

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРЕЖДЕВРЕМЕННОЙ  
ВУЛКАНИЗАЦИИ (СКОРЧИНГА) РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

**II. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ (АНТИСКОРЧИНГОВ) НА КИНЕТИКУ  
ПРИСОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ К КАУЧУКУ**

***Б. А. Догадкин, А. В. Добромуслов, О. Н. Беляцкая***

С целью задержки преждевременной вулканизации в резиновую смесь вводят различные вещества, так называемые замедлители вулканизации или антискорчинги. Подбор этих веществ производится чисто эмпирическим путем, и механизм их действия не выяснен. Предполагается, что замедлители образуют с ускорителем вулканизации комплексное соединение, которое устойчиво при температурах изготовления и обработки смеси и распадается при более высоких температурах вулканизации (порядка 140°), освобождая ускоритель. Крейг считает, что замедляющее действие антискорчингов происходит вследствие того, что они способствуют деструкции молекулярных цепей каучука в начальной стадии вулканизации [1].

Как было показано в нашей работе [2], основной причиной структурных изменений, происходящих в процессе преждевременной вулканизации, является взаимодействие каучука с серой. Поэтому для выяснения действия замедлителей в процессе преждевременной вулканизации в настоящей работе изучалось влияние ряда замедлителей вулканизации на скорость реакции серы с каучуком в смесях с различными типами ускорителей.

**Влияние замедлителей вулканизации на скорость реакции каучука с серой.** Исследовали действие наиболее известных замедлителей преждевременной вулканизации — бензойной и фталевой кислот, фталевого ангидрида и N-нитрозодифениламина (НДФА). Указанные вещества вводили в количестве 1 вес. ч. в смесь состава: СКС-30 А—100,0; сера — 3,0; N,N-диэтиламинбензотиазолсульфенамид—1,2; дибензотиазидисульфид—1,2; окись цинка — 5,0; стеариновая кислота — 2,0 вес. ч. Этот состав вулканизующей группы в сажевых смесях вызывает заметный эффект подвулканизации. Смеси получали на лабораторных вальцах и испытывали на пластометре выдавливающего типа. Методики испытаний описаны ранее [2]. Влияние исследуемых замедлителей на время подвулканизации и скорость присоединения серы к каучуку показаны в табл. 1 и на рис. 1. Все смеси в течение всего времени нагревания в пластометре обладают полной растворимостью в бензоле. Лишь в момент прекращения течения смесей из пластометра растворимость их уменьшается. Все исследованные замедлители увеличивают время нахождения смеси в текучем состоянии (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние замедлителей на время подвулканизации смесей**

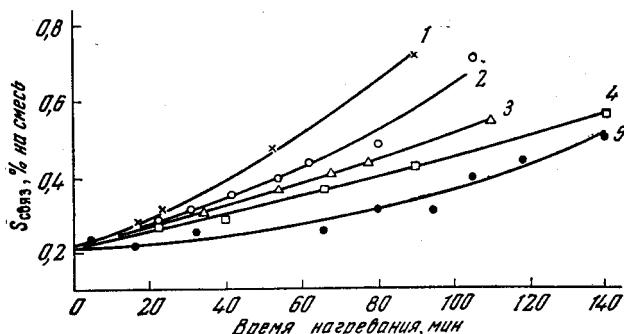
Смесь	Время подвулканизации при 120°, мин.
Контрольная	90
С бензойной кислотой	104
С фталевой кислотой	110
С фталевым ангидридом	140
С N-нитрозодифениламином	140

Состав вулканизующей группы в сажевых смесях вызывает заметный эффект подвулканизации. Смеси получали на лабораторных вальцах и испытывали на пластометре выдавливающего типа. Методики испытаний описаны ранее [2]. Влияние исследуемых замедлителей на время подвулканизации и скорость присоединения серы к каучуку показаны в табл. 1 и на рис. 1. Все смеси в течение всего времени нагревания в пластометре обладают полной растворимостью в бензоле. Лишь в момент прекращения течения смесей из пластометра растворимость их уменьшается. Все исследованные замедлители увеличивают время нахождения смеси в текучем состоянии (табл. 1).

