

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

**I. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕНАПЛНЕННЫХ И НАПЛНЕННЫХ
СМЕСЕЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

***Б. А. Догадкин, А. В. Добромыслова, О. Н. Беляцкая,
Т. А. Гюль-Назарова***

Преждевременная вулканизация (подгорание, подвулканизация, скорчинг) резиновых смесей наблюдается при предварительной обработке сырых смесей на вальцах, шприц-машинах и другом производственном оборудовании и выражается в уменьшении пластичности смесей, понижении их растворимости. Предполагаемые причины этих структурных изменений могут заключаться: а) в протекании обычных реакций вулканизации с характерным для процесса вулканизации структурированием каучука, б) во взаимодействии каучука с наполнителем с образованием необратимых структур вследствие возникновения каучук-сажевого геля («связанного каучука»).

В пользу первого предположения свидетельствует то, что в процессе подвулканизации идет присоединение серы к каучуку, скорость подвулканизации повышается с увеличением количества серы в смеси и активности ускорителя; температурный коэффициент подвулканизации, так же как и вулканизации, равен 2 [1—4].

Образование каучук-сажевого геля при обработке смесей на вальцах Уотсон и др. [12] объясняют химическим взаимодействием свободных полимерных радикалов, образующихся при механическом разрыве молекулярных цепей каучука, с активными местами на поверхности сажевых частиц. Влияние саж на процесс преждевременной вулканизации обычно связывают с наличием на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп [6—10]. Однако имеющиеся данные не достаточны для объяснения роли саж в процессе преждевременной вулканизации и часто противоречат друг другу.

Мы считаем также, что уменьшение пластичности (подвулканизация) в наполненных смесях может произойти вследствие возникновения и развития обратимых тиксотропных структур из частиц наполнителя. Наличие таких структур в наполненных смесях установлено в работах Догадкина с сотрудниками [13].

Задачей данной работы является выяснение основных причин структурных изменений, происходящих в процессе преждевременной вулканизации резиновых смесей, и изучение влияния различных факторов на этот процесс.

Методика работы

Так как преждевременная вулканизация выражается в понижении пластичности смеси, в работе изучалось изменение текучести различных смесей при нагревании. Для этого применяли пластометр выдавливающего типа конструкции НИИШП. Испытания производили при 120°,

так как эта температура может достигаться в процессе предварительной обработки смесей в производственных условиях. При испытании смесь предварительно выдерживают в пластометре 7 мин. и затем продавливают через капилляр при постоянной нагрузке; через каждые 2 мин. образец смеси снимают и взвешивают. За «точку или момент подвулканизации» условно принимают момент прекращения течения смеси из капилляра под заданной нагрузкой. «Время подвулканизации» определяется как время от начала испытания до полного прекращения течения смеси из капилляра при принятых условиях. Предварительные испытания показали, что результаты определения времени подвулканизации на выдавливающем пластометре хорошо согласуются с результатами испытания на ротационном вискозиметре ВР-1 (типа Муни).

Кроме наблюдения за изменением пластических свойств смесей, исследовали кинетику присоединения серы к каучуку и изменение растворимости смеси по мере нагревания в пластометре. Растворимость смеси определяли путем вымывания образцов бензолом при комнатной температуре.

Структурные изменения при нагревании ненаполненных смесей. Наблюдали изменение текучести, процесс присоединения серы и изменение растворимости ненаполненной смеси следующего состава: СКС-30А—100,0; сера — 3,0; N,N-диэтилбензоизиазилсульфенамид — 1,2; дибензоизиазилдисульфид — 1,2; окись цинка — 5,0; стеариновая кислота — 2,0 вес. ч.

Как видно из рис. 1, по мере нагревания при 120° в пластометре текучесть смеси вначале несколько увеличивается, а затем, пройдя через максимум, постепенно уменьшается до полного прекращения течения из капилляра. В процессе нагревания смеси идет постепенное присоединение к каучуку серы (рис. 1). Кинетические кривые присоединения серы не проходят через начало координат вследствие наличия некоторого количества связанный серы ($\sim 0,2\%$) в каучуке СКС-30А.

