

УДК 678(43+763+028)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНОВЫХ  
КАУЧУКОВ СЕРОЙ И СЕРУСОДЕРЖАЩИМИ СИСТЕМАМИ

*Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов*

Сера входит в состав многих технических резин на основе хлоропреновых каучуков (ХК). В ее присутствии повышается скорость металлооксидной вулканизации и качество вулканизатов. Однако механизм этого явления еще недостаточно изучен.

В настоящей работе исследована кинетика вулканизации ХК серой и серусодержащими системами.

Образцы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовали технические ХК: модифицированный серой наирит А, регулированные меркаптанами наирит П и неопрен S-40. Для вулканизации применяли (если не указано особо) следующие вулканизующие системы: сера — 3 вес. ч.; сера — 2 вес. ч. + тиурал — 1 вес. ч.; сера — 1 вес. ч. + тиурал — 1 вес. ч. + ZnO — 5 вес. ч. + MgO — 4 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Вулканизацию проводили в интервале температур 115—190° с промежутками в 10°.

Кинетику вулканизации исследовали по изменению числа поперечных связей ( $n_c$ ), определенных методом равновесного набухания [1]; по изменению условного напряжения при 100% удлинения  $F_{100\%}$ , определенного по методике ГОСТ 270-64; по величине усилия сдвига ( $G$ ), определенного на приборе типа «вулкаметр» с закрытой камерой; для некоторых смесей исследовали кинетику присоединения серы. Свободную серу в вулканизатах определяли амперометрическим методом [2].

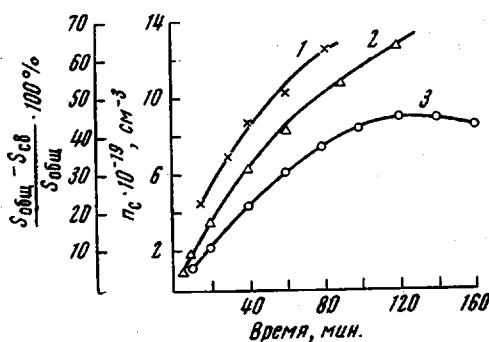


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика образования поперечных связей  $n_c$  (2, 3) и связывания серы (1) при вулканизации экстрагированного холодным ацетоном в течение 72 час. наирита П серой (1, 2) и без вулканизующих агентов (3) при 160°

Рис. 2. Зависимость числа поперечных связей  $n_c$  от количества связанной серы при вулканизации наирита П серой при 160°

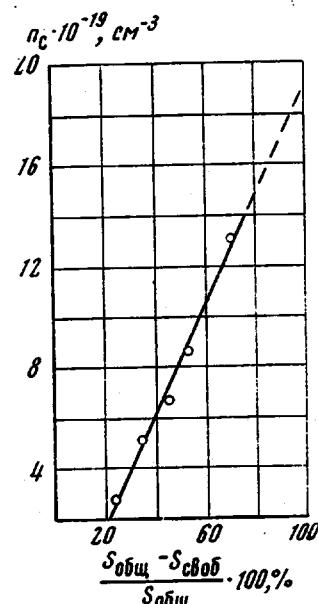


Рис. 2

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены данные по изменению ( $n_c$ ) и связыванию серы при вулканизации наирита П серой (7 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука) и при термовулканизации. Содержание связанной серы при вулканизации увеличивается, при этом  $n_c$  линейно зависит от количества связанной серы (рис. 2). Скорость образования  $n_c$  в присутствии серы больше, чем при термовулканизации, предельная степень сшивания при вулканизации серой может иметь значение  $19-20 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при полном расходе серы (рис. 2), тогда как для термовулканизации она составляет  $9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . В работе [3] было