Как видно из приведенных данных, наиболее сильными замедлителями являются фталевый ангидрид и НДФА; остальные вещества менее эффективны. Все исследованные замедлители уменьшают скорость присоединения серы к каучкуку, причем чем больше вещество увеличивает время нахождения смеси в текучем состоянии (время подвулканизации), тем больше оно замедляет скорость присоединения серы к каучкуку (рис. 1)<sup>1</sup>.

Рис. 1. Влияние замедлителей вулканизации на кинетику присоединения серы в ненаполненных смесях при 120°:

1 — контрольная смесь; 2 — смесь с бензойной кислотой; 3 — смесь с фталевой кислотой; 4 — смесь с N-нитроводифениламином; 5 — смесь с фталевым ангидридом



Введение 1 вес. ч. НДФА в наполненную смесь состава: СКС-30А—100,0; сера — 3,0; N,N-диэтиламинбензоизолсульфенамид — 1,2; дифензоизилдисульфид — 1,2; окись цинка — 5,0; канифоль — 1,0; рубракс — 3,0; стеариновая кислота — 1,0; полидиены — 5,0; сажа форсуночная — 40; сажа канальная — 15 вес. ч., также увеличивает время подвулканизации смеси от 80 мин. (для контрольной смеси) до 120 мин. и значительно замедляет скорость присоединения серы к каучкуку.

Необходимо было выяснить, зависит ли действие замедлителей от типа ускорителя вулканизации, присутствующего в смеси, и проявляется ли оно в отсутствие ускорителей. Для этой цели НДФА вводили в количестве 1 вес. ч. в чистые смеси: каучук — 100,0; сера — 3,0 вес. ч. и в смесь состава: каучук — 100,0; сера — 3,0; стеариновая кислота — 1,0; окись цинка — 1,0; неозон Д — 1,0 вес. ч.; ускоритель — в количестве, эквимолярном 2 вес. ч. N-циклогексилбензоизилсульфенамида. В качестве ускорителей использовали: N-циклогексилбензоизилсульфенамид, дифенилгуанидин, 2-меркаптобензоизол, тетраметилтиурамдисульфид, N-оксидаэтиленбензоизилсульфенамид и 2,4-динитрофениловый эфир 2-меркаптобензоизола. Опыты проводили в смесях из бутадиенстирольного каучука СКС-30 АМ-15. Технический СКС-30 АМ-15 содержит в своем составе масла, которые могут оказывать влияние на реакцию каучука с серой. Для исключения этого влияния каучук подвергали холодной экстракции смесью этилового спирта и толуола (7 : 3 по объему) в токе азота в течение 60 час. Смеси получали на микровальцах и вулканизовали в электропрессе при 120° (за исключением нескольких опытов) в течение различных периодов времени.

В отсутствие ускорителей технический СКС-30 АМ вулканизуется очень медленно; в смесях из экстрагированного каучука скорость присоединения серы гораздо больше. В обоих случаях добавление в смесь НДФА вызывает резкое замедление скорости присоединения серы к каучуку (рис. 2).

В присутствии всех ускорителей, указанных выше, введение в смесь НДФА вызывает замедление скорости присоединения серы. Кинетика присоединения серы в смесях с N-циклогексилбензоизилсульфенамидом характеризуется начальным замедленным периодом (рис. 3); в присут-

<sup>1</sup> На рис. 1 и других кинетических кривых не проходят через начало координат, так как каучук СКС-30 содержит некоторое количество связанной серы.

ствии НДФА «индукционный» период увеличивается. В присутствии ускорителей N-оксидиэтиленбензотиазилсульфенамида и 2,4-динитрофенилового эфира 2-меркаптобензотиазола при 120° присоединение серы идет очень медленно и поэтому смесь с

этими ускорителями нагревали при 130°. При указанной температуре НДФА настолько резко замедляет скорость взаимодействия серы с каучуком, что даже после 2 час. нагревания в смесях с НДФА количество связанной серы очень мало (рис. 4).

