

УДК 541.64:678.028:678.43/44

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ УСКОРИТЕЛЕЙ НА СЕРНУЮ  
ВУЛКАНИЗАЦИЮ БРОМИРОВАННОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО  
КАУЧУКА***А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин*

В последнее время большое внимание исследователей и технологов привлекают галоидсодержащие насыщенные полимеры, например хлорполиэтилен и хлорированные этилен-пропиленовые сополимеры, обладающие комплексом ценных свойств [1]. Эти полимеры являются эластомерами и могут применяться только в вулканизованном виде. Для их вулканизации пригодны перекиси [2], диамины [2, 3], а также серные вулканизующие системы [4–7], представляющие особый интерес вследствие широкого применения для сшивания ненасыщенных каучуков. Однако особенности вулканизации галоидсодержащих полимеров изучены недостаточно [5, 6].

Ранее отмечалось, [8], что при введении меркаптобензотиазола (МБТ) в бромированный этилен-пропиленовый каучук (БЭПК) активируется отщепление бромистого водорода и происходит присоединение остатков ускорителя к полимеру, в то же время сшивание БЭПК мало отличается от сшивания этого полимера при нагревании его без добавок. Однако, согласно литературным данным [4, 5, 9], для получения качественных серных вулканизатов галогенированных полимеров необходимы органические ускорители.

С точки зрения развитых нами представлений о серной вулканизации галогенированных полимеров [8] представляло интерес рассмотреть особенности поведения органических ускорителей различного строения при вулканизации этих эластомеров.

В качестве объекта исследования использовали БЭПК, содержащий 8,15% связанныго брома. Методика получения БЭПК и приготовления смесей, условия прессовой вулканизации и методы исследования вулканизатов не отличались от описанных ранее [8]. Сравнивали поведение МБТ, дibenзотиазидисульфида (ДБТД), тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и диметилдитиокарбамата цинка (ДКЦ) при вулканизации БЭПК без добавок и в комбинации с окисью цинка и серой, которые вводились в состав исследованных смесей в количестве 5 и 2 вес. ч. соответственно.

Кинетика дегидробромирования БЭПК, нагреваемого в прессе при 150° в присутствии ускорителей, зависит от типа ускорителя. Введение тиазоловых ускорителей (МБТ и ДБТД) активирует дегидробромирование, но не влияет на предельное количество отщепившегося бромистого водорода по сравнению с термическим дегидробромированием БЭПК без добавок. Скорости дегидробромирования БЭПК в присутствии МБТ и ДБТД примерно одинаковы. ТМТД практически не влияет на отщепление бромистого водорода; в присутствии ДКЦ дегидробромирование замедляется, а предельное количество отщепившегося бромистого водорода уменьшается.

Введение окиси цинка оказывает существенное влияние на кинетику дегидробромирования только в присутствии ТМТД (рис. 1, а), уменьшая

пределное количество отщепляющегося бромистого водорода. Известно, что при нагревании в присутствии окиси цинка ТМТД превращается в ДКЦ [10], поэтому естественно приписать наблюдаемые изменения образованию этого вещества в реагирующей системе.

Параллельно с дегидробромированием происходит присоединение ускорителя к полимеру (рис. 2). В смесях с МБТ и ДБТД присоединяется

