

УДК 678(742+028+058)

**ВУЛКАНИЗАЦИЯ НАСЫЩЕННОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО
КАУЧУКА ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДОМ
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ДИКУМИЛА**

**А. Г. Пройчева, А. А. Донцов, В. А. Шеринев,
Б. А. Догадкин**

Для вулканизации насыщенных углеводородных полимеров (полиэтилен, этилен-пропиленовый каучук и т. п.) чаще всего применяют комбинацию перекиси дикумила (ПДК) и серы, в которую для активации процесса рекомендуют добавлять небольшие количества тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и окиси цинка [1]. Известно, что непосредственные реакции между ТМТД и насыщенными полимерами протекают только при температурах выше 200° [2], поэтому в условиях перекисной вулканизации (140—160°) скорее следовало бы ожидать уменьшения эффективности вулканизации вследствие блокирования ТМТД или продуктами его термических превращений полимерных радикалов, возникших при реакции с ПДК. Исследование вулканизации этилен-пропиленового каучука (ЭПК) ТМТД в присутствии перекиси дикумила представляет интерес и для выяснения механизма действия этого ускорителя.

Совокупность имеющихся экспериментальных данных свидетельствует о том, что при вулканизации ненасыщенных каучуков в присутствии ТМТД осуществляется сложная цепь реакций термического распада ТМТД и взаимодействия продуктов распада между собой и с каучуком. Большинство исследователей склоняется к выводу, что вулканизация с ТМТД имеет в основном радикальный характер [3—5]. Однако недавно было высказано предположение [6], что существенное значение при тиуромовой вулканизации имеют реакции ионного характера.

При вулканизации насыщенного полимера ТМТД и ПДК протекающие процессы заметно упрощаются, так как исключаются непосредственные реакции ТМТД и продуктов его превращения с каучуком. Их присоединение к ЭПК возможно только после активирования насыщенных полимерных молекул в результате их реакций с перекисью. Эти реакции имеют радикальный характер [7], и в данном случае можно ожидать проявления преимущественно радикальных реакций ТМТД.

Исследование особенностей перекисной вулканизации ЭПК с ТМТД и окисью цинка является целью данной работы.

Методика эксперимента и результаты*

В работе использовали насыщенный этилен-пропиленовый (50 : 50) каучук, полученный из ВНИИСКа. Ненаполненные смеси на основе этого каучука готовили на вальцах и вулканизовали в электропрессе различное время при 135—160°. Для вулканизаторов определяли степень структурирования (величина обратная максимальному набуханию в *m*-ксилоле), количество общей $S_{общ}$ и связанной $S_{св}$ серы (по Шонигеру [8]), а также накопление диметилдитиокарбамата цинка (ДТКЦ) [9].

Предварительные опыты показали, что при добавлении ТМТД к смеси ЭПК и ПДК степень структурирования вулканизаторов уменьшается. Это свидетельствует о том, что ТМТД и продукты его термических превращений присоединяются к полимерным радикалам, предотвращая их рекомбинацию с образованием поперечных С—С-связей. По другому ведет себя смесь ТМТД и окиси цинка. При небольших количествах ПДК эта смесь резко увеличивает эффективность перекисной вулканизации, но не изменяет ее при высокой концентрации перекиси (например 4 вес. ч.).

* В экспериментальной части работы принимали участие Н. М. Ильина и Л. Н. Фирсова.

Для того, чтобы установить влияние окиси цинка на вулканизацию ЭПК перекисью в присутствии ТМТД, определяли степень структурирования вулканизатов с различными дозировками окиси цинка, содержащих и не содержащих ТМТД (рис. 1). С увеличением концентрации окиси цинка в смеси без ТМТД степень структурирования медленно увеличивается по линейному закону. При использовании смеси ZnO и ТМТД степень структурирования заметно возрастает по сравнению со смесями без ТМТД. Увеличение числа поперечных связей происходит при небольших дозировках окиси цинка. Затем, начиная с 3—4 вес. ч. ZnO, степень структурирования в смесях с ТМТД и без него, судя по наклону кривых, изменяется одинаково. В точке перегиба мольное отношение ТМТД: ZnO равно 0,46—0,48, т. е. на каждую молекулу ТМТД приходится примерно две молекулы окиси цинка.

