

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЯВЛЕНИЯ РЕВЕРСИИ
ВУЛКАНИЗАТОВ¹**

В. Я. Гаврищук, П. И. Зубов

При вулканизации каучуков физико-механические свойства получающихся резин изменяются, как известно, не монотонно. Прочностные свойства вулканизаторов вначале возрастают, доходя до некоторого предельного значения (оптимум вулканизации), а затем наблюдается снижение этих свойств (реверсия). Молекулярный механизм процесса реверсии нельзя считать полностью выясненным. Догадки и сотрудники связывают его с окислительной деструкцией молекулярных цепей [1] и термическим распадом вулканизационных структур [2].

Кузьминский и Черткова недавно пришли к выводу, что реверсия определяется в первую очередь распадом межмолекулярных полисульфидных связей [3]. В этой интересной работе не учитывалась возможность образования и распада внутримолекулярных, в том числе и полисульфидных связей. Между тем, из экспериментальных данных, полученных при исследовании механизма структурных превращений в растворах полимеров и в гелях, следует, что внутримолекулярные связи необходимо учитывать: глобуляризация и деглобуляризация цепей оказывают существенное влияние на механические свойства этих систем [4, 5].

Конфигурация цепной молекулы, как показано в работе [6], оказывает влияние не только на свойства растворов, но и на вулканизованные пленки из этих растворов.

Учитывая возможность образования не только межмолекулярных, но и внутримолекулярных полисульфидных связей каучука, мы предположили, что и реверсия должна быть связана с распадом не только межмолекулярных, но и внутримолекулярных полисульфидов. Для проверки этого предположения была поставлена и проведена данная работа.

Вначале были исследованы вулканизаты, полученные на основе хлоропрена (неопрена). Особенность этого каучука состоит в том, что он может вулканизоваться без добавок серы, что обеспечивает возможность получения вулканизаторов, не содержащих межмолекулярных полисульфидных связей.

Объектами исследования служили два образца неопрена. Один из них содержал 1,72% серы. Часть последней (0,70%) была связана в цепи внутримолекулярно, в виде полисульфидов, как установлено рядом авторов [8, 9]. Остальная часть (1,02%) серы являлась составной частью тиурата, применяемого в качестве регулятора пластичности при полимеризации неопрена. Присутствие этой серы нас не смущало, так как выделяющаяся при распаде молекул тиурата сера полисульфидных связей не образует [3].

В другом образце неопрена совсем не содержалось примесей серы.

Было исследовано изменение сопротивления на разрыв в зависимости от времени вулканизации этих образцов неопрена, проведенной в одних и тех же принятых в производстве условиях.

¹ Сообщение из серии «Строение студней». XXI.

Физико-химические свойства вулканизатов испытывали во всех случаях в соответствии с ГОСТ.

На рис. 1 воспроизведены результаты экспериментальных данных.

Можно видеть, что при вулканизации хлоропренового каучука, не содержащего серы, изменение сопротивления на разрыв (рис. 1) не имеет максимума. Следовательно, в этих условиях, как и следовало ожидать,

отсутствует как оптимум вулканизации, так и реверсия. Совершенно иная картина наблюдается при вулканизации каучука, цепи которого содержат полисульфидную серу. Кривая 2 показывает, что оба эти явления выражены очень отчетливо. Из этих данных, как мы и предполагали, следует, что явление реверсии может быть связано с распадом не только межмолекулярных, но и внутримолекулярных полисульфидных связей, т. е. с деструкцией молекул каучука.

В дальнейшем мы исследовали изменение прочности на разрыв и относительное удли-

Рис. 1. Сопротивление разрыву вулканизатов хлоропренового каучука в зависимости от времени вулканизации:

1 — хлоропреновый каучук, не содержащий серу в полимерной цепи; 2 — содержащий ее

нение вулканизатов различных типов каучуков в зависимости от условий вулканизации.

