

## О МЕХАНИЗМЕ ОПТИМА У ВУЛКАНИЗАЦИИ Некоторых Синтетических Полимеров

*В. Я. Гаврищук, П. И. Зубов*

Ранее [1] было показано, что немонотонное изменение механических свойств вулканизатов в процессе вулканизации связано с распадом не только межмолекулярных [2], но и внутримолекулярных полисульфидов.

Справедливость указанного вывода особенно наглядно была представлена на примере исследования свойств вулканизатов, не содержащих межмолекулярную полисульфидную среду (неопрен).

В этом сообщении приводятся экспериментальные данные об изменении механических (прочностных) свойств вулканизатов бутилкаучуков, в которых межмолекулярные полисульфиды также отсутствовали.

Исследование подвергались канадский бутилкаучук, содержащий 0,09% внутримолекулярной полисульфидной серы, и советский полимер (бутилкаучук), в цепи которого полисульфидная сера отсутствовала. Для того чтобы исключить возможность образования межмолекулярных полисульфидов, при вулканизации в качестве вулканизующего агента был использован тетраметилтиурамдисульфид (тиурам), который, как это вытекает из литературных данных, может образовывать между цепями только моно- и дисульфидные связи [2—5].

При таком способе вулканизации можно было ожидать, что оптимум вулканизации и связанное с ним явление реверсии механических свойств вулканизатов будут проявляться лишь в образцах, изготовленных на основе канадского бутилкаучука, цепи которого содержат полисульфидную серу.

Опытные данные, приведенные на рис. 1, показали, что это предположение соответствует действительности. Испытания механических свойств велись так же, как и ранее [1]. Вулканизация образцов проводилась в прессе при 150° в течение 120 мин. На кривой 1 (рис. 1) воспроизведены данные об изменении сопротивления разрыву вулканизата, полученного из канадского каучука. Видно, что кривая обнаруживает ярко выраженный оптимум вулканизации, свидетельствующий о наличии явления реверсии.

В вулканизатах, приготовленных из советского каучука (кривая 2), такой оптимум, а следовательно, и реверсия механических свойств вулканизата отсутствуют.

Чтобы исключить малейшие сомнения, что в условиях наших опытов оптимум вулканизации связан с распадом только внутримолекулярной полисульфидной серы, мы решили исследовать механические свойства вулканизата, приготовленного на основе канадского бутилкаучука, после извлечения из него полисульфидов.

Полученные данные приведены на кривой 3 рис. 1<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Все образцы тиурамовых вулканизатов имели следующий весовой состав: полимера — 100, тиурама — 5, оксицинка — 5, стеариновой кислоты — 0,5, каолина — 26.

Можно видеть, что после извлечения внутримолекулярной полисульфидной серы немонотонный характер изменения механических свойств вулканизатов в зависимости от времени вулканизации исчез.

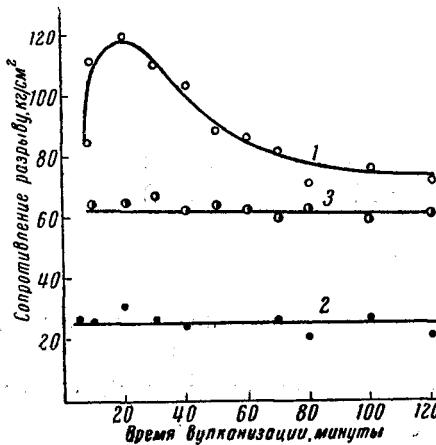


Рис. 1. Изменение физико-механических свойств тиуранных вулканизатов бутилкаучуков:

1 — вулканизаты, полученные из канадского бутилкаучука; 2 — вулканизаты, полученные из отечественного бутилкаучука; 3 — вулканизаты, полученные из канадского бутилкаучука после извлечения из него свободной и полисульфидной серы

Аналогичная картина (рис. 2) наблюдается и при исследовании вулканизатов, приготовленных без добавок вулканизующих веществ при 145° на основе неопрена, в цепях которого содержится или отсутствует внутримолекулярная полисульфидная сера.

