

УДК 678.76:678.01:54

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕПЕЙ В ПРОЦЕССЕ
СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНОВ*Л. А. Шуманов, И. А. Туморский, Б. А. Догадкин*

В процессе серной вулканизации полиизопренов имеет место меж- и внутримолекулярное присоединение серы. Полагают, что внутримолекулярно связанная сера образует циклические сульфиды, структура которых аналогична структуре гетероциклов, образующихся при взаимодействии дигидромирцена с серой [1]. Было установлено, что в ИК-спектрах серных вулканизатов натурального каучука появляется новая полоса поглощения при 965 см^{-1} и уменьшается интенсивность полосы 840 см^{-1} , обусловленной тризамещенными *цис*-двойными связями [2, 3]. Шеппарт и Сазерленд [4] указывают на рост интенсивности поглощения при 965 см^{-1} с увеличением в смеси дозировки серы.

В этой работе приведены данные о взаимосвязи между изменениями микроструктуры полимера и важнейшими факторами вулканизации (тип ускорителя, дозировка серы, наличие активатора).

Исследовали смеси состава (в вес. ч.): 1) НК 100, S 1,1; 1,9; 3,1; 4,2; N-циклогексил-2-бензтиазолисульфенимид (сантокюр) 3; 2) НК 100, S 1,2; 2,0; 3,0; 4,3; дифенилгуанидин (ДФГ) 2,5; 3) СКИ-3 100, S 1,5; 2,2; 3,5; 4,4; сантокюр 1; ZnO 5; стеариновая кислота 2; 4) СКИ-3 100, S 0,8; 1,7; 3,5; 2-меркаптобензтиазол (каптакс) 2; ZnO 5; стеариновая кислота 2.

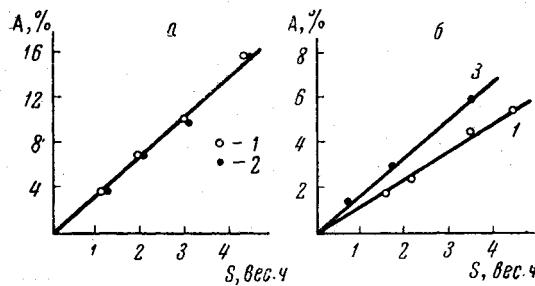
Вулканизацию смесей проводили в электропрессе при 140° в течение времени, несколько превышающего время, необходимое для завершения процессов образования и распада поперечных связей. На завершенность этих процессов указывают данные специальных опытов, показавших, что вся введенная сера присоединялась, степень набухания была постоянной и не менялась при последующем нагревании; количество полисульфидной серы практически было равно нулю. Смеси из НК с сантокюром и смеси из СКИ-3 вулканизовали 120 мин., смеси из НК с ДФГ — 360 мин. В вулканизатах определяли связанную серу по Шонигеру, содержание ZnS, степень набухания в *m*-ксилоле. Образцы для получения спектров вулканизовали в виде пленок между целлофаном; для регулировки толщины применяли прокладки из алюминиевой фольги. Спектры снимали на приборе UR-10.

Для определения изменения микроструктуры полимеров применяли метод анализа содержания *цис*-двойных связей в полиизопренах по полосе поглощения 840 см^{-1} с использованием в качестве внутреннего стандарта полосы поглощения при 1378 см^{-1} . Содержание тризамещенных *цис*-двойных связей определяли при помощи градуировочной кривой, построенной по пленкам, полученным из растворов натурального каучука и СКИ-3, к которым добавляли различные, точно определенные, количества раствора пербензойной кислоты (при реакции с пербензойной кислотой двойные связи полиизопренов насыщаются).

На рисунке, *a* приведена зависимость между уменьшением содержания *цис*-двойных связей и количеством связанной или введенной серы для вул-

канизатов натурального каучука с дифенилгуанидином и сантокюром. В обеих системах количество исчезнувших *цис*-двойных связей прямо пропорционально количеству введенной серы, причем тип ускорителя не оказывает заметного влияния на ход этой зависимости.