Вулканизацию смесей¹, приготовленных на основе натурального каучука — 1, бутадиенстирольного каучука — 2 и натрий-бутадиенового каучука — 3, проводили в прессе при 145°. Физико-механические свойства испытывали в соответствии с ГОСТ. Химически связанную серу определяли по разности между ее общим и свободным количествами в образце. Свободную серу извлекали из резин ацетоном в течение 50 час. Полисульфидную серу выявляли, извлекая ее из образцов резин сульфитом натрия в течение 60 час. с последующим титрованием гипосульфита натрия йодом.

Результаты экспериментальных данных представлены на рис. 2, а, б, в. Можно видеть, что в процессе вулканизации содержание химически связанной серы сначала растет, а затем достигает равновесного значения (кривые 1 рисунков 2, а, б, в).

Сопротивление на разрыв (кривые 3 на тех же рисунках) и концентрация полисульфидной серы (кривые 2) изменяются симбатно и немонотонно; в начале вулканизации значения этих показателей растут, а затем падают, достигая, так же как при вулканизации неопрена, содержащего серу, некоторого равновесного значения. Оптимум вулканизации в смесях, приготовленных на основе натурального и натрий-бутадиенового каучуков, наступает через 20 мин., а в смесях на основе бутадиенстирольного каучука — через 50 мин.

Время установления равновесного состояния прочностных свойств, а также полисульфидной и химической связанной серы практически одно и то же.

Симбатность между концентраций полисульфидной серы и сопротивлением образцов на разрыв свидетельствует о том, что реверсия вулканизатов действительно вызывается распадом полисульфидных связей;

¹ Состав смеси 1 (в вес. ч.): 100 — натурального каучука; 5 — окиси цинка, 2 — стеариновой кислоты; 1 — дифенилглутанидина и 10 — серы. Состав смеси 2: 100 — бутадиенстирольного каучука; 5 — окиси цинка; 2 — стеариновой кислоты, 0,35 — меркаптобензотиазола и 2 — серы. Состав смеси 3: 100 — натрий-бутадиенового каучука; 5 — окиси цинка; 2 — стеариновой кислоты; 1 — дифенилглутанидина и 2 — серы.