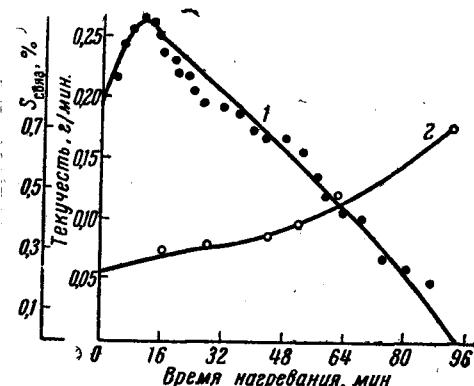
Предельное количество присоединившейся серы в результате нагревания смеси в пластометре в момент прекращения течения смеси составляет $\sim 0,5\%$ на каучук.

Образцы смеси, взятые после нагревания в пластометре, за все время нагревания полностью растворяются в бензоле; лишь в момент прекращения течения растворимость смеси падает, что, очевидно, связано с образованием единой сетчатой структуры каучука вследствие вулканизующего действия серы.

Рис. 1. Изменение текучести (1) и количества связанный серы (2) при нагревании при 120° в пластометре ненаполненной смеси БСК

Увеличение скорости течения на начальной стадии нагревания смеси, по-видимому, связано с окислительной деструкцией молекулярных цепей на этой стадии нагревания каучука. Этот процесс активируется, как известно, действием сульфенамидных ускорителей.

Уменьшение скорости течения смеси при дальнейшем нагревании происходит за счет присоединения серы и образования поперечных связей между молекулами каучука. Прекращение течения смеси, очевидно, наступает в момент присоединения к каучуку такого количества серы, которого достаточно для образования единой сетчатой структуры полимера.



Структурные изменения при нагревании наполненных смесей. Нагревание в пластометре ряда наполненных смесей различного состава (рис. 2,3) показало, что для всех смесей в процессе преждевременной вулканизации наблюдается постепенное присоединение серы к каучуку. Текучесть смесей, содержащих форсуночную с канальной сажей, а также смесей, содержащих печную сажу типа HAF, по мере нагревания монотонно уменьшается; текучесть смеси, содержащей печную (крупнодисперсную) сажу, на начальной стадии нагревания (10—12 мин.) увеличивается, а затем при дальнейшем нагревании постепенно падает. Растворимость смесей в процессе нагревания почти не меняется, но резко падает в конце испытания, в момент потери текучести.

Влияние сажи на структурные изменения смесей бутадиенстирольного каучука при нагревании.

Для изучения влияния типа сажи в процессе преждевременной вулканизации последние выбирали таким образом, чтобы получить наибольший интервал значений pH и дисперсности саж. Кроме промышленных видов, были испытаны сажи, подвергавшиеся специальной термической обработке с целью изменения pH сажи. Для этого печную сажу окисляли на воздухе при 500° и понижали таким образом значение pH. Для удаления хемисорбированного кислорода с поверхности канальной сажи с целью увеличения значения pH сажу прогревали при 900° в токе азота. Заметных изменений в размере частиц и в первичной структуре сажи при этом не происходит [11]. В табл. 1 представлена характеристика применявшихся саж.

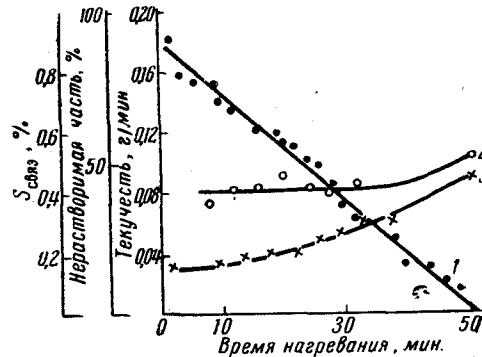


Рис. 2. Изменение текучести (1), растворимости (2) и количества связанной серы (3) при нагревании при 120° в пластометре смеси состава:

СКС-30А — 100,0; сера — 3,0; сульфенамид БТ — 1,2; алтакс — 1,2; окись цинка — 5,0; канифоль — 1,0; рубракс — 3,0; стеариновая кислота — 1,0; полидиены — 5,0; сажа форсуночная — 40,0; сажа канальная — 15,0 вес. ч.

