама до вулканизации равна 1,70, а после 90 мин. вулканизации при 143°—1,40.

Большая реакционная способность подвижного атома хлора в модифицированных серой полихлоропренах, видимо, объясняется наличием условий, обеспечивающих сопряжение атомов подвижного хлора и серы. Например, в результате реакции (I) и с учетом сульфидных внутримолекулярных связей или радикалов KaS_x^{\cdot} это можно представить следующим образом:



где Cl — вторичный или третичный реакционноспособный атом хлора.

Кроме того, наличие в полимере двух-трех атомов связанный серы на каждые 80—100 мономерных звеньев ($\approx 1,3$ вес.ч. на 100 вес.ч. каучука), согласно приведенным выше схемам, будет увеличивать количество подвижного хлора не менее чем в два раза, так как аллильных атомов хлора в полимере всего $\sim 1\%$. Действительно, из модифицированных серой наиритов выделяется хлора приблизительно в два раза больше, чем из регулированных меркаптанами (рис. 7). Однако связанныя сера в модифицированном серой полихлоропрене, видимо, менее эффективно влияет на дегидрохлорирование, чем свободная сера в наирите II (ср. рис. 6 и 7), что, видимо, является одной из причин более высокой скорости вулканизации модифицированных серой хлоропреновых каучуков [21].

Образование нового реакционноспособного атома хлора может происходить при получении, хранении, переработке и вулканизации хлоропреновых каучуков.

Ярославский технологический институт
Научно-исследовательский
конструкторско-технологический
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
31 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci., 13, 235, 251, 1954.
2. R. C. Ferguson, J. Polymer Sci., A2, 4735, 1964.
3. Э. О. Ажанджан, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 20, 98, 1967.
4. D. E. Andersen, R. C. Arnold, Industr. and Engng Chem., 45, 2427, 1953.
5. D. E. Andersen, P. Kovacic, Industr. and Engng Chem., 47, 171, 1955.

6. K. Juhasz, J. Varga, S. Doszlop. Z. Zubonyat, Plaste und Kautschuk, 15, 636, 1963.
7. В. Гофман, Вулканизация и вулканизующие агенты, под ред. И. Я. Поддубного. «Химия», 1968, стр. 293.
8. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., Б12, 650, 1970.
9. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Р. Г. Романова, Г. И. Кострыкина, Высокомолек. соед., А16, 757, 1974.
10. R. Kovacis, Industr. and Engng. Chem., 47, 1090, 1955.
11. A. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31; 1965, № 4, 39; Высокомолек. соед., 5, 41, 1963.
12. С. В. Орехов, Н. Д. Захаров, Н. А. Жовнер, Р. Г. Романова, В. С. Шмарлин, Каучук и резина, 1970, № 8, 50.
13. H. C. Bailey, Rev. gen. caoutchouc et plast., 44, 1495, 1967; Polymer Preprints, 5, 525, 1964.
14. О. А. Рeutov, Теоретические основы органической химии, Изд-во МГУ, 1964, стр. 137, 236, 444, 664; А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. 1. Госхимиздат, 1953, стр. 213, т. 2. То же, 1957, стр. 213.
15. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Климов, Коллоидн. ж., 18, 578, 1956.
16. А. С. Кузьминский, Р. Я. Песчанская, Докл. АН СССР, 85, 1317, 1952; А. С. Кузьминский, Успехи химии, 24, 842, 1955; А. С. Кузьминский, Н. И. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957, стр. 34, 45, 67, 87.
17. J. Kössler, B. Matyska, J. Polasek, J. Polymer Sci., 53, 107, 1961; J. Kössler, V. Novobibsky, Collect. Czechosl. Chem. Com., 28, 578, 1963.
18. Р. М. Сорокина, А. Л. Клебанский, Каучук и резина, 1966, № 2, 18.
19. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., А12, 2457, 1970.
20. Ф. Ф. Супов, З. В. Ильинцева, Н. А. Словохотова, Д. М. Мареолина, В. Д. Терехов, Химия высоких энергий, 1, 58, 1967.
21. Н. Д. Захаров, Н. А. Богданович, З. Д. Тюремнова, В. С. Главина, Высокомолек. соед., 5, 910, 1963.