

678.028+678.763

О РОЛИ СЕРЫ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

*Н. Д. Захаров, Н. А. Богданович, З. Д. Тюремнова,
В. С. Главина*

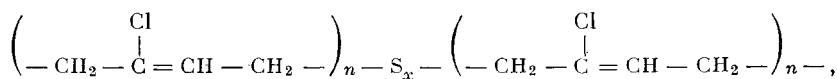
Вулканизация полихлоропреновых каучуков серой имеет сравнительно небольшое значение. Как указывается в литературе [1, 2], взаимодействие ее с полихлоропреном протекает медленно даже в присутствии ускорителей. Однако в то же время известно, что введение серы при наличии в смеси окислов металлов заметно влияет на повышение твердости, модулей, снижение относительного удлинения, что свидетельствует об углублении процессов структурирования. Такие выводы делаются в отношении каучуков, регулированных серой и содержащих в своем составе органические полисульфиды (например, тиурам).

Переход к производству и применению полихлоропренов, не регулированных серой и не содержащих сернистых соединений (например, неопрен W, WRT), потребовал в ряде случаев для повышения скорости вулканизации, дополнительно к окислам металла, присутствия серы с органическими ускорителями [2, 3].

При объяснении механизма вулканизации полихлоропреновых каучуков, в том числе и регулированных серой и содержащих в своем составе тиурам, обычно исходят из предположения о взаимодействии окислов металлов с атомами хлора, находящимися преимущественно у третичного атома углерода [1, 4].

В то же время, исходя из современных представлений об изменениях вулканизационных структур резин из различных каучуков, полученных при серной вулканизации, в процессах вулканизации, нагревания или последующей эксплуатации или хранении в различных условиях [5], трудно себе представить, чтобы при вулканизации полихлоропренового каучука, регулированного серой и содержащего полисульфидные связи, не происходило каких-то изменений структуры каучука, связанных с взаимодействием между полисульфидом, серой и каучуком. К этому заключению приводят также исследования, проведенные Клебанским и Фоминой [6].

Изучение структуры регулированного серой полихлоропрена [7] показывает, что она может быть представлена в виде:



где $x = 2 - 6$, $n = 80 - 100$.

Таким образом, такой каучук является "сополимером хлоропрена и серы, с достаточно большим содержанием сульфидных связей, количество которых примерно соответствует количеству поперечных связей, необходимых для образования эластичной резины при серной вулканизации.

Наличие тиурама в каучуке, активно взаимодействующего с сульфидной серой и расщепляющего связи между отрезками молекул, связанных между собой сульфидными связями, дает возможность повышать пластичность каучука до необходимого уровня в процессе выдержки его после полимеризации и при пластикации. Пептизирующее влияние оказывают и ряд других ускорителей серной вулканизации, например дефенилгуанидин, каптакс и др., а также ряд других веществ, активно взаимодействующих с серой.

С целью выяснения роли серы и тиурама, содержащихся в регулированном серой полихлоропрене, нами были проведены опыты по вулканизации наирита. Исследовали вулканизацию ненаполненных смесей, не содержащих вулканизующей группы (термовулканизаты), содержащих стандартную комбинацию ZnO и MgO , а также смесей с вулканизующей группой на основе стандартной комбинации окислов и с добавкой 1 вес. ч. серы, 2 вес. ч. тиурама, 0,5 вес. ч. тиурама и 1 вес. ч. серы.

Как показал эксперимент, за 15 мин., обычно затрачиваемых на приготовление смеси на вальцах, происходят сравнительно небольшие изменения содержания общей серы в каучуке; несколько снижается содержание свободной серы и тиурама, вследствие чего возрастает содержание серы, связанной с каучуком. Возрастание пластичности обусловлено, как указывают литературные источники [6], разрушением сульфидных групп, некоторым присоединением радикалов тиурама к каучуку и механическим распадом молекулярных цепей с последующей стабилизацией радикалов кислородом и другими низкомолекулярными соединениями.