Таблица 1
Характеристика саж

Вид сажи	Значение pH водно-спиртовой суспензии сажи	Удельная поверхность, м ² /г	Время подвулканизации, мин.
Канальная	3,2—3,3	90	94
Канальная восстановленная	8,4—8,6	—	62
Печная	8,0—8,2	30	62
Печная окисленная	6,2—6,4	—	98
Форсуночная	7,4—7,6	25	70
Термическая	7,4—7,6	15	76

Сажи вводили в одинаковых объемных количествах в смесь следующего состава: СКС-30А — 100,0; сера — 3,0; N,N-диэтилбензотиазилсульфенамид — 1,2; дibenзотиазилдисульфид — 1,2; окись цинка — 5,0; канифоль — 1,0, рубракс — 1,0, стеариновая кислота — 1,0, полидиены — 5,0, сажа — 40,0 вес. ч.

Результаты исследования влияния сажи на структурные изменения смесей в процессе преждевременной вулканизации приведены на рис. 4—6 и в табл. 1.

а) Влияние pH супензии сажи на кинетику присоединения серы к каучуку. Как видно из рис. 4, с увеличением значения pH сажи скорость присоединения серы к каучуку повышается. Увеличение скорости присоединения серы сопровождается аналогичным изменением текучести смеси, другими словами, уменьшением времени до наступления подвулканизации. Так, для канальной сажи увеличение

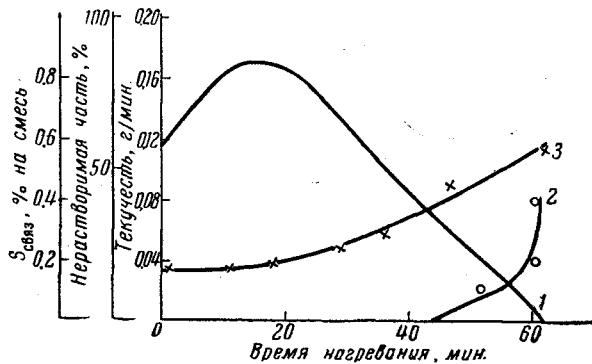


Рис. 3. Изменение текучести (1), растворимости (2) и количества связанной серы (3) при нагревании при 120° в пластометре смеси состава:

СКС-30А — 100,0; сера — 3,0; сульфенамид БТ — 1,2; альтако — 1,2; окись цинка — 5,0; олеиновая кислота — 1,0; полидиены — 5,0; канифоль — 1,0; рубракс — 3,0; сажа печная — 40,0 вес. ч.

значения pH от 3,2 до 8,4 приводит к уменьшению условного времени наступления подвулканизации смеси от 94 до 62 мин. Уменьшение значения pH печной сажи от 8,3 до 6,2 удлиняет время нахождения смеси в текучем состоянии от 62 до 98 мин. (см. табл. 1).

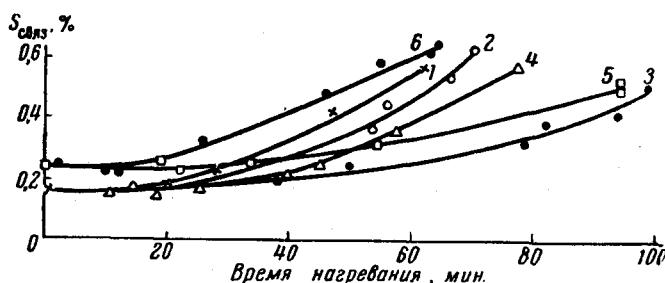


Рис. 4. Кинетика присоединения серы в смесях БСК:

1 — с печной сажей (pH=8); 2 — форсуночной (pH=7,4); 3 — печной окисленной (pH=6,2); 4 — термической (pH=7,4); 5 — канальной (pH=3,2); 6 — канальной восстановленной (pH=8,4) сажами

Исходный технический каучук СКС-30А содержит примерно 0,2% связанной серы. Поэтому кинетические кривые не проходят через начало координат, а отсекают некоторый отрезок на оси ординат (рис. 4). Сырые смеси с печной, термической и форсуночной сажами содержат одинаковые количества связанной серы, около 0,15% на смесь. Сырые смеси с канальной сажей имеют более высокое содержание связанной серы (0,24% на смесь), что, по-видимому, связано с частичным присоединением серы к канальной саже или к каучуку в процессе смешения на вальцах.

Предельное количество присоединившейся серы (в момент прекра-

щения течения смеси из капилляра) для смесей с термической, печной и форсуночной сажами составляет 0,4—0,5% на смесь; в смесях с канальной сажей подвулканизация наступает при меньшем содержании присоединившейся серы в смеси — 0,25—0,30% на смесь.

