

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА

Б. А. Догадкин, Н. Н. Павлов¹

Исследование структурных изменений, протекающих в процессе серной вулканизации каучука в присутствии ускорителей вулканизации или без них, представляет интерес с точки зрения выяснения механизма вулканизации и роли ускорителей в этом процессе. Структура полученных вулканизатов, а также ее последующие превращения (за оптимумом) в существенной степени зависят от типа присутствующего ускорителя. Как известно, в настоящее время механизм серной вулканизации истолковывается различными исследователями по-разному [1—7].

Широкое развитие спектральных методов исследования строения органических низкомолекулярных соединений, а также успешное применение этих методов к изучению полимерных соединений [8, 9] позволяет думать, что при исследовании структурных изменений, происходящих при вулканизации каучука в тех или иных условиях, они окажутся также весьма полезными и перспективными.

В данной работе исследовалась вулканизация синтетического *cis*-полиизопренового каучука (СКИ) в ненаполненных смесях, содержащих серу и органические основания в качестве ускорителей (дифенилгуанидин — ДФГ и моноэтаноламин — МЭА).

Состав исследованных смесей приведен в табл. 1.

Таблица 1
Состав исследованных смесей

Состав смеси	Номера смеси									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Каучук	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сера	5	5	2	2	10	10	5	5	2	2
ДФГ	2,5	—	2,5	—	2,5	—	0,5	—	—	—
МЭА	—	2,5	—	2,5	—	2,5	—	0,5	—	—

Каучук предварительно экстрагировали горячим ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6 час. с целью удаления стеариновой кислоты и неозона Д, которые вводят в каучук в процессе его производства. До экстракции каучук пропускали на микророльцах до тонкой шкуруки с целью облегчения процесса экстракции. Экстрагированный каучук растворяли в бензоле и заправляли неозоном Д (1% на каучук). Полученный раствор центрифугировали при шести тысячах оборотов в минуту и подвергали двухкратному осаждению абсолютным метанолом. Последний добавляли в количестве 60% от объема раствора каучука. Осажденный полимер сушили в вакууме и растворяли в бензоле без доступа воздуха. Концентрация раствора каучука составляла 4%. Вулканизацию проводили при 140° в электропрессе при гидравлическом давлении 100 atm, в ампулах в атмосфере аргона и на воздухе без давления, а также в растворе в атмосфере инертного газа — аргона². Серу и ДФГ перекристаллизовывали

¹ В экспериментальной работе принимала участие Ф. А. Румянцева.

² В качестве растворителя применяли очищенный от непредельных толуол.

из соответствующих растворителей, а МЭА перегоняли в вакууме перед употреблением. Смеси готовили следующим образом. Экстрагированный каучук растворяли в бензоле в атмосфере аргона и к полученному раствору добавляли раствор серы и ускорителя в бензоле (полученный в условиях, исключающих доступ воздуха) в количестве, необходимом для получения смесей состава, указанного в табл. 1.

Из полученных смешанных растворов путем испарения на целлофане (для вулканизации в прессе) или на пластинах из бромистого калия или кварца (при вулканизации в ампулах) получали пленки соответственной толщины. Толщину пленок, вулканизированных в прессе, определяли с помощью длинометра ИЗВ-1 и она колебалась в пределах от 40 до 50 μ . Толщину пленок, полученных на бромистом калии или кварце, определяли весовым методом, исходя из следующего соотношения

$$\Delta p = \frac{\pi D^2}{4} \cdot d\delta,$$

где $\Delta p = P_2 - P_1$ (P_2 и P_1 — соответственно вес пластиинки бромистого калия или кварца с пленкой и чистой), D — диаметр пластиинки (3,15 см); d — удельный вес пленки, принимаемый 0,92—0,93 $\text{г}/\text{см}^3$; δ — толщина пленки в см .