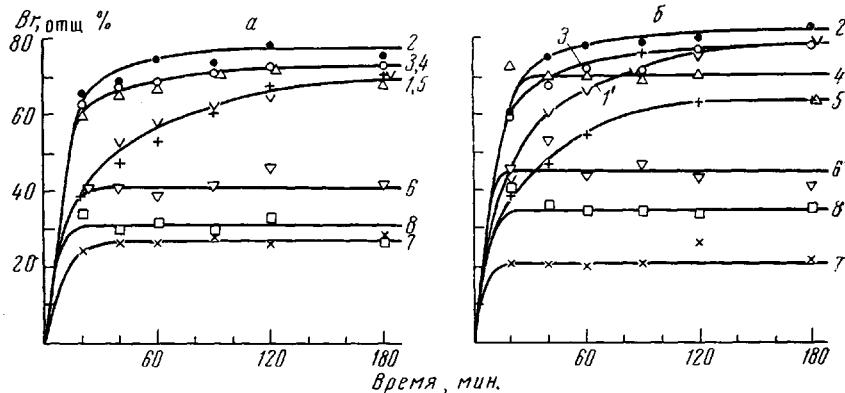


Рис. 1. Кинетические кривые отщепления связанных брома в процессе вулканизации при 150° БЭПК без добавок (1) и в присутствии серы (1'), а также органических ускорителей без серы (а) и с серой (б):  
2 — 3,78 вес. ч. МБТ; 3 — 3,76 вес. ч. ДБТД; 4 — 3,76 вес. ч. ДБТД и окись цинка;  
5 — 2,72 вес. ч. ТМТД; 6 — 2,72 вес. ч. ТМТД и окись цинка; 7 — 6,90 вес. ч.  
ДКЦ; 8 — 6,90 вес. ч. ДКЦ и окись цинка

более половины введенного ускорителя, присоединение ТМТД и ДКЦ составляет ~ 30%. Можно поэтому полагать, что нуклеофильное замещение более характерно для тиазоловых ускорителей. Отщепление брома и связывание серы заканчивается в одно и то же время, следовательно, дегидробромирование БЭПК и присоединение ускорителя к полимеру проходит одновременно.

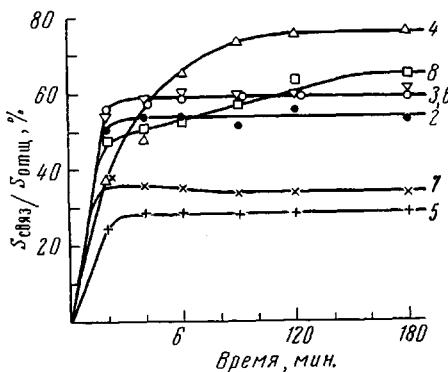


Рис. 2. Кинетика присоединения ускорителей (по связанный сере) к БЭПК в процессе вулканизации при 150° его смесей с органическими ускорителями без элементарной серы:  
1 — 3,78 вес. ч. МБТ; 2 — 3,76 вес. ч. ДБТД; 3 — 3,76 вес. ч. ДБТД и 5 вес. ч. окись цинка;  
4 — 2,72 вес. ч. ТМТД; 5 — 2,72 вес. ч. ТМТД и 5 вес. ч. окись цинка; 6 — 6,9 вес. ч. ДКЦ;  
7 — 6,9 вес. ч. ДКЦ и 5 вес. ч. окись цинка

Введение окиси цинка увеличивает количество связанный серы в присутствии всех исследованных ускорителей. В какой-то мере этот факт можно объяснить образованием неэкстрагируемых ацетоном продуктов взаимодействия окиси цинка с ускорителями или соединениями, образующимися в результате превращений ускорителей в процессе вулканизации. В частности, хорошо известно, что бензотиазилмеркалид цинка в ацетоне не растворяется [11]. Однако это объяснение не является исчерпывающим, поскольку изменения в количестве связанный серы сопровождаются изменениями в характере кинетических кривых. В присутствии

окиси цинка изменяется также скорость реакций, протекающих с участием ускорителя в ходе вулканизации.

Несмотря на то, что тиазоловые ускорители увеличивают скорость дегидробромирования и в значительной степени присоединяются к полимеру, они не влияют на скорость и степень сшивания БЭПК по сравнению с термоструктурированием его без добавок (рис. 3). Введение ДКЦ увеличивает скорость образования поперечных связей и предельную степень сшивания. Образование поперечных связей в присутствии ТМТД проте-