б) Влияние типа саж на образование каучук-сажевого геля («связанного каучука»). Текучесть всех вулканизуемых смесей, содержащих все ингредиенты, в начале нагревания несколько возрастает, затем постепенно уменьшается до полного прекращения течения смеси из капилляра пластометра. Все смеси, кроме смесей с канальной (исходной и восстановленной) сажей, полностью растворяются в бензоле; за все время нагревания растворимость смесей практически не меняется, но она резко падает в последние минуты нагревания в момент прекращения течения смесей, т. е. наступления момента подвулканизации. Смеси с канальной сажей еще до нагревания содержат нерастворимую часть — каучук-сажевый гель; количество связанного каучука несколько возрастает в начале нагревания и в дальнейшем, до наступления момента подвулканизации, почти не изменяется; лишь в момент прекращения течения смесей количество связанного каучука заметно увеличивается (рис. 5).

Нагревание канальной сажи в токе азота, вызывающее уменьшение количества кислородсодержащих групп на поверхности, не оказывает значительного влияния на образование связанного каучука (см. рис. 5).

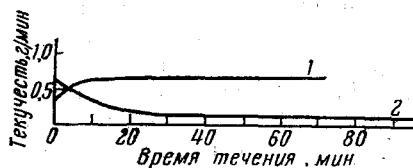


Рис. 6. Изменение текучести смесей каучука с печной сажей (1) и каучука с канальной сажей (2) при нагревании в пластометре при 120°

золе; ни в процессе обработки на вальцах, ни при нагревании при 120° не происходит образования заметного количества связанного каучука. Текучесть каучука с печной сажей в процессе нагревания вначале несколько повышается, а затем сохраняется на постоянном уровне за все время нагревания (до 70 мин.). При вальцевании смеси каучука с канальной сажей наблюдается образование 42% связанного каучука; количество связанного каучука несколько повышается (до 45%) в начале нагревания и в процессе дальнейшего нагревания изменяется мало. Текучесть смеси каучука с канальной сажей в начальном периоде нагревания (в течение первых 30 мин.) заметно уменьшается (см. рис. 6), но при дальнейшем нагревании в течение 3 час. меняется мало; прекращения течения смеси (т. е. образования единой пространственной сетки в смеси каучука с канальной сажей без серы и других ингредиентов) не наблюдается.

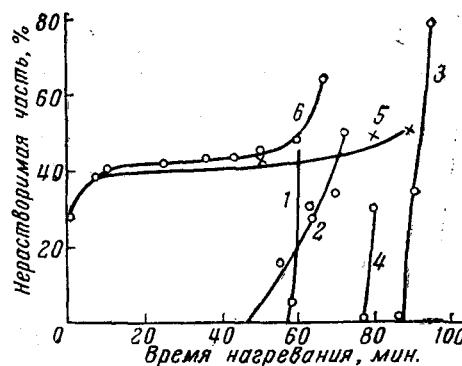


Рис. 5. Изменение растворимости смесей при нагревании в пластометре при 120°

Обозначения те же, что на рис. 4

Для выяснения возможности структурирования в процессе преждевременной вулканизации в результате взаимодействия сажи и каучука определяли способность саж образовывать каучук-сажевый гель на вальцах и при нагревании смеси. Для этого в каучук СКС-30А на вальцах вводили 40 вес. ч. (на 100 вес. ч. каучука) печной (крупнодисперсной) или канальной сажи. Смесь с печной сажей полностью растворяется в бензole; ни при нагревании при 120° не происходит образования заметного количества связанного каучука.

Текучесть каучука с печной сажей в процессе нагревания вначале несколько повышается, а затем сохраняется на постоянном уровне за все время нагревания (до 70 мин.). При вальцевании смеси каучука с канальной сажей наблюдается образование 42% связанного каучука; количество связанного каучука несколько повышается (до 45%) в начале нагревания и в процессе дальнейшего нагревания изменяется мало. Текучесть смеси каучука с канальной сажей в начальном периоде нагревания (в течение первых 30 мин.) заметно уменьшается (см. рис. 6), но при дальнейшем нагревании в течение 3 час. меняется мало; прекращение течения смеси (т. е. образования единой пространственной сетки в смеси каучука с канальной сажей без серы и других ингредиентов) не наблюдается.