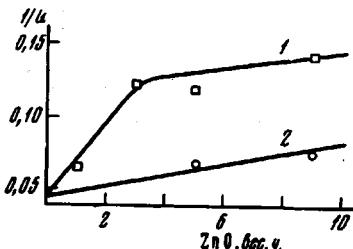


Рис. 1. Зависимость степени структурирования ЭПК ($1/Q$) перекисью дикумила (1,0 вес. ч.) при 160° от содержания окиси цинка: 1 — 4 вес. ч. ТМТД, 2 — без ТМТД

дается и в смесях ЭПК с ZnO и ПДК совместно ТМТД и окиси цинка: степень структурирования вначале быстро возрастает и оказывается значительно выше, чем степень структурирования ЭПК с тем же количеством ПДК без добавок. Однако, начиная с концентрации ПДК 1,2 вес. ч., при дальнейшем увеличении дозировки ПДК степень структурирования воз-

растает линейно (рис. 2, а). Как видно, в смесях ЭПК и ПДК степень поперечного сшивания линейно возрастает с увеличением концентрации перекиси; аналогичная зависимость наблю-

дается и в смеси ЭПК с ZnO и ПДК. При добавлении к смеси ЭПК и ПДК окиси цинка с увеличением концентрации ПДК степень структурирования ЭПК с тем же количеством ПДК без добавок. Однако, начиная с концентрации ПДК 1,2 вес. ч., при дальнейшем увеличении дозировки ПДК степень структурирования воз-

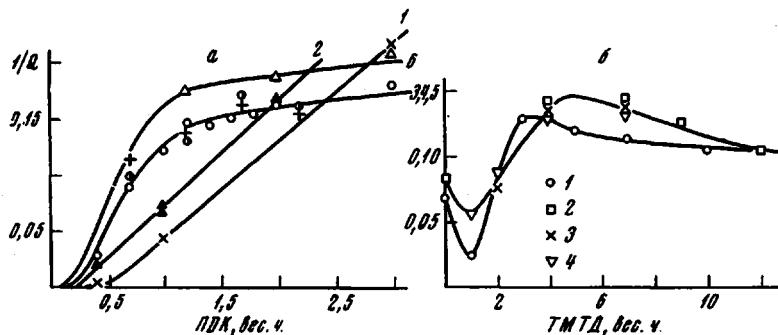


Рис. 2. Зависимость степени структурирования ЭПК от концентрации ПДК (а) и ТМТД (б):

а — температура: 1—3, 6 — 160° , 4 — 150° , 5 — 135° ; добавки: 1 — нет, 2 — 5 вес. ч. ZnO; 3 — 5 вес. ч. ZnO и 4 вес. ч. ТМТД; 6 — 0,3—1 вес. ч. серы; б — 5 вес. ч. ZnO; температура 160° (1, 2), 150° (3) и 135° (4); 1 — 1,0; 2—4 — 1,2 вес. ч. ПДК

растает сравнительно медленно. Такая же зависимость степени структурирования от дозировки ПДК наблюдается в смесях ЭПК с ПДК и серой (рис. 2, а). Эти данные, казалось бы, свидетельствуют о том, что участие ТМТД в протекающих реакциях состоит в образовании активных фрагментов серы, которые способствуют сшиванию молекул, рекомбинируя с полимерными радикалами [10]. Однако при увеличении количества ТМТД в смеси ЭПК с ПДК и ZnO степень структурирования не возрастает линейно, а изменяется по сложной кривой (рис. 2, б). При введении небольших количеств ТМТД степень структурирования уменьшается, проходит через минимум при содержании ТМТД 1 вес. ч., затем возрастает, проходит через максимум при 3—5 вес. ч. ТМТД и вновь несколько уменьшается.