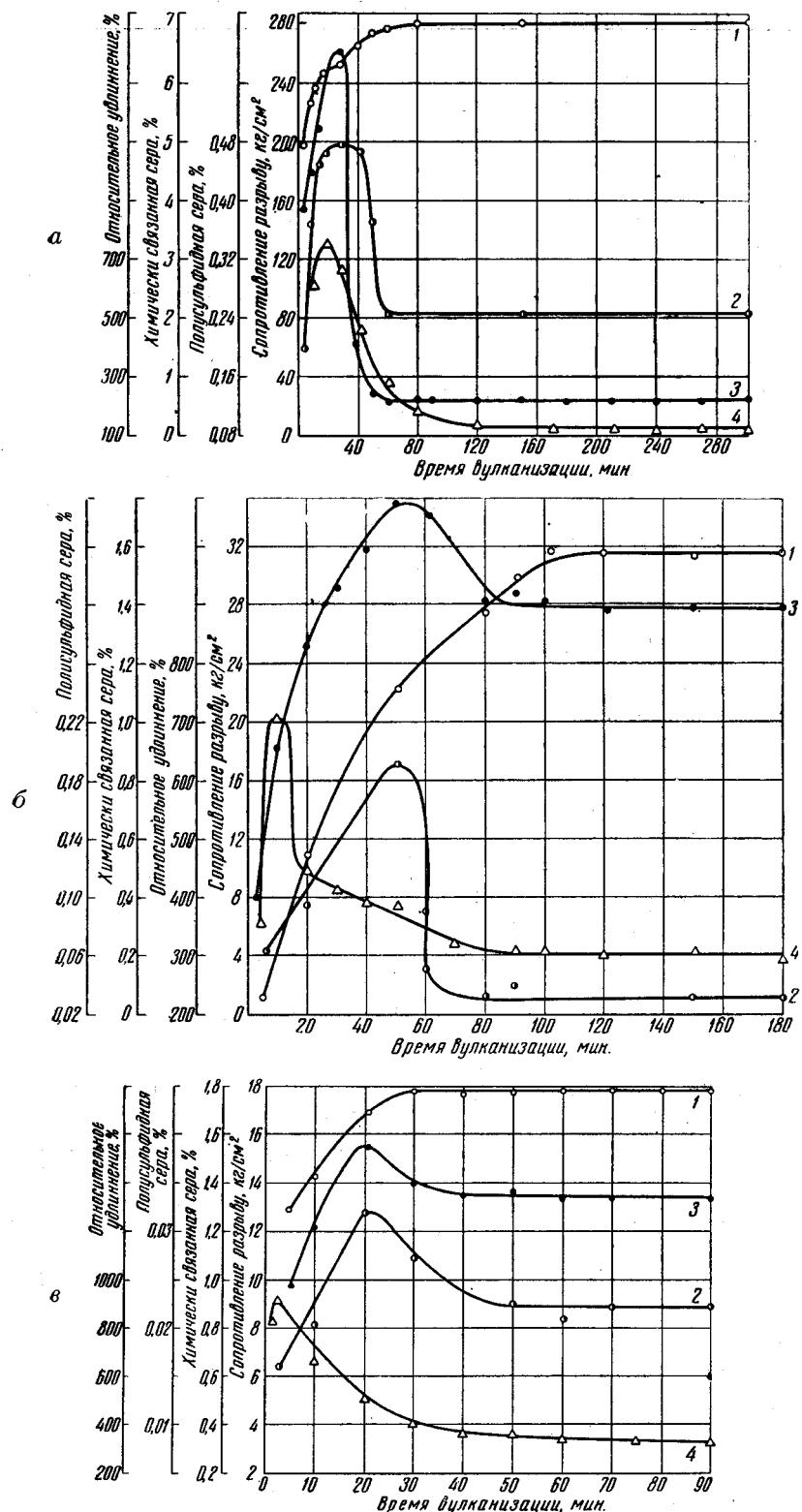


Рис. 2. Изменение физико-механических свойств вулканизатов в зависимости от концентрации в них химически связанный и полисульфидной серы: а — натурального каучука, б — бутадиенстирольного, в — натрий-бутадиенового.

1 — химически связанный сера, 2 — полисульфидная, 3 — сопротивление разрыву, 4 — относительное удлинение

однако из этих данных не вытекает, что распад происходит только по межмолекулярному механизму [3]. Более вероятно, как указывалось выше, что распад происходит как между, так и внутри цепей.

О наличии внутримолекулярного распада полисульфидных связей говорит и то, что степень понижения прочности после оптимума вулканизации зависит от непредельности каучука в положении 1—4. Это явление, как нам кажется, подтверждается опытами вулканизации резиновых смесей, приготовленных на основе каучуков с различной непредельностью, но с одинаковым количеством серы и при одних и тех же условиях вулканизации (см. таблицу).

Таблица

Влияние непредельности каучуков на физико-механические свойства вулканизатов¹

Резина на основе	Смеси	Конц-нтр. серы на 100 вес. ч. каучука	Максимальн. прочность в оптимуме ² , кг/см ²	Прочность резин. со-стопни, кг/см ²	Непредельн. в глав-ной цепи полимера, %	Понижение прочно-сти резин. после оп-тимума, %
Натурального каучука	1	7	177	23	95—97	87
Бутадиенстироль-ного каучука	2	7	39	25	48—50 ³	36
Натрий-бутадиено-вого каучука	3	7	19,1	15,1	20—25	18

¹ Все смеси состояли из (вес. ч.): 100 полимера; 5 — окиси цинка; 2 — стеариновой кислоты; 0,35 — меркаптобензотиазола и 7 — серы.

² Средне-статистические показатели из 10—15 испытаний.

³ В пересчете на дивинил.

Из данных таблицы видно, что максимальная прочность в оптимуме вулканизации и ее понижение после оптимума наблюдается в вулканизатах, изготовленных на основе НК, т. е. там, где можно ожидать образования и распада наибольшего количества внутримолекулярных связей.

