

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕВЕРСИИ ВУЛКАНИЗАТОВ
НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА**

В. Я. Гаврищук, П. И. Зубов

Ранее было показано, что изменение механических и физико-химических свойств полихлоропреновых и бутилкаучуковых резин после оптимума вулканизации (реверсия) связано с распадом межмолекулярных и внутримолекулярных полисульфидов [1].

Представляло интерес разобраться в особенностях реверсии вулканизатов натурального каучука, молекулярные цепи которого не содержат полисульфидной серы, а способность к реверсии обнаруживают. В данной работе были приготовлены и исследованы вулканизаты на основе натурального каучука (Смокеджитс) с одинаковой пластичностью, но разным содержанием серы¹. Изучалось изменение полисульфидной серы и физико-механических свойств вулканизатов в зависимости от концентрации серы и времени вулканизации по ранее описанным методикам [1].

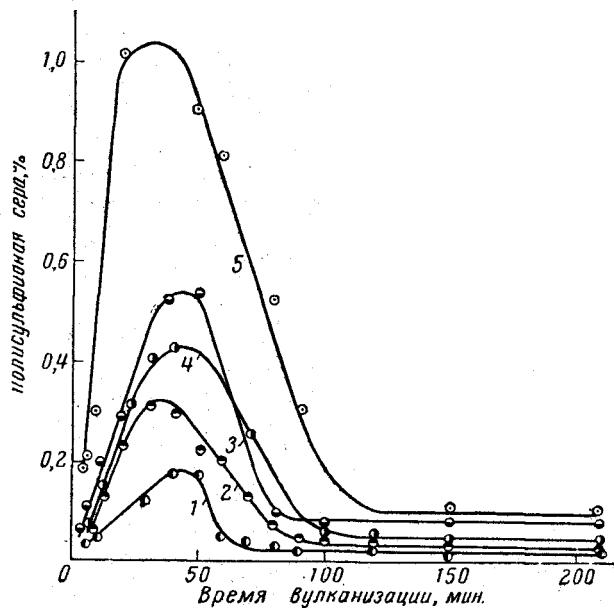


Рис. 1. Изменение концентрации полисульфидной серы в образцах резин в зависимости от времени вулканизации и концентрации общей серы:

1 — 2 в. ч. серы; 2 — 5 в. ч. серы; 3 — 7 в. ч. серы; 4 — 10 в. ч. серы; 5 — 20 в. ч. серы

Полученные нами экспериментальные данные приведены на рис. 1 и 2. Видно, что между изменением концентрации полисульфидной серы в вулканизатах (рис. 1) и физико-механическими (прочностными) свойствами

¹ Состав основной смеси (в вес. частях) был принят следующий: натуральный каучук — 100, окись цинка — 3, стеариновая кислота — 1, дифенилгуанидин — 1. Серы к основной смеси прибавлялось — 2,5, 7, 10, 15 и 20 вес. частей. Вулканизацию резин проводили в прессе, при температуре 145°, от 5 до 210 мин.

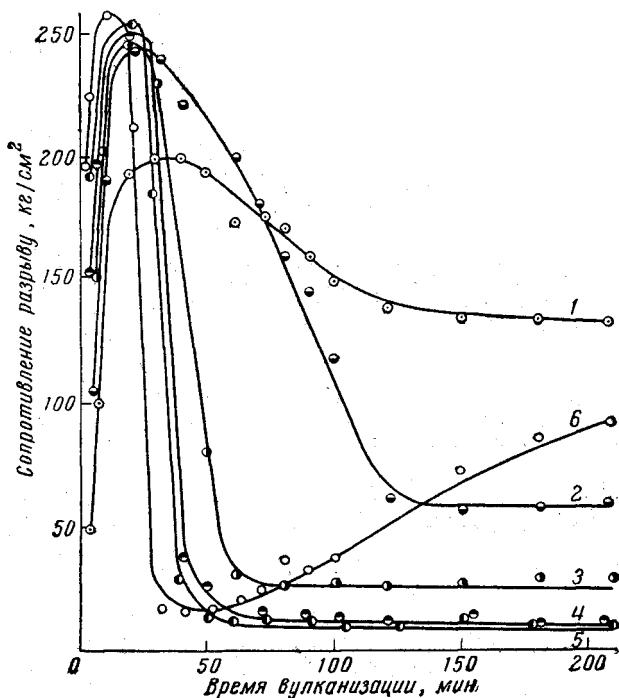


Рис. 2. Зависимость сопротивления разрыву резин от времени вулканизации и концентрации серы

1 — 2 в. ч. серы; 2 — 5 в. ч. серы; 3 — 7 в. ч. серы; 4 — 10 в. ч. серы; 5 — 15 в. ч. серы; 6 — 20 в. ч. серы