Влияние сажи на структурные изменения в смесях натурального каучука¹. Для выяснения влияния сажи в смесях НК и более детального изучения влияния образования каучук-сажевого геля на процесс преждевременной вулканизации мы исследовали промышленные тонкодисперсную печную сажу типа НАФ кислого (1) и щелочного (2) характера и канальную сажу, а также печную сажу кислого характера и канальную сажу, обработанные в токе водорода при температуре 730° с целью изменения рН (табл. 2). Полученные результаты показывают, что приведенные выше закономерности, установленные в смесях с бутадиен-стирольным каучуком, соблюдаются и для смесей НК с указанными сажами. Нагревание саж в токе водорода, не вызывая существенных изменений в их структуре, ведет к увеличению значения рН сажи и увеличению скорости преждевременной вулканизации (см. табл. 2), а также присоединения серы к каучуку.

Таблица 2
Характеристика саж

Вид сажи	pH	Удельная поверхность по азоту, м ² /г	Масляное число, мл/г	Время подвулканизации, мин.
Канальная исходная	4,0	162,7	0,78	74
Канальная восстановленная	7,7	159,7	—	34
Печная типа НАФ (исходная) (1)	4,4	151,4	1,25	60
Типа НАФ (восстановленная)	8,0	157,7	—	48
Типа НАФ щелочная (исходная) (2)	8,0	62,9	1,1	44

В присутствии тонкодисперсных саж (печная типа НАФ и канальная при вальцевании наблюдается образование связанного каучука, термическая обработка саж в токе водорода не влияет на количество связанного каучука. В процессе нагревания в пластометре количество связанного каучука практически не меняется. Двойные смеси натурального каучука с указанными выше сажами ведут себя аналогично смесям БСК с канальной сажей, т. е. в начальном периоде нагревания наблюдается заметное падение текучести; последнее при дальнейшем нагревании изменяется мало. Предельное количество связанной серы в момент наступления подвулканизации в смесях с сажами, способствующими образованию каучукового геля (канальная и тонкодисперсная печная сажа), значительно меньше, чем в ненаполненных смесях.

Обсуждение результатов

Сопоставление всех изложенных выше наблюдений позволяет сделать вывод, что структурные изменения в процессе преждевременной вулканизации резиновых смесей вызываются, главным образом, взаимодействием каучука с серой и другими компонентами вулканизующей системы с образованием поперечных связей между цепными молекулами каучука, что и обусловливает понижение пластических свойств смеси. Все факторы, которые влияют на кинетику присоединения серы (и других вулканизующих агентов) в условиях преждевременной вулканизации (скорчинга), влияют также и на кинетику структурообразования в процессе преждевременной вулканизации.

¹ В экспериментальной работе принимала участие В. А. Жукова.

Так, введение в смесь саж с высоким значением pH способствует увеличению скорости присоединения серы к каучуку и тем самым увеличивает склонность смеси к преждевременной вулканизации. При снижении значения pH сажи, введенной в смесь, скорость присоединения серы к каучуку уменьшается, что приводит, соответственно, к снижению скорости структурных изменений в процессе преждевременной вулканизации. Увеличение скорости присоединения серы к каучуку с повышением значения pH сажи связано, по-видимому, с одной стороны, с повышением каталитической активности сажевой поверхности в реакциях каучука с серой, в результате уменьшения содержания на поверхности сажи функциональных кислородсодержащих групп; с другой стороны, уменьшение на поверхности саж содержания карбоксильных групп уменьшает их ингибирующий эффект на процессы структурирования, вызываемые вулканизирующими агентами. Этот ингибирующий эффект кислотных групп на процесс вулканизации неоднократно отмечался в литературе.

В случае смесей, содержащих сажи с высокой удельной поверхностью, существенное влияние в процессе преждевременной вулканизации оказывает также образование каучук-сажевого геля. Образование нерастворимого каучук-сажевого геля происходит в основном при обработке смеси на вальцах. Механизм этого явления разобран в ряде опубликованных ранее работ [12, 14]. Наши данные показывают, что нагревание при 120° смесей, содержащих каучук-сажевый гель, образовавшийся при вальцевании, не приводит к заметному увеличению количества каучук-сажевого геля. Однако, как нетрудно понять, для прекращения течения таких смесей в результате нагревания требуется меньшее количество присоединившейся серы. Как уже отмечалось выше, ненаполненные смеси и смеси, содержащие сажи, не вызывающие эффекта образования при смешении каучук-сажевого геля, теряют свою текучесть в момент присоединения 0,4—0,5% серы. Наполненные смеси, содержащие сажи, образующие при вальцевании каучук-сажевый гель, теряют свою текучесть в момент присоединения 0,25—0,30% серы. Это значит, что в образовании пространственной структуры, лишенной текучести в указанных условиях, принимают участие не только серные связи, но и связи, возникающие между каучуком и наполнителем.