В резиновых смесях на основе натрий-бутадиенового каучука, молекулы которого в значительной степени глобулизованы уже в процессе полимеризации, имеет место как относительно небольшая прочность в оптимуме вулканизации, так и незначительное ее понижение.

Наряду с исследованием изменения прочности на разрыв нами было изучено и изменение относительной деформации в зависимости от условий вулканизации. Полученные данные приведены на кривых 4 рис. 2, а, б, в. Можно видеть, что формы кривых относительной деформации, так же как и форма кривых по сопротивлению на разрыв, проходят через максимум. Это означает, что структурирование и деструкция цепных молекул проявляются и при изменении относительной деформации вулканизирующихся смесей. Однако эти кривые имеют свою особенность: падение относительной деформации наступает раньше, чем реверсия прочности.

Причину этого явления некоторые исследователи связывают, как известно, с повышением жесткости макромолекул каучука, что возможно до достижения оптимума вулканизации. После этого резкое падение относительной деформации, на наш взгляд, определяется, в основном, распадом цепей.

Таким образом, из экспериментальных данных настоящей работы следует, что причиной образования оптимума вулканизации является наличие

в резинах серы, которая определяет своеобразный характер химических реакций с каучуком. Мы предполагаем, что на первой стадии вулканизации каучука серой образуются как межмолекулярные, так и внутримолекулярные связи, в том числе и полисульфидные. При длительном термическом воздействии полисульфиды, как менее стойкие продукты, распадаются, вызывая молекулярную деструкцию полимерной цепи и уменьшение узлов пространственной сетки.

Выводы

1. Вулканизаты, полученные из полимеров хлоропрена, в молекулярной цепи которого содержится полимеризационная сера, обнаруживают реверсию. Вулканизаты же из полимеров хлоропрена, в молекулярной цепи которого нет серы, реверсии не обнаруживают.

2. Прочность серных вулканизаторов, изготовленных на основе трех разных типов каучуков, изменяется по времени вулканизации аналогично изменению концентрации в них полисульфидной серы.

3. Падение прочности вулканизаторов после оптимума (величина реверсии) находится в пропорциональной зависимости от степени непредельности цепи главной валентности полимера, из которого изготовлены резины, и вызывается молекулярной деструкцией полимера под действием серы.

4. Относительное удлинение вулканизаторов каучуков начинает уменьшаться несколько раньше наступления оптимума по прочности, что объясняется увеличением жесткости молекулярной цепи и деструкцией полимерной цепи.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
27 IV 1959

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Догадкин, Б. Кармин, И. Гольберг, Докл. АН СССР, **53**, 336, 1946; Коллоидн. ж., **9**, 255, 1947.
- Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин. Коллоидн. ж., **9**, 348, 1947.
- Б. А. Догадкин, В. Н. Касаточкин, Н. А. Клаузен, А. И. Смирнова, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 616, 1948.
- Б. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Сб. «Вулканизация резин», Госхимиздат, 1954, стр. 173.
- Б. Догадкин, З. Н. Тарасова, Докл. АН СССР, **85**, 1069, 1952.
- А. С. Кузьминский, В. Ф. Черткова, Докл. АН СССР, **107**, 428, 1956.
- П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **17**, 31, 1955.
- П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **19**, 430, 1957.
- А. С. Новиков, Т. В. Дорохина, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, **105**, 514, 1955.
- W. H. Carothers, Y. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Amer. Chem. Soc., **53**, 4203, 1931.
- А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 845.
- D. E. Andersen, P. Kovacic, Industr. Engng Chem., **47**, 171, 1955.

ON THE MECHANISM OF THE REVERSION PHENOMENON IN VULCANIZATES. XXI. COMMUNICATION FROM THE SERIES ON GEL STRUCTURE

V. Ya. Gavrischuk, P. I. Zubov

Summary

Based on a study of the physico-mechanical properties of unfilled chloroprene, natural rubber, butadienestyrene and sodium divinyl vulcanizates as a function of vulcanization time it has been concluded that reversion of the strength properties of these systems is associated with disruption not only of intermolecular but of intramolecular polysulfide bonds.