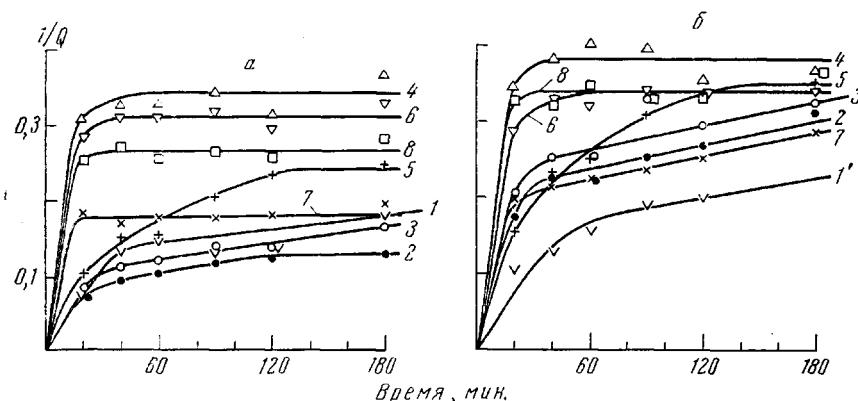


Рис. 3. Кинетика поперечного сшивания БЭПК в процессе вулканизации при 150° без добавок (1) и в присутствии серы (1'), а также органическими ускорителями без серы (а) и с серой (б). Здесь и на рис. 4 обозначения те же, что и на рис. 1

жает с такой же скоростью, как и термоструктурирование БЭПК без добавок, но предельное сшивание несколько выше, чем в смесях с другими ускорителями. По-видимому, в смесях с БЭПК ускорители активируют главным образом внутримолекулярные реакции и мало влияют на межмолекулярные реакции этого полимера. Особенности влияния ДКЦ на сшивание БЭПК объясняются, скорее всего, наличием в молекуле этого ускорителя цинка, который, как было показано ранее [8], способствует протеканию межмолекулярных реакций. Повышение степени сшивания в присутствии ТМТД можно объяснить тем, что при его термическом распаде образуются свободные радикалы, а также элементарная сера [10], принимающая участие в реакциях сшивания.

Введение в БЭПК ускорителей совместно с окисью цинка увеличивает как скорость, так и степень сшивания по сравнению со смесями без окиси цинка (рис. 3, а). Во всех исследованных смесях образование поперечных связей заканчивается за 20–40 мин. Следует отметить, что характер кинетических кривых сшивания в смесях, содержащих ускорители и окись цинка и ДКЦ без окиси цинка, одинаков, что подтверждает высказанное предположение о причинах высокой скорости вулканизации БЭПК под действием ДКЦ. При введении в резиновую смесь, содержащую органические ускорители, элементарной серы появляется возможность взаимодействия между ускорителями и серой. Известно, что при серной вулканизации углеводородных ненасыщенных каучуков ускорители увеличивают как скорость процесса, так и степень поперечного сшивания. В связи с этим представляло интерес исследовать поведение смесей БЭПК с ускорителями и серой.

Кинетические кривые дегидробромирования БЭПК, содержащего серу и исследуемые ускорители, приведены на рис. 1, б. Видно, что в смесях с серой ускорители оказывают на отщепление бромистого водорода такое же влияние, как и в смесях БЭПК без серы. Действительно, тиазоловые ускорители в этом случае ускоряют дегидробромирование, не изменяя

пределное количество отщепляющегося брома. Под действием комбинации ТМТД и серы дегидробромирование протекает с такой же скоростью, как и в смеси БЭПК и серы без ускорителей. В присутствии ДКЦ количество отщепляющегося брома невелико, но процесс заканчивается очень быстро.

Окись цинка ускоряет дегидробромирование в смесях со всеми исследованными ускорителями.

Эти наблюдения показывают, что сера не подавляет непосредственных реакций ускорителей с БЭПК. В то же время введение ускорителей заметно увеличивает количество связанный серы (рис. 4). Наименьшей эффективностью среди исследованных ускорителей обладает ТМТД.

Такое поведение его при вулканизации насыщенного БЭПК не является неожиданным, поскольку ТМТД претерпевает в условиях вулканизации быстрый термический распад. МБТ уступает ДБТД по активности в реакциях присоединения серы. Аналогичные наблюдения были сделаны ранее при изучении влияния этих ускорителей на сшивание полиэтилена серой [12].

Наибольшая скорость присоединения серы наблюдается в присутствии ДКЦ, который является ультраускорителем при вулканизации ненасыщенных каучуков.

Введение окиси цинка сильнее всего сказывается на эффективности МБТ. Действие окиси цинка весьма эффективно также в смесях с ТМТД и ДКЦ, где она подавляет процессы термической деструкции ускорителей, и проявляется в меньшей степени в смесях с ДБТД.