В смесях с большей дозировкой ПДК максимум сдвинут в сторону большего количества ТМТД. При максимальном структурировании мольное соотношение ТМТД : ПДК одинаково для обеих серий опытов и равно 3,95—4,20.

Физико-механические свойства вулканизатов ЭПК с ПДК и серой и со смесями ПДК, ТМТД и ZnO также сильно различаются (табл. 1). Если

Таблица 1

Физико-механические свойства вулканизатов этилен-пропиленового каучука

(Вулканизация 30 мин. при 160°; ЭПК — 100 вес. ч., сажа ТМ-70—50 вес. ч.)

Добавки, вес. ч.				Сопротивление разрыву, кГ/см ²	Удлинение, %	
ПДК	ТМТД	ZnO	серы		относительное	остаточное
1,2	4	5	—	107	630	29
2,0	8	9	—	127	630	30
3,0	10	12	—	123	515	15
3,0	4	5	—	127	580	29
3,0	—	—	—	125	385	8
3,0	—	—	1,0	199	550	23

в присутствии серы сажевые вулканизаты имеют прочность до 200 кГ/см², то с ТМТД и ZnO сопротивление разрыву сажевых резин не превышает 120—130 кГ/см² и близко к сопротивлению на разрыв чисто перекисных вулканизатов. Следует отвергнуть и предположение, что к структурированию приводит взаимодействие полимерных радикалов с тетраметилтиур-аммоносульфидом (ТМТМ), который в больших количествах образуется при термическом распаде ТМТД. При замене в смесях ЭПК с ПДК и окисью цинка ТМТД на ТМТМ структурирование в значительной степени ингибируется; при набухании образуются гели, которые невозможно взвесить (табл. 2). Для того чтобы получить качественные вулканизаты в при-

Таблица 2

Степень структурирования вулканизатов ЭПК с ПДК и различными добавками

(ЭПК — 100 вес. ч., ZnO — 5 вес. ч.)

Добавки, вес. ч.					$1/Q$
ПДК	ТМТД	МБТ	ТМТМ	серы	
1,2	4,0	—	—	—	0,140
1,2	—	—	4,0	—	Гель
1,2	—	—	4,0	1,0	0,115
1,2	—	—	1,0	1,0	0,108
1,2	4,0	—	—	1,0	0,113
1,2	1,0	—	—	1,0	0,118
2,0	—	2,0	—	—	0,077
2,0	—	2,0	—	0,4	0,248

существии ТМТМ, в смесь необходимо вводить серу. Однако смесь ТМТМ и серы также менее эффективна, чем ТМТД без серы. Аналогичная картина наблюдалась и при замене ТМТД на меркаптобензотиазол (МБТ). Без серы МБТ заметно уменьшает степень структурирования (табл. 2), но резко активирует вулканизацию в комбинации с серой.

Для выяснения причин наблюдаемых явлений исследовали кинетику основных процессов, протекающих при вулканизации.

На рис. 3 показано влияние основных компонентов вулканизующей системы на кинетику термического распада ТМТД. Видно, что термический распад ТМТД, оцениваемый по выделению сероуглерода в условиях вулканизации, протекает очень быстро и заканчивается за 20–30 мин. при 140°. Введение ПДК не изменяет характера процесса, а увеличение предельного количества ТМТД естественно приводить к связыванию части ТМТД с полимером. Окись цинка заметно уменьшает количество улетучивающейся серы. При использовании смеси ТМТД, ПДК и окиси цинка летучих серусодержащих продуктов не образуется. Это, конечно, нельзя интерпретировать как подавление термического разложения

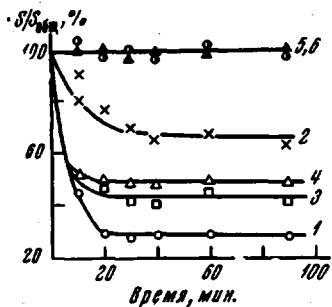


Рис. 3. Кинетика расходования общей серы ТМТД в процессе нагревания смесей ЭПК с ТМТД (5 вес. ч.) при 140°