Влияние температуры на кинетику присоединения серы в присутствии замедлителей. Влияние температуры на кинетику вулканизации в присутствии НДФА изучали на смесях экстрагированного бутадиенстирольного каучука следующего состава: каучук — 100,0; сера — 3,0; дифенилгуанидин — 2,0; окись цинка — 5,0; стеариновая кислота — 1,0; НДФА — 1,0 вес. ч. Смеси нагревали в прессе при 100, 120, 140 и 160°. При всех исследованных температурах НДФА вызывает замедление скорости присоединения серы к каучуку, которое наиболее отчетливо выражено на первых стадиях вулканизации (рис. 5, а и б). После некоторого периода замедленной скорости присоединения серы к каучуку, продолжительность которого уменьшается с увеличением температуры вулканизации, скорость взаимодействия каучука с серой в смесях с НДФА увеличивается. При 100° НДФА настолько сильно замедляет скорость присоединения серы, что даже после 8 час. нагревания ускорения реакции не наблюдается (рис. 5, а). Расчет порядка реакции взаимодействия серы с каучуком показывает, что как для контрольной смеси, так и для смесей с НДФА реакция подчиняется уравнению первого порядка: зависимость логарифма концентрации свободной серы от времени нагревания имеет прямолинейный характер (рис. 6). По уравнению первого порядка были рассчитаны константы скорости реакции (табл. 2). Степень замедления скорости присоединения серы в присутствии НДФА в интервале 120—160° ≈ 2 и несколько уменьшается с повышением температуры. Сильнее всего замедляющая способность НДФА проявляется при 100° — константа скорости реакции в присутствии НДФА в 7 раз меньше, чем для контрольной смеси. Однако необходимо учитывать, что для температур 120—160° константы скорости реакции в присутствии НДФА рассчитывали для периода реакции, следующего за начальным (после перегиба кинетической кри-

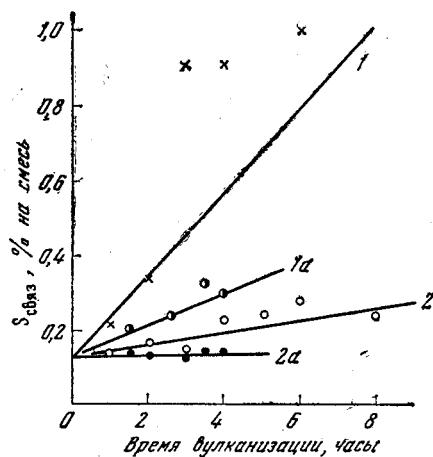


Рис. 2. Влияние НДФА на кинетику присоединения серы в смесях технического (1, 2) и экстрагированного (1a, 2a) СКС-30АМ-15 при 120°:

1, 1a — смеси каучук + сера; 2, 2a — смеси каучук + сера + НДФА

диях вулканизации (рис. 5, а и б). После некоторого периода замедленной скорости присоединения серы к каучуку, продолжительность которого уменьшается с увеличением температуры вулканизации, скорость взаимодействия каучука с серой в смесях с НДФА увеличивается. При 100° НДФА настолько сильно замедляет скорость присоединения серы, что даже после 8 час. нагревания ускорения реакции не наблюдается (рис. 5, а). Расчет порядка реакции взаимодействия серы с каучуком показывает, что как для контрольной смеси, так и для смесей с НДФА реакция подчиняется уравнению первого порядка: зависимость логарифма концентрации свободной серы от времени нагревания имеет прямолинейный характер (рис. 6). По уравнению первого порядка были рассчитаны константы скорости реакции (табл. 2). Степень замедления скорости присоединения серы в присутствии НДФА в интервале 120—160° ≈ 2 и несколько уменьшается с повышением температуры. Сильнее всего замедляющая способность НДФА проявляется при 100° — константа скорости реакции в присутствии НДФА в 7 раз меньше, чем для контрольной смеси. Однако необходимо учитывать, что для температур 120—160° константы скорости реакции в присутствии НДФА рассчитывали для периода реакции, следующего за начальным (после перегиба кинетической кри-