Полученные таким образом значения толщин колебались от 3 до 70 μ в зависимости от области спектра, в которой проводилось исследование. При вулканизации в растворе пленки отливали на пластинах из бромистого калия или кварца после соответствующего прогрева. О структурных изменениях при вулканизации в описанных условиях судили по изменению в спектрах поглощения вулканизатов в ИК- и УФ-областях спектра¹. Спектр в ИК-области получен при помощи однолучевого спектрометра ИКС-12, в УФ-области — при помощи спектрофотометра СФД-1.

Как установлено, в процессе вулканизации в растворе, в пленках и в прессе существенных изменений в ИК-спектрах поглощения вулканизатов не наблюдается, что было констатировано и другими исследователями [10]. Интенсивность полосы при 840 см^{-1} с течением вулканизации уменьшается, что свидетельствует об уменьшении двойных связей типа



$\begin{array}{c} | \\ \text{—} \text{C}=\text{CH} \text{—} \end{array}$. Изменение интенсивности указанной полосы зависит от типа вводимого в смесь ускорителя.

Полученные данные об изменении непредельности для трех исследованных смесей, вулканизированных в прессе, приведены в табл. 2.

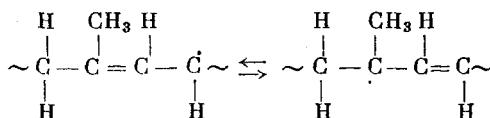
Таблица 2
Изменение непредельности в процессе вулканизации

Шифр смеси	$\lg I_0/I$	$\delta \cdot 10^4, \text{ см}$	$\frac{\lg I_0/I}{\delta}$	Непре- дельность	Падение непредель- ности
Исходный каучук	1,055	48	222	100	—
№ 1	0,81	40	202	91	9
№ 2	0,82	43	190	85,6	14,4
№ 10	0,986	46	214	96,5	3,5

Более сильные изменения в непредельности обнаружены к шести часам прогрева при вулканизации в растворе в атмосфере аргона: 23,5% (смесь № 10), 68,7% (смесь № 2), 52,5% (смесь № 1). Отмеченное влияние ускорителей полностью сохраняется и в данном случае. Большое падение непредельности при вулканизации в растворе, возможно, связано с протеканием процесса циклизации каучука. Однако этот вывод требует дополнительной экспериментальной проверки. В спектре вулканизованного каучука обнаруживается появление поглощения при 960 см^{-1} (рис. 1). Указанная полоса, очевидно, может быть отнесена за счет деформационных колебаний транс-водородов, при которых последние выходят из плоскости двойной связи [11]. Впервые указанная полоса была обнаружена в спектре вулканизованного каучука Шеппардом и Сазерландом [12], кото-

¹ Для исследования в УФ-области спектра образцы вулканизатов предварительно экстрагировали горячим ацетоном в течение 60 час. для удаления несвязанной серы.

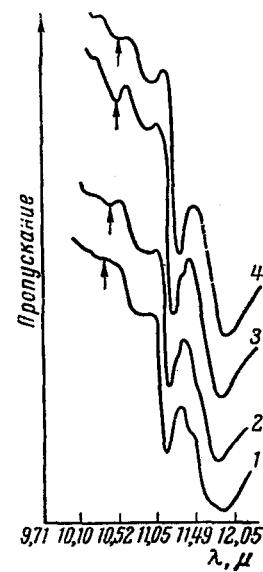
рые не обнаружили ее в спектре невулканизированного натурального каучука. Появление указанной полосы было отмечено в спектре вулканизированного каучука и другими авторами [10]. Образование транс-водородов в полимерной цепи можно предполагать только при условии взаимодействия радикала R' ускорителя или серы с α -метиленовым атомом углерода. В результате этого происходит отщепление водорода с образованием RH и полимерного радикала $CH_2 - C(CH_3) = CH - CH'$. Последний может изомеризоваться в следующую структуру:



Появление указанной полосы, по-видимому, в первую очередь должно быть связано с природой взаимодействующего с углеводородом каучука радикала. Действительно, ранее [10] было пока-

Рис. 1. ИК-спектр невулканизированного и вулканизированного каучука:

1 — невулканизированный каучук; 2 — вулканизированный каучук с серой 60 мин.; 3 — вулканизированный каучук с серой и ДФГ 60 мин.; 4 — вулканизированный каучук с серой и МЭА 60 мин.