Добавки (вес. ч.): 1 — нет; 2 — 5 ZnO; 3 — 0,4 ПДК; 4 — 4 ПДК; 5 — 0,4 ПДК + 5 ZnO; 6 — 4 ПДК + 5 ZnO

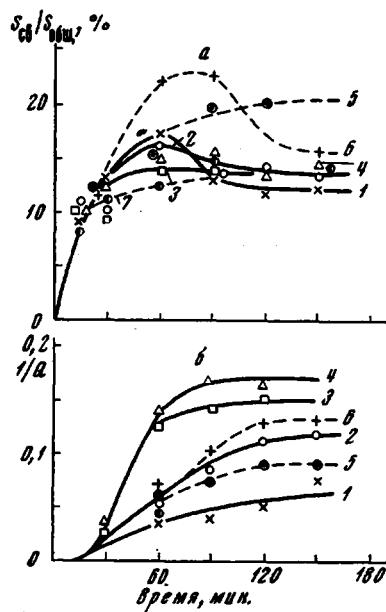


Рис. 4. Кинетика присоединения серы ТМТД (а) и структурирования ЭПК (б) при 135° в смесях с 5 вес. ч. ZnO

Добавки (вес. ч.): 1 — 4 ТМТД + 0,7 ПДК; 2 — 4 ТМТД + 1,2 ПДК; 3 — 4 ТМТД + 1,7 ПДК; 4 — 4 ТМТД + 2,2 ПДК; 5 — 1,2 ПДК + 2 ТМТД; 6 — 1,2 ПДК + 7 ТМТД; 7 — 4 ТМТД + 1,2 ПДК без ZnO

ТМТД, поскольку в это время протекает и присоединение ТМТД к каучуку и структурирование последнего (рис. 4).

Влияние количеств ТМТД и ПДК на кинетику структурирования и присоединения серы изучали при 135 и 150°. Ниже приводятся данные для вулканизации при 135°, когда закономерности реакции выражены более четко.

Присоединение серы ТМТД к ЭПК в изучаемых смесях в большинстве случаев характеризуется кривыми с максимумом в начале реакции

Таблица 3
Кинетика образования диметилдитиокарбамата цинка в процессе вулканизации ЭПК при 135°
(Состав смеси, вес. ч.: ЭПК — 100; ZnO — 5)

Добавки, вес. ч.		Время вулканизации, мин.						
ПДК	ТМТД	15	30	60	90	120	150	180
1,2	4	4,12	3,80	3,96	3,82	4,21	4,00	4,12
1,7	4	3,79	3,50	3,88	3,97	3,59	4,55	3,93
2,2	4	3,97	3,95	4,24	4,24	4,03	—	4,42
1,2	7	6,48	7,27	—	6,11	6,03	6,96	6,82

(рис. 4, а). При постоянной концентрации ТМТД количество связанный серы ТМТД в максимуме уменьшается при увеличении содержания ПДК. При постоянной концентрации ПДК в смеси с содержанием ТМТД 2 вес. ч. максимума на кривой присоединения серы не наблюдается, но он появляется при увеличении содержания ТМТД до 4—7 вес. ч. Предельное количество связанный серы ТМТД в смесях с постоянной концентрацией ТМТД (и различным содержанием ПДК) примерно одинаково, а в смесях с различными дозировками ТМТД оно выше всего в смеси, содержащей 2 вес. ч. ТМТД.

Существенно, что максимум на кривых, характеризующих присоединение серы, достигается через 45—60 мин., т. е. одновременно или чуть позже, чем заканчивается термическое разложение ТМТД в смесях ЭПК с окисью цинка.

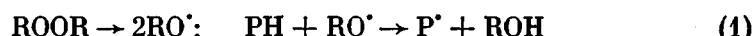
Кинетика структурирования не совпадает с кинетикой присоединения серы ТМТД. Как видно из рис. 4, б, структурирование сопровождается индукционным периодом и происходит не только во время увеличения количества серы до максимума, но и в значительной степени во время отщепления связанный серы после достижения максимума. Заканчивается структурирование одновременно с достижением постоянного предельного количества связанный серы ТМТД. Можно предположить, что структурирование в данном случае протекает в результате вторичных реакций ранее присоединенной к ЭПК серы ТМТД.