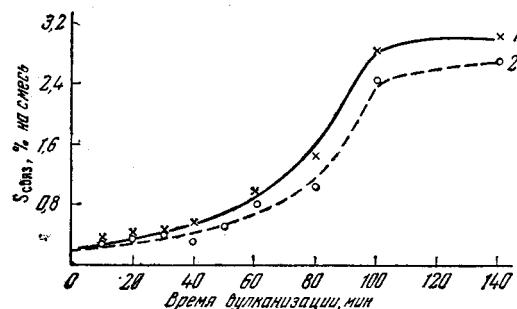


Рис. 3. Влияние НДФА на кинетику присоединения серы в смесях технического СКС-30АМ; ускоритель — N-циклогексилбензотиазилсульфенамид, температура 120°:

1 — контрольная смесь; 2 — смесь с НДФА

вой), а при 100° в смесях с НДФА скорость присоединения серы сильно замедлена и кинетическая кривая не имеет перегиба.

Образование единой пространственной структуры в смесях с НДФА наступает позже, чем в контрольных смесях при всех температурах. Так, при 100° смеси с НДФА полностью растворяются в бензole в течение 4 час. нагревания; при дальнейшем нагревании до 8 час. образцы образуют в бензole рыхлый сильно набухший гель, для которого невозможно определить максимум набухания. Контрольная смесь уже после 2 час. нагревания имеет ограниченное набухание (рис. 5, а). При 120° в контрольной смеси процесс формирования пространственной структуры через 120 мин. нагревания почти заканчивается, в то время как в присутствии НДФА смеси до 90 мин. нагревания полностью растворяются в бензole. При 140 и 160° замедление образования поперечных связей между молекулами каучука в присутствии НДФА выражено менее резко.

Влияние N-нитрозодифениламина на кинетику присоединения ускорителей к каучуку. Как уже упоминалось, замедляющий эффект антискорчингов на преждевременную вулканизацию смесей может осуществляться путем образования комплекса антискорчинг-ускоритель. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что НДФА замедляет скорость присоединения серы к каучуку в присутствии ускорителей всех типов, а также в отсутствие ускорителей вулканизации. На основании этого можно

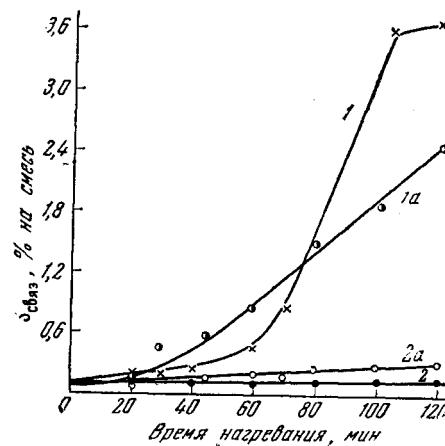


Рис. 4. Влияние НДФА на кинетику присоединения серы в смесях очищенного бутадиенстирольного каучука в присутствии ускорителей N-оксида этиленбензотиазилсульфенамида (1, 2) и 2,4-динитрофенилового эфира 2-меркаптобензотиазола (1a, 2a) при 130°:  
1, 1a — контрольные смеси; 2, 2a — смеси с НДФА

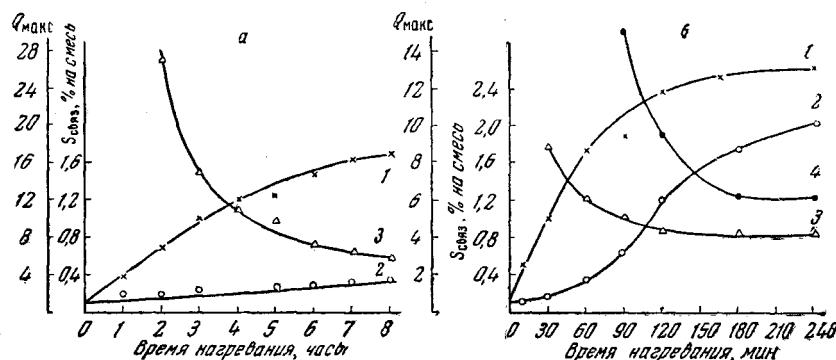


Рис. 5. Влияние НДФА на кинетику вулканизации: а — при 100°, б — при 120°:

1 — кинетика присоединения серы в контрольной смеси; 2 — кинетика присоединения серы в смеси с НДФА; 3 — изменение максимума набухания в контрольной смеси;  
4 — изменение максимума набухания в смеси с НДФА

сделать вывод о том, что НДФА замедляет реакцию непосредственного взаимодействия серы с каучуком. Для выяснения возможности связывания ускорителя антискорчингом в условиях нагревания смеси изучали

влияние НДФА на реакцию каучука с ускорителями вулканизации. В качестве ускорителей использовали N-циклогексилбензоизилсульфенамид и тетраметилтиурамдисульфид, которые вводили как самостоятельные

Таблица 2

Зависимость константы скорости реакции серы  
с каучуком от температуры

Температура, °C	$k_1 \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$k_1 / k_2$
100	0,386	0,053	7,3
120	2,3	1,05	2,2
140	10,6	5,5	1,93
160	29,2	16,3	1,8

Приложение:  $k_1$  — константа скорости реакции серы с каучуком в контрольной смеси,  $k_2$  — константа скорости реакции серы с каучуком в присутствии 1 вес. ч. НДФА.

вулканизующие агенты в смеси экстрагированного бутадиенстирольного каучука. Состав смесей приведен ниже. НДФА вводили в количестве 1 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука:

СКС-30 АМ, экстрагированный . . . . .	100	100	100
N-Циклогексилбензоизилсульфенамид	10	10	—
Дифенилгуанидин . . . . .	—	8	—
Тетраметилтиурамдисульфид . . . . .	—	—	3
Неозон D . . . . .	1	1	1
Окись цинка . . . . .	—	—	5
Стеариновая кислота . . . . .	—	—	1

Как известно, при нагревании N-циклогексилбензоизилсульфенамид и тиурам присоединяются к каучуку и вызывают его структурирование.

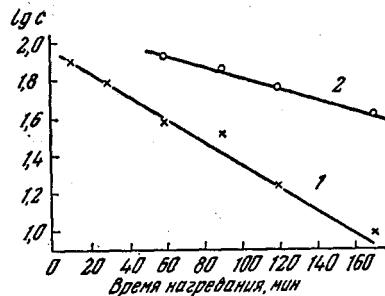


Рис. 6

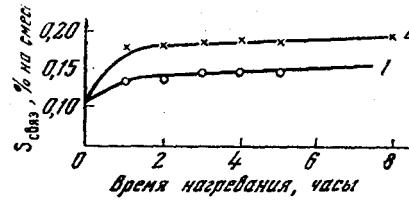


Рис. 7

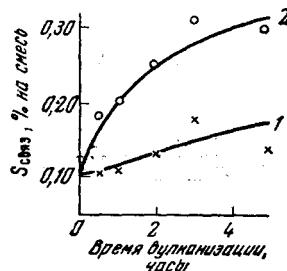


Рис. 8

Рис. 6. Зависимость логарифма концентрации свободной серы от времени нагревания при 120° (ускоритель дифенилгуанидин):  
1 — контрольная смесь; 2 — смесь с НДФА

Рис. 7. Влияние НДФА на кинетику присоединения N-циклогексилбензоизилсульфенамида к очищенному бутадиенстирольному каучуку при 120°:  
1 — контрольная смесь; 2 — смесь с НДФА

Рис. 8. Влияние фталевого ангидрида на кинетику присоединения N-циклогексилбензоизилсульфенамида к очищенному бутадиенстирольному каучуку при 120°:  
1 — контрольная смесь; 2 — смесь с фталевым ангидридом

Поэтому за кинетикой взаимодействия указанных веществ с каучуком мы следили по увеличению количества связанной с каучуком серы. Результаты свидетельствуют о том, что НДФА не только не замедляет скорость

присоединения N-циклогексилбензотиазилсульфенамида и тиурама к каучуку, а даже несколько повышает ее (рис. 7). Вид кинетических кривых присоединения элементов ускорителя, характерный для данного соединения, сохраняется в присутствии НДФА. Так, присоединение тиурама к каучуку описывается кривой с максимумом; присутствие НДФА в смеси увеличивает количество связанной с каучуком серы тиурама, но не изменяет формы кинетической кривой. Фталевый ангидрид влияет на взаимодействие ускорителя с каучуком аналогичным образом (рис. 8).