На рис. 1 показано изменение содержания серы в процессе нагревания (термовулканизации) образцов наирита в прессе при 151° в отсутствие каких-либо примесей. В первый момент нагревания происходит резкое снижение содержания свободной серы, тиурама, а также общей серы. Количество связанной с каучуком серы после некоторого первоначального падения растет. Проведенные ранее работы [8] показывают, что нагревание ведет к росту равновесного модуля, что свидетельствует о процессах структурирования.

Из работ Клебанского и Фоминой [6] следует, что процесс взаимодействия тиурама с полихлоропреном, регулированным серой, при разрушении полисульфидных связей приводит к появлению свободных радикалов типа $R - S'$, ' $S - S'$ (где R — цепочка каучука) и радикалов дитиокарбамина. Однако при некоторых условиях (например отсутствие окиси цинка), как установлено Догадкиным [5], может происходить распад дитиокарбаминовой кислоты на диметиламин и летучий сероуглерод. Вследствие этого будет происходить значительное уменьшение содержания общей серы (до 60%). Течением такого процесса, видимо, частично и объясняется резкое уменьшение содержания общей серы и тиурама, отмеченное на рис. 1. Свободные же радикалы $R - S'$ и ' $S - S'$ могут взаимодействовать либо друг с другом, либо с молекулами полимера. Любой из последних случаев должен приводить или к образованию сильно разветвленной спиральной структуры, или к образованию поперечных связей. Таким образом, процесс структурирования полихлоропренового каучука, регулированного серой, при нагревании нельзя объяснить только явлениями, связанными с отщеплением хлора. Вне всякого сомнения, в

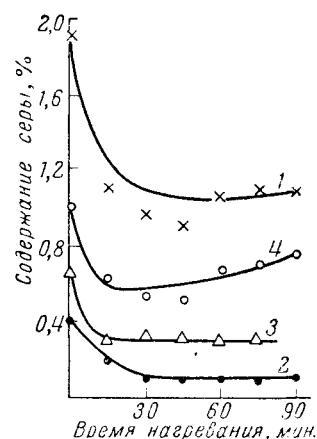


Рис. 1. Изменение содержания серы в процессе нагревания наирита:

1 — общая сера; 2 — свободная (истинная) сера; 3 — тиурамная сера; 4 — сера, связанная с каучуком

процессе нагревания происходит также взаимодействие со свободной и сульфидной серой, приводящее к частичному отщеплению ее и рекомбинации связей с образованием сложных разветвленных или трехмерных структур.

Введение окислов металлов существенно ускоряет процесс вулканизации и улучшает качество вулканизаторов. Как уже указывалось выше, это явление объясняют только с точки зрения взаимодействия окислов с хлором молекулярных цепочек каучука. Однако такое ускорение вулканизации и улучшение свойств резин может быть объяснено и с других позиций.

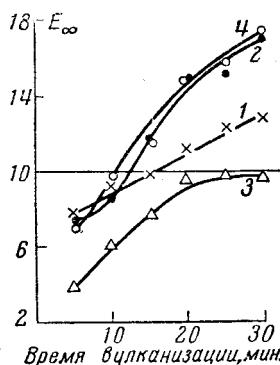


Рис. 2. Зависимость равновесного модуля (E_{∞}) от состава вулканизующей группы:

1 — 5 вес. ч. ZnO + 7 вес. ч. MgO; 2 — 5 вес. ч. ZnO + 7 вес. ч. MgO + 1 вес. ч. S; 3 — 5 вес. ч. ZnO + 7 вес. ч. MgO + 2 вес. ч. тиурама; 4 — 5 вес. ч. ZnO + 7 вес. ч. MgO + 0,5 вес. ч. тиурама + 1 вес. ч. серы

На рис. 2 представлено изменение равновесного модуля, а в таблице — изменение содержания серы в процессе вулканизации для разных вулканизующих систем.