В табл. 1 приведены данные о связанный сере, количестве химических поперечных связей и уменьшении *цис*-двойных связей в расчете на 100 изопентеновых звеньев. Количество химических поперечных связей определяли из данных о набухании в *m*-ксилоле согласно методике, приведен-



Влияние дозировки серы в смеси на уменьшение содержания *цис*-двойных связей: а — для вулканизатов натурального каучука; б — для вулканизатов СКИ-3

1 — смеси с сантокюром; 2 — смеси с ДФГ; 3 — смеси с каптаксом
 A — Количество исчезнувших *цис*-двойных связей;
 S — введенная сера

ной в работе [5]. При расчете количества серы, связанный межмолекулярно, принимали, что каждая поперечная связь дисульфидна. Из данных табл. 1 видно, что на каждый атом серы, связанный внутримолекулярно, приходится 1,6—1,9 исчезнувших *цис*-двойных связей, т. е. в большинстве

Таблица 1

Основные характеристики структуры вулканизатов без активаторов *

Характеристика	Смесь								
	НК + S + сантокюр				НК + S + ДФГ				
$S_{\text{св.}}$, ат	2,36	4,06	6,55	9	2,55	4,25	6,35	9,15	
Поперечные связи	0,06	0,09	0,156	0,258	0,005	0,055	0,16	0,36	
$S_{\text{п.св.}}$, ат	0,12	0,18	0,31	0,52	0,01	0,11	0,32	0,72	
$S_{\text{опрг}} = S_{\text{св.}} - S_{\text{п.св.}}$, ат	2,24	3,88	6,24	8,48	2,54	4,14	6,03	8,43	
$\Delta \text{цис}$ — количество исчезнувших <i>цис</i> -двойных связей	3,8	6,9	9,1	16	4	7,1	10	15,9	
$\Delta \text{цис}/S_{\text{опрг}}$	1,7	1,78	1,46	1,89	1,57	1,72	1,67	1,89	

* Расчет производился на 100 изопентеновых звеньев полимера.

внутримолекулярных серных структур на один атом серы приходится две исчезнувшие *цис*-двойные связи *.

На рисунке, б приведена зависимость между количеством присоединенной серы и уменьшением содержания *цис*-двойных связей в смесях из СКИ-3, содержащих каптакс и сантокюр, в присутствии активаторов (ZnO и стеариновая кислота). Как и в смесях без активаторов, зависимость выражается прямой линией, проходящей через начало координат. Наклон

* В этом расчете не учитывали возможность нахождения серы в боковых группах структуры вулканизата.

прямой для смесей, содержащих сантокюр, меньше, чем для смесей, содержащих коптакс. Значения уменьшения содержания *цис*-двойных связей при одинаковых дозировках серы в смесях с активаторами ниже, чем в смесях без активаторов, что, вероятно, связано как с увеличением использования серы для поперечного сшивания, так и с расходом серы за счет образования ZnS.

В табл. 2 приведены данные о связанной сере, количестве химических поперечных связей, количестве ZnS в расчете на 100 изолентеновых звеньев. Из рассмотрения данных табл. 2 следует, что на каждый атом

Таблица 2
Основные характеристики структуры вулканизатов
с активаторами*

Характеристика	Смесь	
	СКИ-3 + + S + сантокюр	СКИ-3 + + S + коптакс
$S_{\text{св}}, \text{at}$	7,35	9,35
Поперечные связи	1,33	1,62
$S_{\text{н.св.}}, \text{at}$	2,66	3,24
$S_{\text{ZnS}}, \text{at}$	2,21	3,3
$S_{\text{орг}} = S_{\text{св}} - S_{\text{н.св.}} - S_{\text{ZnS}}, \text{at}$	2,48	2,81
$\Delta \text{цис} - \text{количество исчезнувших цис-двойных связей}$	4,6	5,5
$\Delta \text{цис}/S_{\text{орг}}$	1,86	1,96
		1,97

* Расчет производился на 100 изолентеновых звеньев полимера.