Как видно из табл. 3, в процессе вулканизации быстро образуется большое количество ДТКЦ (89—92 %), которое при последующей вулканизации в пределах ошибки опыта остается постоянным.

Наличием ДТКЦ в смеси, по-видимому, объясняется высокое сопротивление старению ЭПК, вулканизованного смесью ПДК, ТМТД и ZnO. Как видно из рис. 5, такие вулканизаты значительно превосходят по стойкости к окислительной деструкции при 165° вулканизаты ЭПК, полученные как только с ПДК, так и со смесью ПДК и серы.

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что лимитирующей стадией вулканизации является взаимодействие ЭПК с перекисью (уравнение (1)). Перекись дикумила не оказывает существенного влияния на термический распад ТМТД, но продукты термического превращения последнего принимают участие в реакциях с полимерными радикалами (рис. 3). К числу продуктов распада ТМТД, реагирующих с полимером, не относятся бирадикалы серы и ТМТМ. Скорее всего это тиильные радикалы, возникающие при термической диссоциации ТМТД.



(В этих уравнениях ROOR — ПДК, а PH — каучук).

При небольших концентрациях ТМТД наиболее вероятным является его симметричный распад (уравнение (2)). Поскольку при этом степень

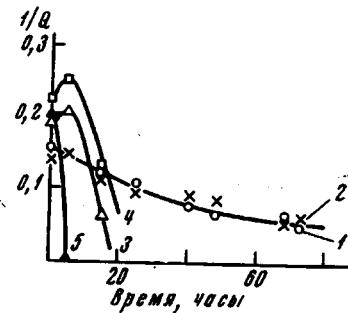
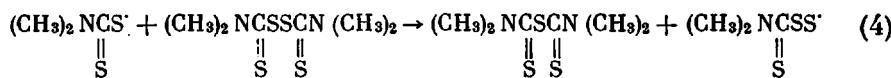


Рис. 5. Изменение степени структурирования в процессе теплового старения при 165° ненаполненных вулканизатов ЭПК

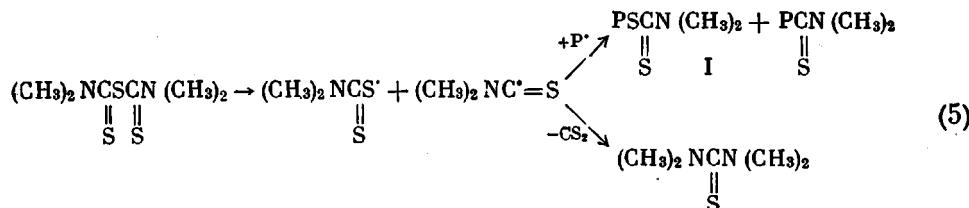
Содержание добавок (вес. ч.): 1 —
1 ПДК + 9 ZnO + 5 ТМТД; 2 —
1 ПДК + 5 ZnO + 4 ТМТД; 3 —
2 ПДК + 0,7 серы; 4 — 3 ПДК +
+ 1 сера; 5 — 3 ПДК

структурирования понижается, а присоединение серы ТМТД описывается монотонной кривой, естественно считать группы I (уравнение (3)) стабильными в условиях вулканизации.