Изменение содержания серы при вулканизации наирита

Вулканизующая группа и дозировка, вес. ч.	Содержание серы, %							
	до вулканизации				после вулканизации до оптимума			
	общая	свободная «система»	тиурам-ная	связан-ная с кау-чуком	общая	свободная «система»	тиурам-ная	связан-ная с кау-чуком
5ZnO, 7MgO	1,65	0,46	0,50	0,99	1,54	0,05	0,16	1,34
5ZnO, 7MgO, 1S	2,48	0,72	0,45	1,31	2,40	0,37	0,38	1,65
5ZnO, 7MgO, 2 тиурама	2,40	0,41	1,12	1,17	2,17	0,03	0,45	1,69
5ZnO, 7MgO, 1S, 0,5 тиурама	3,18	1,22	0,78	1,18	2,96	0,34	0,63	1,99

Сопоставление этих данных показывает, что во всех случаях в ходе вулканизации с ростом равновесного модуля происходит увеличение содержания связанной с каучуком серы, уменьшение свободной и тиурамной серы. Дополнительный эффект структурирования в присутствии добавочного количества серы заметен и по сдвигу оптимума вулканизации: если оптимальное время вулканизации в присутствии стандартной комбинации окислов составляет около 15 мин., то в присутствии дополнительного количества серы — всего 10 мин. Если же к стандартной комбинации добавить дополнительное количество тиурама, то время достижения оптимума становится равным 25—30 мин., а равновесные модули резко снижаются (кривая 3 рис. 2).

Исследования роли окиси цинка при серной вулканизации ряда каучуков, проведенные Догадкиным [5], показывают, что она принимает весьма активное участие в реакциях с сульфидильными, персульфид-

рильными группами и полисульфидными связями. Эти реакции приводят к уменьшению содержания атомов серы, приходящихся на каждую связь, т. е. к уменьшению степени сульфидности связей и увеличению их числа. Наличие окиси цинка при тиурамной вулканизации подавляет процессы деструкции каучука, вследствие образования устойчивого дитиокарбамата цинка. Последнее приводит и к уменьшению выделения летучих веществ, вследствие чего снижаются потери общей серы. Рассмотрение данных таблицы и рис. 2 показывает полную аналогию с работами Догадкина.

Таким образом, рассмотрение процесса вулканизации полихлоропренового каучука, регулированного серой и содержащего тиурам, как процесса взаимодействия окислов металла с хлором полимера, является упрощенным. Вулканизация серусодержащих полихлоропренов является более сложным процессом, сочетающим в себе и взаимодействие с хлором и перегруппировку сульфидных связей.

Выводы

Показано, что вулканизация регулированных серой полихлоропреновых каучуков есть сложный процесс, сочетающий в себе обычно принятый механизм взаимодействия окислов металла с атомами хлора и явление перегруппировки сульфидных связей.

Ярославский технологический институт
Ярославский завод резиновых
технических изделий

Поступила в редакцию
21 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетический каучук. Под ред. Г. С. Уитби, Госхимиздат, 1957, стр. 760.
2. Н. Л. Кэттон, Неонпрены, Госхимиздат, 1958, стр. 23, 83.
3. F. Kirschhoff, Gummi und Asbest, 4, 51, 84, 1951.
4. P. Kovacs, Industr. and Engng. Chem., 47, 1090, 1955.
5. Б. А. Догадкин, Хим. наука и пром-сть, 4, 55, 1959.
6. А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 845.
7. W. E. Moshel, J. H. Petersen, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1426, 1949.
8. Н. Д. Захаров, А. И. Лебедев, Ученые записки Ярославского технического института, 5, 137, 1960.

THE ROLE OF SULFUR IN THE VULCANIZATION OF POLYCHLOROPRENE RUBBERS

N. D. Zacharov, N. A. Bogdanovich, Z. D. Tyuremnova, V. S. Glavina

Summary

The vulcanization mechanism of polychloroprene rubbers including that controlled by sulfur, is usually explained in terms of the interaction of metal oxides with the chlorine of the polymer. On the basis of experimental and reported data the assumption has been made that the sulfur-controlled vulcanization of polychloroprene rubbers, in addition to the generally accepted mechanism of interaction between certain substances with the chlorine of the polymer, rearrangement of the polymer sulfide bonds must also be taken into account. The presence in the rubber of thiuram, which strongly reacts with polysulfide sulfur, accelerates the rearrangements. As a result the equilibrium modulus and bound sulfur contents of the polymer are increased on vulcanization.