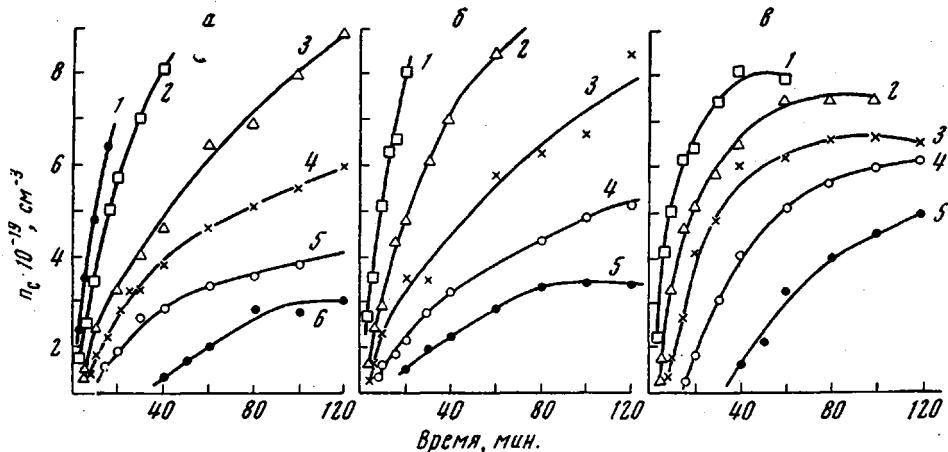


Рис. 3. Кинетика образования поперечных связей  $n_c$  при вулканизации наирита П серой (а), серой + тиуром (б), серой + тиуром + ZnO + MgO (в) при температурах:  
а, б: 1 — 190, 2 — 180, 3 — 163, 4 — 153, 5 — 143, 6 — 133°; в: 1 — 153, 2 — 143, 3 — 133,  
4 — 123, 5 — 115°.

показано, что в серных вулканизатах ХК кроме прочных поперечных связей, таких же как и в термовулканизатах, образуются менее прочные, видимо, сульфидные связи. Следовательно, можно утверждать, что сера принимает участие в образовании поперечных связей, как это предполагалось ранее одним из авторов [4]. Однако нет оснований отрицать возможность сшивания за счет термовулканизации вообще, характерной для ХК.

На рис. 3 приведены кинетические кривые изменения  $n_c$  от продолжительности вулканизации. При вулканизации серой и серой с тиуром в условиях опыта не достигаются предельные значения  $n_c$  и  $F_{100\%}$ \*, но предельные значения  $G$  достигнуты для всех исследованных систем (рис. 4). Сопоставляя кинетические кривые изменения  $n_c$  и  $G$ , можно рассчитать возможные предельные значения  $n_c$ , которые для систем сера и сера + тиуром для наирита П соответственно равны  $13-14 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $9-10 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, исследованная область в случае наирита П составляет 70—80% от предельной степени вулканизации, возможной при использовании исследованных вулканизующих систем. Поэтому полученные результаты и выводы можно с достаточной точностью распространить на всю область времен и температур вулканизации, представляющих теоретический и технический интерес.

Кинетика вулканизации во всех случаях, кроме серной вулканизации неопрена S-40, хорошо описывается уравнением скорости первого поряд-

\* При больших временах вулканизации образцы имели плохое качество, что затрудняло их исследование.

ка\*. При серной вулканизации неопрена S-40 имеет место нулевой порядок, т. е. наблюдается линейная зависимость  $n_c$  от времени вулканизации.

По скорости вулканизации исследованными системами ХК располагаются в ряд: наирит А > наирит П > неопрен S-40 (рис. 5). Такая зависимость сохраняется в пределах исследованных температур. Ранее [6] было обнаружено, что при термо- и металлооксидной вулканизации ХК каучуки по активности образуют такой же ряд.

Зависимость скорости вулканизации от температуры во всех случаях подчиняется закону Аррениуса. В таблице приведены кажущиеся энергии активации вулканизации. Энергии активации, определенные различными

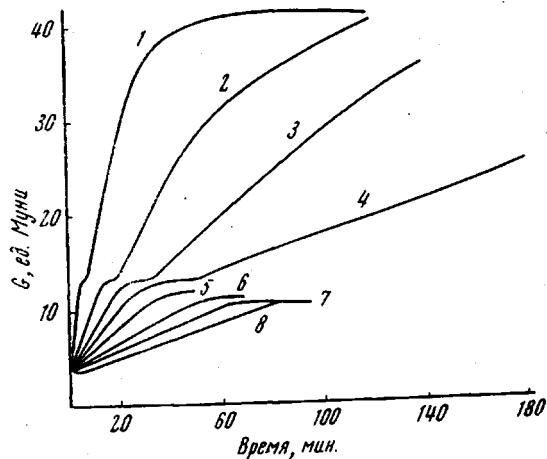


Рис. 4. Кинетика изменения усилия сдвига  $G$  при вулканизации наирита П серой на вулканическом метре при температурах:

1 — 190, 2 — 180, 3 — 170, 4 — 160, 5 — 150, 6 — 140,  
7 — 130, 8 — 120°.