зано, что интенсивность этой полосы в существенной степени зависит от состава вулканизующей группы, вводимой в смесь. Однако наблюдаемые нами изменения в интенсивности поглощения при $10,4 \mu$ в зависимости от состава вулканизующей группы не могут быть интерпретированы количественно в связи с незначительной интенсивностью полосы. Появление поглощения при этой частоте служит только указанием на возможность перемещения двойной связи.

Изучение структуры серных связей по данным в ИК-области не представляется возможным. Указанный факт связан с тем, что интенсивность деформационных колебаний быстро снижается с увеличением массы атома. По этой причине деформационные колебания связи $C - S$ и $-S - S -$ не могут быть обнаружены в ИК-области. В этой области частоты деформационных колебаний указанных связей попадают в участки спектра, где их трудно наблюдать с помощью спектрометров обычного типа.

Исходя из этих соображений, нами была сделана попытка применить для этой цели изменения в спектрах поглощения в УФ-области ($220 - 400 \mu\text{м}$). Переход в область более коротких длии волн позволяет получить определенные данные, касающиеся степени сульфидности связей различных полисульфидов [9, 13]. На рис. 2, а, б, в приведены спектры поглощения вулканизатов, полученные в УФ-области, которые позволяют сделать вывод о перегруппировке серных связей в процессе вулканизации. Отсутствие четких максимумов поглощения на некоторых кривых (рис. 2, а), по-видимому, связано со сложной природой поглощения в данной области спектра.

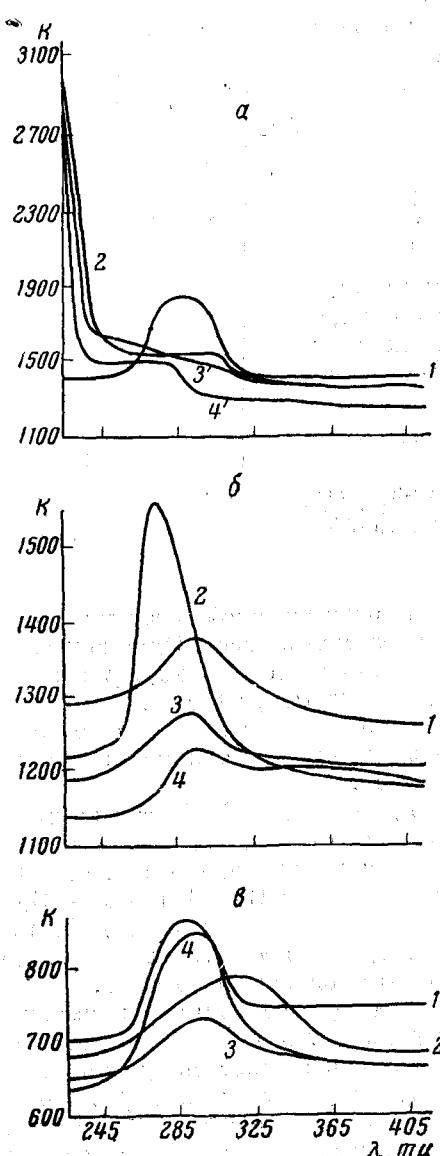
Исходя из сопоставления литературных данных, касающихся исследования низкомолекулярных линейных полисульфидов типа $R - S_x - R$, где $x = 1, 2, 3$ и более, а R — алкильный или алкенильный радикал, можно сделать вывод о том, что с уменьшением содержания атомов серы максимумы поглощения смещаются в сторону более коротких длин волн. Отмеченное в наших опытах смещение максимумов поглощения в сторону более коротких длин волн с увеличением длительности вулканизации,