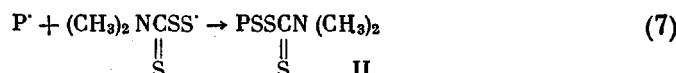
При увеличении концентрации ТМТД становятся возможными реакции между радикалами и молекулами ТМТД, которые приводят к быстрому термическому распаду ТМТД (рис. 3). Изучая полимеризацию стирола и метилметакрилата, инициированную ТМТД, Бениска [11] нашел, что с увеличением концентрации ТМТД скорость полимеризации растет не так быстро, как можно было ожидать, и объяснил это частичной потерей радикалов в результате индуцированного распада подобно тому, как это установлено для перекиси бензоила [12]. Эти процессы начинаются с реакции (4)



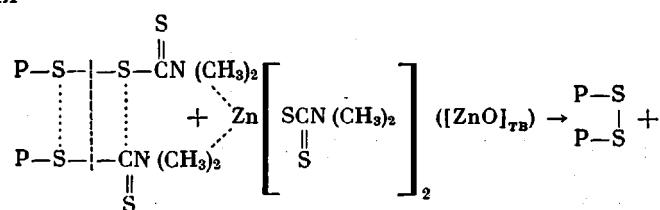
ТМТМ без окиси цинка претерпевает дальнейшие превращения, частично рекомбинируя с полимерными радикалами и частично превращаясь в се-роуглерод и тиомочевину (уравнение (5)), а в присутствии окиси цинка связывается в стабильную цинковую соль (уравнение (6)).

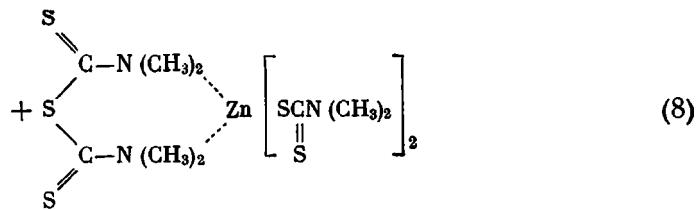


Радикалы $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{NCSS}^\cdot \\ || \\ \text{S} \end{array}$ рекомбинируют с полимерными радикалами, образуя структуры II, присоединенные к полимерной цепи дисульфидной связью



Группы II менее стабильны и, судя по экспериментальным данным, вступают во вторичные реакции, приводящие к структурированию. Заметное увеличение эффективности вулканизации с ТМТД и ПДК достигается только в присутствии окиси цинка, поэтому можно полагать, что цинк в той или иной форме способствует превращениям продуктов присоединения I и II. Вероятно, что эти реакции активируются в результате возникновения донорно-акцепторного взаимодействия между атомами азота ТМТД и атомами цинка в ДТКЦ или на поверхности окиси цинка. Сорбция полярных подвесков ТМТД на полярной поверхности твердой окиси цинка будет способствовать их сближению и увеличению вероятности взаимодействия





В уравнении (8) перечеркнуты рвущиеся и пунктиром обозначены образующиеся связи. Побочным продуктом реакции (8) является ТМТД, поэтому она происходит, если хотя бы одна из двух реагирующих подвесок является группой типа II. Когда таких продуктов присоединения мало (в смесях с 2 вес. ч. ТМТД) или совсем нет (в смеси с ТМТМ), реакция по уравнению (8) маловероятна и структурирование ингибируется. Число активных групп II возрастает при увеличении концентрации ТМТД, но уменьшается при увеличении концентрации ПДК. Естественно, что имеется наблюдаемое на опыте оптимальное соотношение между ТМТД и ПДК, обеспечивающее наилучшее соотношение боковых групп разной сульфидности для максимального выхода реакции (8).

Присоединение радикалов ТМТД к полимеру предотвращает деструкцию молекул в результате изомеризации полимерных радикалов [13], и поэтому при высоком выходе продуктов реакций (7) и (8) степень структурирования оказывается выше, чем с одной перекисью. Действие серы при вулканизации ЭПК также приписывают стабилизации полимерных радикалов [14]. В результате в обоих случаях одинаковым оказывается и вид кривых зависимости степени структурирования от количества ПДК.

В соответствии с развитыми представлениями при вулканизации ЭПК смесью ПДК, ТМТД и окиси цинка образуются преимущественно попечные связи С—S—S—С и С—С (при рекомбинации полимерных радикалов), которые сравнительно мало отличаются по прочности. Сочетания попечных связей, характерного для вулканизации ЭПК смесью ПДК и серы, не образуются, что находит отражение и в меньшей прочности тиураловых вулканизатов по сравнению с серными. Однако тиураловые вулканизаты ЭПК во много раз превосходят серные по теплостойкости (рис. 5), позволяют уменьшить необходимое для вулканизации количество перекиси и, что наиболее существенно, устраниТЬ неприятный запах вулканизатов.