Полученные нами данные не позволяют характеризовать роль образования и развития обратимых тиксотропных структур в процессе скорчинга. Однако несомненно, что эти структуры имеют значение в изменении свойств смеси в процессе преждевременной вулканизации. Выяснение этого вопроса будет предметом дальнейших исследований. Поскольку приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при преждевременной вулканизации в структурных изменениях резиновых смесей превалирующее значение имеют нормальные вулканические процессы, то очевидно, что борьба с явлением скорчинга должна быть в основном направлена на ингибирование этих процессов.

Выводы

1. В процессе преждевременной вулканизации резиновых смесей происходит присоединение серы к каучуку. Текучесть ненаполненных смесей, нагреваемых при 120°, прекращается в момент присоединения ~ 0,5% серы на смесь.
2. В саженаполненных смесях при увеличении pH сажи, введенной в смесь, скорость присоединения серы к каучуку увеличивается, время нахождения смеси в текучем состоянии уменьшается.
3. При обработке смеси на вальцах в присутствии тонкодисперсных саж образуется каучук-сажевый гель, количество которого в процессе нагревания смеси в пластометре при 120° практически не меняется; лишь в момент прекращения течения смеси растворимость ее заметно уменьшается.

4. В наполненных смесях, в которых в процессе обработки на вальцах образуется каучук-сажевый гель, предельное количество связанной серы, присоединившееся к моменту прекращения течения смеси, меньше, чем в смесях, в которых каучук-сажевый гель не образуется.

5. Изменение количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности сажи не оказывает существенного влияния на количество каучук-сажевого геля, но существенно изменяет скорость присоединения серы к каучуку и склонность смеси к преждевременной вулканизации.

6. Таким образом, явление преждевременной вулканизации обусловливается, главным образом, взаимодействием каучука с серой и другими вулканизирующими агентами. В смесях с тонкодисперсными сажами существенное значение имеет также образование каучук-сажевого геля при обработке смеси на вальцах.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
НИИ шинной промышленности

Поступила в редакцию
10 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Gerke, Rub. Chem. Technol., 13, 255, 1940.
2. D. Chalmer, India Rub. World, 121, 54, 1949.
3. B. S. Garvey, Jr. D. Yochum, C. A. Morschauer, Rub. Age, N.-Y., 73, 361, 1953.
4. L. E. Cheyne, Rub. Chem. Technol., 17, 412, 1944.
5. M. L. Studebaker, L. G. Nabors, Rub. Age, 80, 5, 837, 1957.
6. W. W. Morgan, Trans. Inst. Rub. Ind., 25, 13, 1949.
7. H. A. Braendlein и др., India Rub. World, 119, 57, 74, 1948.
8. M. R. Cines, Rub. Age, 69, 183, 1951.
9. W. D. Schaeffer, W. R. Smith, Industr. and Engng. Chem., 47, 6, 1286, 1955.
10. W. H. Heinlein, Rub. Age, 65, 431, 1949.
11. R. W. Zapp, A. M. Gessler, Rub. Age, 74, 243, 1953.
12. W. H. Watson, Industr. and Engng. Chem., 47, 1281, 1955.
13. Б. А. Догадкин и др., Коллоидн. ж., 8, 31, 1946; 14, 250, 1952.
14. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Каучук и резина, 1939, № 12, 12.

INVESTIGATION OF PREMATURE VULCANIZATION (SCORCHING) OF RUBBER MIXES. I. STRUCTURAL CHANGES OF UNFILLED AND FILLED RUBBER MIXES ON HEATING

*B. A. Dogadkin, A. V. Dobromyslova, O. N. Beljatskaya,
T. A. Güл-Nazarova*

Summary

Structural changes in the process of the scorching of rubber mixes are due to interaction between rubber and sulfur, as well as other components of the vulcanizing system, with the formation of crosslinks between the rubber molecules, causing a fall in plasticity of the mix. Scorching is considerably increased in the presence of high specific surface — area blacks. This is due to the formation of a rubber-black gel during mastication. Increase in pH of the blacks increases their structuration effect owing to acceleration of the addition of sulfur to rubber.