очевидно, может быть отнесено также за счет уменьшения содержания атомов серы первоначально образовавшихся связей (рис. 2, а, б, в). Параллельное исследование аналогичных смесей методом терморелаксации приводит к такому же выводу. Константа скорости релаксации напряжений с увеличением длительности вулканизации уменьшается, что свидетельствует

об уменьшении степени сульфидности связей. Подобные же результаты были получены при восстановлении вулканизатов литийалюминийгидридом. Отсутствие четко выраженного «пика» на кривой поглощения на ранних стадиях вулканизации, видимо, связано с наличием в системе большого количества связей различной степени сульфидности, однако преобладающим типом являются полисульфидные связи.

Авторы приносят благодарность И. А. Клаузен за обсуждение результатов работы.

Выводы



1. При вулканизации происходят существенные структурные изменения, связанные с расходованием двойных связей одного типа и возникновением связей другого типа.

2. Отмечено существенное изменение в интенсивности поглощения вулканизатов при $11,95 \mu$ (840 см^{-1}) и появление поглощения при $10,4 \mu$ (960 см^{-1}), что связано с вовлечением в реакцию вулканизации двойных связей типа $\sim \text{C(CH}_3\text{)} = \text{CH} \sim$.

Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны:
а, б — смесь № 1 и № 2 соответственно.
Вулканизация в аргоне:

1 — 30 мин.; 2 — 40 мин.; 3 — 20 мин.; 4 — 10 мин.

в — смесь № 7. Вулканизация на воздухе:
1 — 40 мин.; 2 — 20 мин.; 3 — 10 мин.; 4 — 30 мин.

3. Установлено влияние ускорителей класса органических оснований на процесс расходования двойных связей и степень сульфидности образующихся серных связей. По степени уменьшения непредельности вулканизаты в зависимости от ускорителей располагаются в ряд: МЭА > ДФГ > S (без ускорителя).

4. Вулканизующие группы по их влиянию на степень сульфидности связей располагаются в убывающей последовательности S > (S + МЭА) > (S + ДФГ).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, J. Chem. Soc., 1958, № 8, 2866.
2. L. Bateman, R. W. Glazebrook and, C. G. Moore, J. Appl. Polymer Sci., 1, № 3, 257, 1959.
3. Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, З. Н. Тарасова, А. В. Добромыслов, М. С. Фельдштейн, М. Я. Капулов, Коллоидн. ж., 17, 215, 1955.
4. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, Докл. АН СССР, 108, 259, 1956.
5. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, Д. М. Певзнер, Докл. АН СССР, 112, 449, 1957.
6. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Коллоидн. ж., 20, 124, 1958.
7. Е. И. Тиякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Ж. общ. химии, 26, 2476, 1956.
8. Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин, Физич. сборник, 1957, № 3, 428.
9. А. Ф. Постовская, М. А. Салимов, А. С. Кузьминский, Докл. АН СССР, 114, 586, 1957.
10. F. J. Linnig, J. E. Etewart, J. Res. Nat. Bur. Stand., 60, № 1, 9, 1958.
11. I. Kilpatrick, M. Pitzer, J. Res. Nat. Bur. Stand., 38, 191, 1947.
12. N. Sheppard, O. Sutherland, J. Chem. Soc., 1947, 1699.
13. H. P. Koch, J. Chem. Soc., 1949, 394; J. Minoura, Rub. Chem. Technol., 31, 808, 1958.

SPECTRAL INVESTIGATION OF RUBBER VULCANIZATION

B. A. Dogadkin, N. N. Pavlov

Summary

Changes in the degree of unsaturation during vulcanization of SKI, depending upon the composition of the vulcanizing group and the vulcanizing conditions, have been investigated. It has been shown that during vulcanization in the presence of accelerators of the type of organic bases a shift in the double bonds takes place. The effect of the vulcanizing group composition upon the degree of sulfidity of the sulfur bonds formed in the vulcanization process has been elucidated.