Влияние ускорителей на сшивание серусодержащих смесей

Рис. 4. Кинетика присоединения серы к БЭПК в процессе вулканизации при 150° элементарной серой (1), а также органическими ускорителями без серы (а) и с серой (б)

БЭПК существенно не отличается от их влияния на связывание серы. Как показывают данные, приведенные на рис. 3, б, наибольшее сшивание имеет место в присутствии дисульфидных ускорителей (ДБТД и ТМТД), которые в условиях вулканизации диссоциируют с образованием свободных радикалов. МБТ и ДКЦ уступают им по эффективности.

Точно так же окись цинка оказывает наибольшее влияние на сшивание БЭПК в присутствии серы и МБТ и в меньшей степени активирует сшивание в присутствии ДБТД и ДКЦ. Кроме того, введение окиси цинка позволяет устранить пористость, которая характерна для вулканизатов с серой и исследованными ускорителями, кроме ДКЦ.

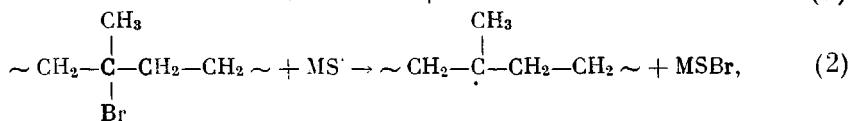
### Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что при серной вулканизации галогенированных насыщенных полимеров ускорители серной вулканизации реагируют в двух основных направлениях.

Во-первых, они вступают в непосредственное взаимодействие с БЭПК, вызывая отщепление бромистого водорода и присоединяясь к полимерным цепям. Тиазоловые ускорители в этом отношении активнее чем диокарбаматные. В процессе вулканизации ДБТД превращается в МБТ,

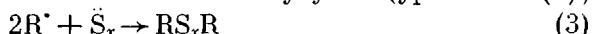
и поэтому смеси с тиазоловыми ускорителями всегда содержат вещество, имеющее кислотный характер. Кроме того, известно, что меркаптаны вступают в реакции нуклеофильного замещения с галоидсодержащими соединениями [13]. ТМТД в отсутствии окиси цинка претерпевает глубокий термический распад и вследствие этого не присоединяется в заметной степени к БЭПК, хотя и несколько активирует его спивание. В молекулах ДКЦ содержатся аминогруппы, которые связывают бромистый водород и подавляют термическое дегидробромирование. Аминогруппы не содержат атомов водорода, и поэтому малые количества ДКЦ присоединяются к БЭПК. Наличие в молекулах ДКЦ цинка ускоряет реакции поперечного спшивания, подобно тому, как это имеет место в БЭПК под действием окиси цинка [8].

Во-вторых, в присутствии серы развиваются реакции ускорителей с серой и каучуком, приводящие к образованию поперечных связей. Анализ кинетических данных показывает, что эти реакции скорее напоминают соответствующие реакции в насыщенных полимерах [12], чем в ненасыщенных каучуках. Поэтому можно представить себе следующий механизм их действия. В условиях вулканизации дисульфидные ускорители распадаются на радикалы. Последние дегидрируют немодифицированные насыщенные полимеры лишь при температурах около  $200^{\circ}$ , поэтому в смесях БЭПК они скорее всего отрывают атом брома от полимерной цепи



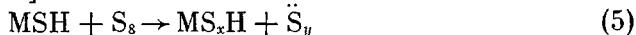
где MSSM — ДБТД, а  $\text{MS}^{\cdot}$  — меркаптобензтиазильный радикал.

Возникшие полимерные радикалы  $\text{R}^{\cdot}$  взаимодействуют с серой с образованием поперечных связей (уравнение (3)) и с радикалами ускорителя, в результате чего ускоритель связывается с каучуком (уравнение (4))



Высокую активность комбинаций серы, МБТ и окиси цинка можно объяснить протеканием реакций, приводящих к образованию меркаптобензтиазильных радикалов  $\text{MS}^{\cdot}$  [12]. По-видимому, аналогично развивается серная вулканизация и в смесях с ТМТД. Однако эффективность ее снижается вследствие одновременно протекающего термического распада этого ускорителя.