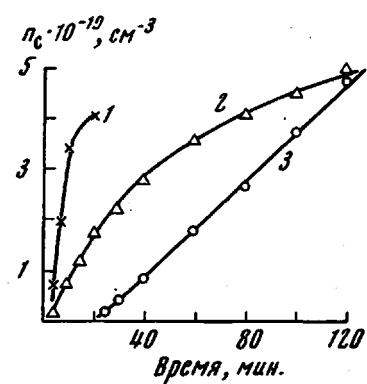


Рис. 5. Кинетика образования поперечных связей  $n_c$  при вулканизации наирита А (1), наирита П (2), неопрена S-40 (3) серой

способами, в большинстве случаев совпадают или близки по величине. Как следует из таблицы, энергии активации, также как и скорости вулканизации, зависят от типа каучука.

При вулканизации регулированных меркаптаном ХК серой наблюдается два участка с разной энергией активации, что показано в таблице в виде двух значений. При 133—170° энергии активации вулканизации для наирита П и неопрена S-40 равны ~15,0 и 22,0 ккал/моль соответственно, а при 170—190° — ~30,0 и 32,2 ккал/моль; такая же зависимость наблюдается при вулканизации системой сера + тиурам. Наличие двух энергий активации впервые было обнаружено Билштейном [7] при вулканизации неопрена  $W$  окислами металлов в присутствии альдегидаминного ускорителя. Понижение энергии активации в области низких температур автор приписывает влиянию ускорителя, участвующего в реакциях, приводящих к сшиванию. При высоких температурах (>170°) скорость вулканизации не зависит от ускорителя.

В наблюдаемом нами случае две энергии активации проявляются и при вулканизации одной серой. Можно предположить, что это явление связано с участием в сшивании нескольких реакционноспособных центров молекул каучука, резко отличающихся по активности.

\* При расчетах в известном уравнении скорости вулканизации [5] вместо предельного значения свойства ( $n_c, F_{100\%}, G$ ) использовали максимальное значение, достигнутое в условиях опыта. Предварительно было обнаружено, что величина предельного значения свойства влияет только на величину константы скорости, но не влияет на величину энергии активации.

Два механизма вулканизации довольно отчетливо проявляются на кинетических кривых изменения  $G$  от времени вулканизации (рис. 4). При  $120-150^\circ$  вулканизация идет с большой скоростью и малой энергией активации. Начиная со  $160^\circ$ , появляется второй участок, для которого характерна значительно меньшая скорость вулканизации и высокая энергия активации. Отчетливо видно ограничение предела вулканизации при низких температурах, который проявляется в виде перегиба и при температурах выше  $160^\circ$ , но вследствие резкого возрастания скорости вулканизации при повышении температуры этот перегиб сглаживается. Монотонный характер кинетических кривых изменения  $n_c$  и  $F_{100\%}$  объясняется тем, что частота и точность их определения не превышает величину перегибов.

Энергии активации низкотемпературной вулканизации регулированных меркаптанами ХК серными системами (таблица), энергии активации термо- и металлооксидной вулканизации (для наирита II 17,6 и 18,3 ккал/моль соответственно) [6], а также энергии активации дегидрохлорирования и окисления полихлоропрена (15,8 и 17,6 ккал/моль соответственно) [8] являются величинами очень близкими. Это обстоятельство позволяет предположить, что природа указанных процессов одинакова.

Возможно, что при вулканизации ХК серными системами, так же как и в случае дегидрохлорирования, термо- и металлооксидной вулканизации, определяющей стадией является отщепление подвижного хлора от молекул полихлоропрена. Образовавшиеся при отщеплении низкомолекулярные фрагменты (ионы или радикалы хлора), а также макрорадикалы или макроионы полихлоропрена взаимодействуют с серой, переводя ее в активное

**Какующиеся энергии активации  $E$  при вулканизации хлоропреновых каучуков серой и серусодержащими системами в исследованном интервале температур**