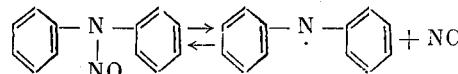
### Обсуждение результатов

В качестве замедлителей преждевременной вулканизации резиновых смесей различные исследователи предлагают вещества, относящиеся к различным классам соединений. Это — органические кислоты и их соли, ангидриды, хлоримиды и другие производные кислот, фенолы, хлорсодержащие соединения, нитроспирты, N-нитрозодифениламин и многие другие соединения. Само собой разумеется, что механизм их действия в процессе вулканизации не может быть одинаковым.

Действие всех замедлителей в основном направлено на уменьшение скорости присоединения серы к каучуку. Однако пути их влияния на скорость присоединения серы могут быть различны в зависимости от типа замедлителей и ингредиентов, находящихся в резиновой смеси. Так, органические кислоты и их соли в смесях каучуков, содержащих в качестве примесей вещества щелочного характера (например, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в случае СКБ), могут приводить к получению нейтральных продуктов и тем самым замедлять процесс вулканизации. Кроме того, эти замедлители, как показано в работе Гринберга и др. [3], могут взаимодействовать с продуктами распада ускорителей вулканизации с образованием соединений, менее активно влияющих на скорость вулканизации.

Тот факт, что N-нитрозодифениламин (НДФА) замедляет скорость присоединения серы к каучуку в присутствии всех использованных в работе ускорителей вулканизации (N-циклогексилбензотиазилсульфенамида, 2-меркаптобензотиазола, дифенилгуанидина, тетраметилтиурамдисульфида, N-оксидаэтиленбензотиазилсульфенамида и 2,4-динитрофенилового эфира 2-меркаптобензотиазола), а также в отсутствие ускорителей — (в чистой системе каучук — сера — НДФА) позволяет считать, что его замедляющий эффект связан с уменьшением скорости реакции серы непосредственно с каучуком без образования определенного промежуточного соединения ускоритель-замедлитель. Кроме того, в случае связывания ускорителя замедлителем в процессе нагревания смеси скорость присоединения ускорителя к каучуку в присутствии замедлителя в начальном периоде вулканизации также должна уменьшаться. Однако опыты показали, что НДФА не только не замедляет скорость присоединения N-циклогексилбензотиазилсульфенамида и тетраметилтиурамдисульфида к каучуку, но даже несколько увеличивает количество связанного с каучуком ускорителя вулканизации.

При нагревании выше 100° НДФА распадается по следующей схеме [4]:



Подобный механизм распада качественно был подтвержден нами нагреванием растворов каучука с НДФА при 120°. Выделяющаяся при этом окись азота NO, вероятно, и оказывает действие на реакцию каучука с серой.

Еще Хиншельвудом и Стивли [5], а затем Гольданским [6] было показано, что NO оказывает ингибирующий эффект на распад алифатических альдегидов, эфиров и некоторых углеводородов. Предположив, что

распад изучаемых веществ идет через радикалы, они объясняли это торможение реакции ингибирующим действием окиси азота на реакционные цепи. NO реагирует с радикалами, обрывая тем самым цепную часть превращения, и значительно снижает общую скорость распада. Авторы при этом указывали на радикальный характер молекулы окиси азота  $\ddot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}$ , которая обладает неспаренным электроном; взаимодействие NO с радикалами происходит с малой энергией активации.

Аналогичный эффект мы склонны приписать действию НДФА в условиях вулканизации. Некоторые исследователи рассматривают процесс вулканизации в присутствии многих ускорителей вулканизации как протекающий через стадию свободных радикалов, образующихся как при распаде ускорителей, так и при взаимодействии их с каучуком и серой. В итоге происходящих реакций могут образовываться полисульфидильные и сульфидильные радикалы [7], которые принимают активное участие в актах структурирования каучука. Тот факт, что НДФА ускоряет присоединение элементов ускорителя к каучуку, замедляя общую скорость присоединения серы, позволяет считать, что ингибирующее действие NO связано с взаимодействием его с серусодержащими радикалами.