Предложенная схема не объясняет интенсивного присоединения серы и поперечного спшивания в присутствии МБТ без окиси цинка, который в условиях вулканизации не распадается на радикалы, а преимущественно реагирует с серой [14]



Можно допустить, что персульфидные производные подобно МБТ присоединяются к полимерной цепи в реакции нуклеофильного замещения



Возникшие при этом полисульфидные подвески в результате реакций (7), (2) и (8) превращаются в поперечные связи (по аналогии с [15])



Помимо этого нельзя исключить протекание на более поздних стадиях процесса вулканизации реакций, связанных с появлением в полимерных цепях двойных связей, а также поперечного спшивания в результате взаимодействия БЭПК с окисью цинка [8].

## Выводы

1. Исследована кинетика отщепления связанных брома, присоединения серы ускорителя и элементарной серы, а также поперечного спшивания при нагревании бромированного этилен-пропиленового каучука с ускорителями серной вулканизации — меркаптобензотиазолом, дифенилтиазидисульфидом, тетраметилтиурамдисульфидом и диэтилдитиокарбаматом цинка как без элементарной серы, так и в ее присутствии.

2. Показано, что в смесях без элементарной серы и окиси цинка ускорители активируют главным образом внутримолекулярные реакции и сравнительно мало влияют на реакции поперечного спшивания.

3. При серной вулканизации бромированного этилен-пропиленового каучука ускорители реагируют в двух направлениях. Во-первых, они вступают в непосредственное взаимодействие с полимером, активируя внутримолекулярные реакции, и во-вторых, реагируют с серой и каучуком с образованием поперечных связей.

4. Анализ кинетических данных показывает, что процессы, протекающие при серной вулканизации бромированного этилен-пропиленового каучука, ближе к аналогичным реакциям в насыщенных полимерах, чем к реакциям в непредельных каучуках. Однако на более поздних стадиях вулканизации нельзя исключать реакций, связанных с появлением в полимерных цепях двойных связей в результате дегидробромирования.

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

Поступила в редакцию  
3 II 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. V. Raff, J. B. Allison, *Polyethylene*, N. Y., 1956.
2. F. S. Csaszar, N. M. Galinsky, *Rubber Age*, **100**, 49, 1968.
3. R. P. Evans, J. I. Jones, *Chem. Ind.*, 1958, 915.
4. G. Crespi, M. Bruzzone, *Chimica e Industria*, **43**, 137, 1961.
5. G. Natta, G. Crespi, A. Valvassori, G. Sartori, *Rubber Chem. and Technol.*, **36**, 1583, 1963.
6. H. S. Makowski, W. P. Cain, P. E. Wei, *Industr. and Engng Chem., Product Res. and Develop.*, **3**, 282, 1964.
7. И. А. Лившиц, В. П. Рейх, К. Ю. Салник, Ф. М. Сорокина, *Каучук и резина*, 1963, № 5, 11.
8. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, *Высокомолек. соед.* **A11**, 2630, 1969.
9. M. Bruzzone, G. Crespi, *Chimica e Industria* **42**, 1226, 1960.
10. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, *Успехи химии*, **30**, 1014, 1961.
11. К. Д. Петров, *Ж. прикл. химии*, **16**, 214, 1943.
12. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, *Полимеры*, Изд-во МГУ, 1965, стр. 78.
13. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, т. 5, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 450.
14. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, *Докл. АН СССР*, **108**, 259, 1956; *Коллоидн. ж.* **20**, 3, 1958.
15. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, *Высокомолек. соед.*, **6**, 2015, 1964.

## INFLUENCE OF ORGANIC COMPOUNDS ON THE VULCANIZATION | OF BROMINATED ETHYLENE—PROPYLENE RUBBER BY THE ADDITION

*A. A. Dontsov, S. P. Novitskaya, B. A. Dogadkin*

### Summary

The kinetics of interaction between brominated ethylene-propylene rubber (BEPR) and mercaptobenzothiazole, dibenzothiazyldisulfide, tetramethylthiuramdisulfide and zinc diethyldithio carbamate in the presence of sulfur and in the absence of it were studied. In the absence of sulfur these organic compounds activate mainly intramolecular reactions. In the presence of sulfur they react with sulfur and rubber to form crosslink bonds as well. Processes occurring during the sulfur vulcanization of BEPR have a similar mechanism with analogous reactions of saturated polyolefines.