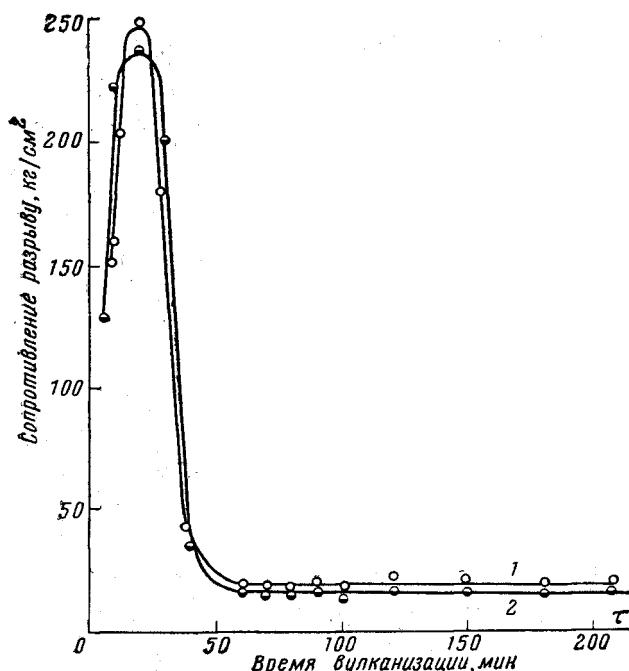


Рис. 3. Зависимость сопротивления разрыву резин от наличия и отсутствия ингибитора:
1 — с ингибитором; 2 — без ингибитора

(рис. 2) вулканизатов наблюдается такая же симбатная зависимость, как в полихлоропреновых и бутиловых вулканизатах.

Оптимум вулканизации и последующее падение механических свойств вулканизатов коррелируют с весовым содержанием в них полисульфидной серы, которое зависит от весовой концентрации общей серы в резиновой смеси и времени вулканизации. Наименьшее значение прочности соответствует наименьшему содержанию полисульфидной серы при общем содержании серы в вулканизате 2–15%. Некоторая аномалия имеет место в вулканизатах, содержащих 20% общей серы (кривая б, рис. 2). В этом случае после достижения наименьшего содержания полисульфидной серы наблюдается нарастание во времени прочностных свойств вулканизатов, что связано, по-видимому, с вторичным процессом структурирования систем, механизма которого будет рассмотрен особо.

Изменение свойств вулканизатов в зависимости от содержания в них серы

Содержание серы в вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	2	5	7	10	15	20
Потеря прочности у резин, полученных после оптимума, в % от максимальной прочности	30	62	87	93	94	94
Потеря относительного удлинения у резин, полученных после оптимума, в % от максимального удлинения	10	19	60	72	77	97

Из приведенных данных видно, что при увеличении весового содержания серы в вулканизате наряду с падением прочности снижается и относительное удлинение вулканизатов.

Следует обратить внимание, что с уменьшением числа узлов сетки относительное удлинение вулканизатов резко падает. Это обстоятельство, на наш взгляд, не является неожиданным, так как явление реверсии определяется распадом не только межмолекулярных [2], но и внутримолекулярных полисульфидов, вследствие чего происходит деструкция молекулярных цепей.

До настоящего времени в наших исследованиях не выявлялась роль окислительной деструкции макромолекул, происходящей при взаимодействии каучука с кислородом воздуха, значение которой подчеркивалось во многих работах Догадкина и его сотрудников [3].

Значение окислительной деструкции в явлениях оптимума (реверсии) вулканизации натурального каучука нам казалось возможным установить путем сопоставления данных о вулканизации смесей в присутствии и отсутствие ингибиторов окисления. Для проверки этого предположения были приготовлены две смеси: в одной из смесей содержалось 5 вес. частей ингибитора (фенил-β-нафтиламина), а в другой ингибитор отсутствовал¹. Остальные ингредиенты брали в одинаковых дозах. Результаты физико-механических испытаний этих резин приведены на рис. 3.

Можно видеть, что присутствие ингибитора на прочностных свойствах (сопротивление разрыву) вулканизатов практически не оказывается. Из этих данных вытекает, что явление реверсии и наличие оптимума вулканизации натурального и других исследованных нами каучуков, определяемое распадом внутримолекулярных [1] и межмолекулярных [2] полисульфидов, с окислительной деструкцией макромолекул каучуков не связано.

Институт физической химии
АН СССР
Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
6 IV 1961

¹ Состав резиновых смесей (в вес. частях): натуральный каучук — 100, окись цинка — 3, стеариновая кислота — 1, дифенилтуанидин — 1, сера — 10. Другая смесь, кроме этого, содержала еще 5 вес. частей фенил-β-нафтиламина.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Гаврищук, П. И. Зубов. Высокомолек. соед., 1, 943, 1959.
2. А. С. Кузьминский, В. Ф. Черткова, Докл. АН СССР, 107, 428, 1956.
3. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, И. 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, М. С. Фельдштейн, сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 173; М. С. Фельдштейн, П. Н. Орловский, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, № 12, 27, 1960.

ON THE REVERSION MECHANISM OF NATURAL RUBBER
VULCANIZATES*V. Ya. Gavriishchuk, P. I. Zubov*

С у м м а г у

As in the case of polychloroprene and butyl rubbers optimum vulcanization (reversion) of natural rubber is determined by the decomposition of intramolecular and intermolecular polysulfides. The presence of an inhibitor in the stock has no effect on the mechanical properties of the vulcanizate. Hence the reversion of natural rubber vulcanizates is not associated with the action of oxygen of the air.