Вулканизующая группа, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука	Тип каучука	Температура, $^\circ\text{C}$	$E$ , ккал/моль		
			$E^*_{\text{h}}$	$E_F$	$E_G$
Сера — 3,0 Сера — 2,0 Тиурал — 1,0	Наирит А	115—153	28,0	28,0	9,0 30,0
	Наирит II	133—190	15,0	18,7	
	Неопрен	143—190	29,0 22,2	33,2 22,2	
	Наирит А	115—153	33,3	33,3	
	Наирит II	133—190	19,3 36,6	19,3	
	Неопрен	133—190	36,3 17,7	36,3 15,4	
Сера — 1 Тиурал — 1	Наирит А	115—153	22,8	22,8	
Окись цинка — 5	Наирит II	123—163	18,3	18,3	19,5
Окись магния — 4	Неопрен	123—163	15,4	15,4	

\*  $E_n$ ,  $E_F$ ,  $E_G$  — энергии активации, определенные по  $n_c$ ,  $F_{100\%}$  и  $G$  соответственно.

состояние, что в конечном итоге приводит к спшиванию. В результате расхода подвижного хлора вулканизация при низких температурах заканчивается, а при высоких — продолжается с низкой скоростью и большой энергией активации (рис. 4). Процесс, по-видимому, идет по обычному механизму серной вулканизации диеновых каучуков, так как наблюдаемые энергии активации 29—30 ккал/моль характерны для вулканизации серой без ускорителя [9, 10].

Если высказанное предположение справедливо, то становится понятным, почему по скорости вулканизации при серной, термо- и металлооксид-

ной вулканизации исследованные каучуки располагаются в одинаковый ряд (см. выше).

Как видно из рис. 3, для серной вулканизации XН является характерным высокая скорость вулканизации. Однако тиурам, который обычно является активным ускорителем серной вулканизации других диеновых каучуков, не ускоряет, а даже несколько замедляет вулканизацию; энергия активации в его присутствии повышается. Окислы металлов значительно повышают скорость вулканизации за счет самостоятельного вулканизующего действия. Возможно имеет место взаимная активация серы и окислов металлов при совместном их использовании.

При вулканизации наирита А серой энергия активации 28 ккал/моль близка по величине энергии активации высокотемпературной серной вулканизации наирита II и неопрена S-40 и термовулканизации наирита А (29 ккал/моль, вместо 17,6 для наирита II) [6].

Если учесть, что сера присутствует в модифицированных серой полихлоропренах в виде полисульфидных связей, то такая близость энергий активации является подтверждением того, что при термовулканизации наирита А полисульфидная сера участвует в сшивании. Этим объясняется высокая скорость термо- и металлооксидной вулканизации модифицированных серой полихлоропренов.

### Выводы

1. Установлено, что сера принимает участие в образовании поперечных связей при вулканизации хлоропреновых каучуков, а тиурам замедляет скорость серной вулканизации хлоропреновых каучуков.

2. При вулканизации серными системами в зависимости от температуры обнаруживаются две энергии активации.

Ярославский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
5 VIII 1969

### Литература

1. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
2. М. А. Щербачева, Химические методы анализа резины, Госхимиздат, 1957, стр. 118.
3. Н. Н. Мигулина, Н. Д. Захаров, В. Г. Эпштейн, Химия и химическая технология, Ученые записки Ярославского технологич. института, 13, 1970.
4. Н. Д. Захаров, Высокомолек. соед., 5, 910, 1963.
5. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера и И. Светуна, изд-во «Химия», 1967, стр. 42.
6. Н. А. Жовнер, Н. Д. Захаров, С. В. Орехов, Высокомолек. соед., Б12, 650, 1970.
7. G. Bielstein, Rubber Chem. and Technol., 34, 319, 1961.
8. H. C. Baily, Rev. gen. caoutchouc et plast., 44, 1495, 1967.
9. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин и др., Коллоидн. ж., 10, 268, 1948.
10. W. Scheele, Rubber Chem. and Technol., 34, 1306, 1961.

## KINETICS OF VULCANIZATION OF CHLOROPRENE RUBBERS WITH SULPHUR AND SULPHURCONTAINING SYSTEMS

N. A. Zhovner, N. D. Zakharov, S. V. Orekhov

### Summary

Kinetics of chloroprene rubber vulcanization with sulphur and sulphurcontaining systems have been studied at 115—190° C. Sulphur takes part in crosslinks formation. At vulcanization with sulphur and with system sulphur + thiuram activation energies are different (e. g. for neoprene S-40  $E_a = 22.2$  and 33.2 kcal/mole). The phenomenon is probably due to existence of two mechanisms of vulcanization.