Влияние второго радикала, образующегося при распаде НДФА (дифенилазота), на вулканизацию, по-видимому, сводится к акцептированию этим радикалом водорода из полимерной цепи с образованием дифениламина, который оказывает некоторый ускоряющий эффект на реакцию присоединения серы к каучуку. Для проверки этого предположения в резиновую смесь вместо НДФА мы вводили эквимолекулярное количество тетрафенилгидразина, который, как известно, уже при 80° легко распадается на радикалы дифенилазота. Тетрафенилгидразин действительно оказывает некоторое ускоряющее действие на реакцию присоединения серы к каучуку, однако его ускоряющее действие, по-видимому, выражено слабо и не может существенным образом повлиять на эффективность ингибирования реакции со стороны NO.

Следует обратить внимание на тот факт, что ингибирующая активность НДФА уменьшается с повышением температуры, причем в области температур от 100 до 120° наблюдается резкое изменение температурного коэффициента вулканизации в присутствии НДФА. Подобное изменение эффективности действия НДФА, по-видимому, связано с различным соотношением между концентрациями радикалов НДФА и радикалов серы и серусодержащих соединений, поскольку повышение температуры приводит к диссоциации полисульфидных соединений на активные частицы с меньшим количеством атомов серы. Замедление эффекта поперечного спшивания в смесях в присутствии НДФА, возможно, связано также не только с уменьшением скорости присоединения серы, но также с деструктирующим действием НДФА на каучук.

### Выводы

1. Замедлители вулканизации уменьшают скорость присоединения серы к каучуку.

2. N-Нитрозодифениламин (НДФА) замедляет скорость присоединения серы в присутствии всех исследованных ускорителей вулканизации: N-циклогексилбензоизопропанола, 2-меркаптобензоизопропана, тетраметилтиурамдисульфида, дифенилгидразина, N-оксидизилен-2-бензоизопропанола и 2,4-динитрофенилового эфира 2-меркаптобензоизопропана, а также в отсутствие ускорителей вулканизации.

3. Скорость присоединения элементов ускорителя (N-циклогексилбензоизопропанола и тетраметилтиурамдисульфида) в присутствии НДФА увеличивается.

4. Эффективность НДФА как замедлителя вулканизации уменьшается при повышении температуры вулканизации.

5. Рассматривается механизм ингибирующего действия НДФА с точки зрения влияния продуктов его распада (окиси азота и радикала дифенилазота) на элементарные процессы вулканизации.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
16 XII 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Craig, Rubber Chem. and Technol., 30, 1291, 1957.
2. Б. А. Догадкин, А. В. Добромыслова, О. Н. Беляцкая, Высокомолек. соед., 3, 497, 1961.
3. А. Е. Гринберг и др., Каучук и резина, 1959, № 1, 22.
4. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Госхимиздат, 1948.
5. L. A. K. Staveley, C. N. Hinselwood, Trans. Faraday Soc., 35, 845, 1939.
6. В. И. Гольданский, Успехи химии, 15, 15, 63, 1946.
7. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, Коллоидн. ж., 20, 280, 1958.

#### INVESTIGATION OF SCORCHING OF RUBBER MIXES. II. EFFECT OF ANTISCORCHERS ON THE KINETICS OF ADDITION OF SULFUR TO RUBBER

B. A. Dogadkin, A. V. Dobromyslova, O. N. Belyatskaya

#### S u m m a r y

The action of all vulcanization inhibitors is primarily directed towards decrease in the rate of combining of sulfur with rubber. However, the mechanism of their action is different, depending upon the inhibitor species and the ingredients of the mix. The inhibiting action of N-nitrosodiphenylamine on the combining of sulfur with rubber is due chiefly to the reaction of nitrous oxide, formed during decomposition of N-nitrosodiphenylamine, with sulfur-containing radicals formed in the process of vulcanization of the mix.