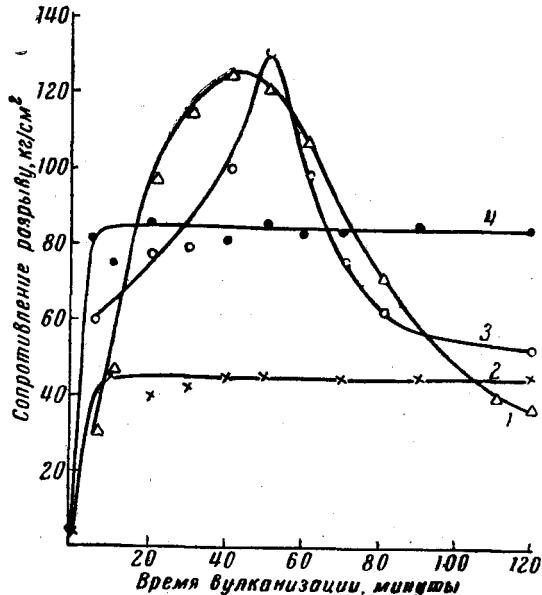


Рис. 2. Изменение физико-механических свойств вулканизатов хлоропреновых каучуков:

1 — вулканизаты, полученные из полимера хлоропрена, в цепи которого содержится полисульфидная сера; 2 — вулканизаты, полученные из полихлоропрена, не содержащего полисульфидной серы; 3 — вулканизаты, полученные из полихлоропрена с извлеченной свободной серой; 4 — вулканизаты, полученные из полихлоропрена с извлеченной свободной и полисульфидной серой

Из рис. 2 видно, что образец неопрена, в цепи которого содержится полисульфидная сера (0,11 %), оптимум вулканизации (реверсию) обнаруживает (кривая 1), а в полимере, не содержащем полисульфидную серу, реверсия отсутствует (кривая 2). После извлечения из полимера свободной серы<sup>1</sup> вулканизаты, полученные из этого полимера, способность к ревер-

<sup>1</sup> Общую серу определяли путем разрушения вулканизата, окислением всей серы до иона  $\text{SO}_4^{2-}$  и осаждением последнего хлористым барием. Свободную серу извлекали из вулканизатов ацетоном в течение 60 час., затем окисляли бромной водой и осаждали в виде сернокислого бария. Полисульфидную серу извлекали при кипячении образцов резин с 10%-ным раствором сульфита натрия в течение 60 час., с последующим титрованием образующегося гипосульфита 0,1%-ным раствором йода.

ции не теряют (кривая 3). Если же извлекалась и полисульфидная сера,— реверсия исчезает (кривая 4).

Таким образом, из приведенных выше данных однозначно вытекает, что при отсутствии в резиновых смесях добавок элементарной серы оптимум вулканизации (реверсия) в неопреновых и бутилкаучуковых вулканизатах связан с распадом только внутримолекулярных полисульфидных связей.

При серной вулканизации реверсия может быть связана с распадом как внутри-, так и межмолекулярных полисульфидов.

### Выводы

1. Исследованы механические свойства вулканизатов, приготовленных на основе бутилкаучука и неопрена.
2. Показано, что оптимум вулканизации в этих вулканизатах определяется распадом внутримолекулярных полисульфидов.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
6 VII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Гаврищук, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 4, 913, 1959.
2. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Докл. АН СССР, 85, 1069, 1952; Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 15, 347, 1953; А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, Докл. АН СССР, 93, 409, 1953.
3. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. Н. Резцова, М. Льюис-Риера, Докл. АН СССР, 93, 523, 1953.
4. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 113.
5. С. Е. Бреслер, В. И. Прядилова, В. Я. Хайман, Ж. техн. физики, 24, 578, 1954.

### MECHANISM OF THE OPTIMUM VULCANIZATION OF SOME SYNTHETIC POLYMERS

*V. Ya. Gavriishchuk, P. I. Zubov*

#### S u m m a r y

Based on a comparative study of the mechanical (strength) properties of polysulfide-containing butyl rubber and neoprene vulcanizates, it has been shown that optimum of vulcanization is determined by degradation of intramolecular polysulfides.