серы, связанный внутримолекулярно, исчезает 1,8—1,9 *цис*-двойных связей, т. е., как и в смесях без активаторов, в большинстве внутримолекулярных серных структур на один атом серы приходится две исчезнувшие *цис*-двойные связи.

При образовании циклических сульфидов, образующихся при прогреве дигидромирцена с серой, на каждый атом серы в гетероциклах исчезает также две исходные двойные связи. Образование циклических сульфидов отмечено и при нагревании дигидромирцена с серой в присутствии ускорителей и активаторов, но структура этих гетероциклов не определена [6].

Полученные нами экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что основное уменьшение содержания *цис*-двойных связей в процессе вулканизации полизопренов обусловлено образованием циклических сульфидов, имеющих структуру, аналогичную структуре гетероциклов, образующихся при взаимодействии дигидромирцена с серой. Следовательно, в смесях с ускорителями основное уменьшение содержания *цис*-двойных связей связано с реакциями полисульфидной серы с двойными связями полимера, так как при образовании гетероциклов через атом серы, связанный с атомом углерода в *α*-положении к двойной связи, исчезала бы одна *цис*-двойная связь.

Таким образом, при помощи разработанного нами количественного метода определения расхода *цис*-двойных связей полизопренов, установлено, что в процессе вулканизации НК и СКИ-3 уменьшение содержания *цис*-двойных связей прямо пропорционально количеству введенной серы и не зависит от типа ускорителя в смесях без активаторов. В смесях с активаторами расход *цис*-двойных связей меньше и зависит от типа применяемого ускорителя. Независимо от типа каучука и ускорителя как в смесях с активаторами, так и без них, в большинстве внутримолекулярных структур на каждый атом серы приходится две исчезнувшие *цис*-двойные связи. Это свидетельствует об образовании серных гетероциклов в основном через реакции полисульфидной серы по двойным связям.

Выходы

1. При серной вулканизации натурального и синтетического полиизопреновых каучуков происходит расход *цис*-двойных связей, пропорциональный количеству введенной серы.
2. В смесях без активаторов расход *цис*-двойных связей не зависит от типа ускорителя (дифенилгуанидин, сантокюр).
3. В смесях с активаторами расход *цис*-двойных связей меньше и зависит от типа ускорителя (каптакс, сантокюр).
4. Во всех смесях на каждый атом серы, связанный внутримолекулярно, исчезает 1,6—1,9 двойных связей, что связано с реакциями, в основном, полисульфидной серы с двойными связями полимеров.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Moore, J. Chem. Soc., 1958, 2846.
2. N. Sheppard, G. B. Sutherland, Rubber. Chem. and Technol., 19, 66, 1946.
3. F. G. Lanning, J. E. Stewart, Rubber. Chem. and Technol., 31, 4, 1958.
4. N. Sheppard, G. B. Sutherland, Rubber. Chem. and Technol., 21, 799, 1948.
5. G. N. Welding, B. Ellis, Rubber. Chem. and Tehnol., 37, 563, 1964.
6. L. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Moore, J. Appl. Polymer Sci., 1, 257, 1959.

INTRAMOLECULAR REACTIONS IN CHAINS IN COURSE OF SULPHUR VULCANIZATION OF POLYISOPRENES

L. A. Shumanov, I. A. Tutorskii, B. A. Dogadkin

Summary

Sulphur vulcanization of natural and synthetic polyisoprene rubbers is accompanied by expenditure of *cis*-double bonds in proportion to the amount of sulphur. In the mixtures without activators expense of *cis*-double bonds does not depend on the kind of accelerators (DFG, santocure). In presence of activator the expense is lower and depends on the type of accelerator (captax, santocure). In all mixtures 1,6—1,9 of double bonds disappear per one sulphur atom intramolecularly bounded mainly due to reactions of polysulphide sulphur with double bonds of the polymers.