Выводы

1. При вулканизации этилен-пропиленового каучука (ЭПК) перекисью дикумила (ПДК) введение тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) уменьшает, а добавление окиси цинка увеличивает степень структурирования. При вулканизации смесью ТМТД и окиси цинка степень структурирования зависит от концентрации ТМТД.

В присутствии небольших количеств ТМТД степень структурирования уменьшается; при увеличении концентрации ТМТД степень структурирования проходит через минимум и быстро возрастает до максимума при содержании в смеси 3–5 вес. ч. ТМТД.

2. Тетраметилтиураммоносульфид (ТМТМ) ингибирует перекисную вулканизацию ЭПК. Система ТМТМ — сера менее эффективна при перекисной вулканизации, чем комбинация ТМТД и ZnO.

3. Изучена кинетика термического распада ТМТД в среде ЭПК, присоединения серы ТМТД, структурирования полимера и образования диметилдитиокарбамата цинка. На основании полученных данных предложен механизм вулканизации, включающий в качестве промежуточной стадии присоединение к полимерным цепям моно- и дисульфидных остатков ТМТД и их превращение в попечные дисульфидные связи в результате вторичных реакций с участием атомов цинка.

4. Вулканизаты ЭПК, структурированные смесью ПДК, ТМТД и ZnO, несколько уступают по физико-механическим свойствам продуктам, вулканизированным ПДК и серой, и значительно превосходят их по теплостойкости. Замена серы на смесь ТМТД и окиси цинка позволяет устраниить неприятный запах вулканизатов ЭПК.

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

Поступила в редакцию
9 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Рейх, К. Ю. Салник, В. В. Самолетова, Л. С. Иванова, С. А. Михайлова, Каучук и резина, 1961, № 6, 1961.
2. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Полимеры, Сб. трудов проблемных лабораторий ВУЗов, Изд-во МГУ, 1965.
3. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 1, 58, 1959; Коллоидн. ж., 21, 244, 1959.
4. С. Е. Бреслер, Е. Саминский, Э. Казбеков, Ж. техн. физики, 27, 11, 1958.
5. Г. А. Блох, Докл. АН СССР, 129, 361, 1959.
6. С. Мюоге, В. Saville, A. Watson, J. Appl. Polymer Sci., 3, 373, 1960.
7. Д. Шелтон, Е. Мак-Доннел, Каучук и резина, 1960, № 12, 52.
8. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
9. В. А. Шершнев, Диссертация, 1959.
10. Г. А. Блох, Органические ускорители вулканизации каучуков, изд-во «Химия», 1964, стр. 313.
11. J. Beniska, E. Staudner, J. Polymer Sci., C16, 1301, 1967; Chem. Zvesti, 20, 18, 1966.
12. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед., 3, 310, 1277, 1961; 4, 304, 1962.
13. L. O. Amberg, A. E. Robinson, Industr. and Engng Chem., 53, 368, 1961.
14. E. DiGiulio, G. Ballini, Kautschuk und Gummi, 15, WT6, 1962.

VULCANIZATION OF SATURATED ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER WITH TETRAMETHYLTHIURAMDISULPHIDE IN PRESENCE OF DICUMENE PEROXIDE

*A. G. Protcheva, A. A. Dontsov, V. A. Shershnev,
B. A. Dogadkin*

Summary

Kinetics of tetramethylthiuramdisulphide (TMTD) thermal decomposition in the medium of ethylene-propylene rubber (EPR), of sulphur addition, of the structuration and of resing of zink dimethyldithiocarbamate have been studied in course of EPR peroxide vulcanization in presence of TMTD and ZnO. The proposed vulcanization mechanism involves addition of mono- and disulphide residues of TMTD and their conversion to disulphide crosslinks through the reaction with zink compounds.
