

УДК 547.548:678.028

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ФТАЛЕВОГО  
АНГИДРИДА КАК ЗАМЕДЛИТЕЛЯ ПРЕЖДЕВРЕМЕННОЙ  
ВУЛКАНИЗАЦИИ*А. А. Кашина, Б. А. Догадкин, А. В. Добромыслова*

Основной причиной структурных изменений, происходящих в процессе преждевременной вулканизации, является взаимодействие каучука с серой [1]. Введение в систему каучук — сера — ускоритель органических соединений с различными функциональными группами в качестве замедлителей преждевременной вулканизации значительно снижает скорость присоединения серы.

Предполагалось, что замедлители образуют с ускорителем вулканизации комплексные соединения, устойчивые при температурах изготовления и обработки смесей, и распадаются при более высоких температурах вулканизации, освобождая ускоритель [2]. Подбор замедлителей производится чисто эмпирическим путем, и механизм их действия не выяснен.

В качестве объекта исследования нами был выбран фталевый ангидрид (ФА) как наиболее распространенный в промышленности антискорачинг. В одной из работ для выяснения механизма действия ФА исследова-

**Влияние предварительного нагревания смесей ингредиентов на время вулканизации ненаполненных смесей при 120° (вес. ч.)**

Смесь, №	τ + 30, мин.	НК	S	МБТ	ZnO	Стеариновая кислота	Неозон Д	ФА
1	23	100	2	0,5	5	1,5	1	—
2	84	100	2	0,5	5	1,5	1	0,5
3	27	100	2	0,5*	5*	1,5	1	—
4	30	100	2	0,5*	5*	1,5*	1	—
5	23	100	2*	0,5*	5*	1,5*	1	—
6	79	100	2	0,5*	5*	1,5	1	0,5
7	77	100	2	0,5*	5*	1,5*	1	0,5
8	52	100	2*	0,5*	5*	1,5*	1	0,5
9	71	100	2	0,5*	5	1,5	1	0,5*
10	82	100	2	0,5*	5*	1,5	1	0,5*
11	45	100	2	0,5*	5*	1,5*	1	0,5*
12	31	100	2*	0,5*	5*	1,5*	1	0,5*
13	73	100	2	0,5	5*	1,5	1	0,5*
14	35	100	2	0,5	5*	1,5*	1	0,5*

\* Ингредиенты до смешения подвергали предварительному совместному нагреванию.

ли изотопный обмен S<sup>35</sup> в системе меркаптобензотиазол (МБТ) — сера — дифенилгуанидин. Было показано, что ФА замедляет процесс обмена серы при 125°. Это позволило предположить, что ФА взаимодействует с МБТ, и образующийся продукт содержит менее обменоспособную серу [3]. В связи с этим представляло интерес исследовать взаимодействие ФА с агентами вулканизации.

**Взаимодействие ФА с агентами вулканизации.** Для изучения взаимодействия ФА с МБТ и серой применяли метод спектрального анализа в УФ-области спектра. Предварительно было установлено, что растворы ФА, МБТ и серы в циклогексане обнаруживают характерные максимумы поглощения: ФА — при 285 ( $\epsilon = 1650$ ) и при 295 м $\mu$ к ( $\epsilon = 1684$ ); МБТ — при 326 ( $\epsilon = 1570$ ) и сера — при 262 м $\mu$ к ( $\epsilon = 874$ ). Нагревание ФА в циклогексане при 120° в течение 2 час. не приводит к изменению его

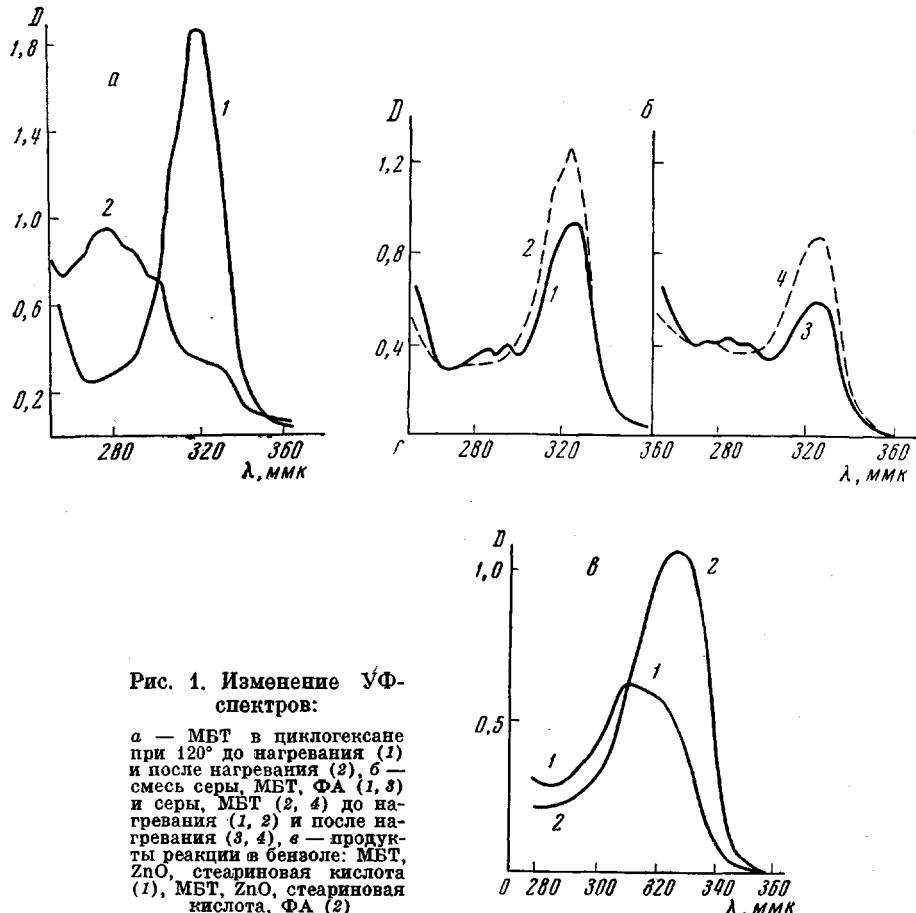


Рис. 1. Изменение УФ-спектров:

а — МБТ в циклогексане при 120° до нагревания (1) и после нагревания (2), б — смесь серы, МБТ, ФА (1, 2) и серы, МБТ (2, 4) до нагревания (1, 2) и после нагревания (3, 4), в — продукты реакции в бензole: МБТ, ZnO, стеариновая кислота (1), МБТ, ZnO, стеариновая кислота, ФА (2)

спектра поглощения. В то же время нагревание растворов МБТ в аналогичных условиях приводит к смещению максимума поглощения в область 275—280 м $\mu$ к (рис. 1, а). Вероятно, что в данном случае имеет место тиол-тионовая тautомерия, либо окисление МБТ до альтакса. Однако при нагревании раствора МБТ в циклогексане в инертной среде также наблюдается указанное смещение максимума. При совместном нагревании в циклогексане ФА и МБТ, взятых в эквимолярном отношении, спектр ФА не изменяется, а спектр МБТ изменяется так же как и при нагревании МБТ в отсутствие ФА. При совместном нагревании ФА, МБТ и серы спектры всех трех компонентов остаются без изменения (рис. 1, б). Нагревание ФА с МБТ в расплаве при 120—160° также не привело к образованию новых продуктов.

Таким образом, непосредственное взаимодействие ФА с МБТ при 120—160° не было обнаружено. Однако, если ФА нагреть с ингредиентами резиновой смеси до введения их в смесь, то наблюдается уменьшение эффекта ФА как антискорчинга.

На основе натурального каучука (НК) были приготовлены ненаполненные смеси состава (вес. ч.): НК — 100, S — 2,0, МБТ — 0,5, ZnO — 5,0, стеариновая кислота — 1,5, неозон Д — 1,0, ФА — 0,5. Ингредиенты в различных комбинациях (таблица) предварительно до введения в резиновую смесь нагревали в запаянных ампулах при 120° в течение 120 мин. Смеси испытывали на пластометре типа Муни при 120° и за время вулканизации принимали время, необходимое для увеличения вязкости на 30 единиц по сравнению с минимальной, т. е.  $\tau + 30$ .

Как видно из таблицы, предварительное нагревание ингредиентов без ФА очень незначительно изменяет эффект ФА, за исключением смеси 8, где до введения в резиновую смесь совместно нагревали серу, МБТ, ZnO, стеариновую кислоту. В этом случае наблюдается уменьшение влияния

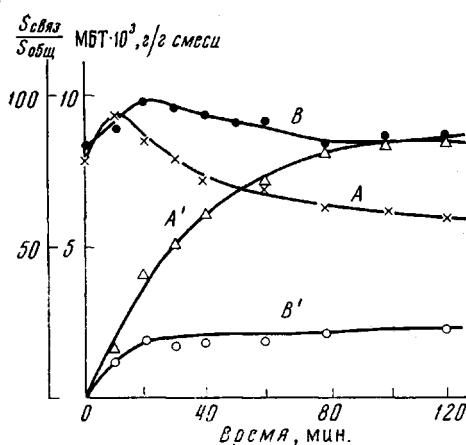
ФА, как антискорчинга. Если же серу, МБТ, ZnO и стеариновую кислоту нагревать до смешения совместно с ФА (смесь 12), то эффект ФА как замедлителя вулканизации почти совсем исчезает. Значительное уменьшение эффекта ФА наблюдается уже при совместном нагревании ФА, ZnO и стеариновой кислоты (смесь 14). Вероятно, в результате нагревания ФА с ZnO и стеариновой кислотой образуется Zn-соль фталевой кислоты, которая, как показали наши испытания, является очень слабым антискорчингом. Совместное нагревание ФА с МБТ почти не влияет на время скорчинга. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ФА не вступает в реакцию непосредственно с МБТ, но взаимодействует с окисью цинка и стеариновой кислотой. Как известно,

Рис. 2. Кинетика изменения концентрации свободного МБТ и связанной серы в ненаполненной смеси состава:

НК — 100; S — 2,0; МБТ — 1,0; ZnO — 5,0, стеариновая кислота — 2,0 (A, A'); введена 1,0 вес. ч. ФА (B, B'); A, B — кинетика изменения концентрации МБТ; A', B' — кинетика присоединения серы

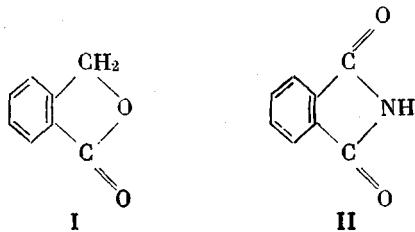
при взаимодействии МБТ с металлами второй группы периодической системы элементов образуются комплексные соединения, в которых металл может быть связан дополнительными валентностями как с серой, так и с азотом тиазолового кольца. По данным Корана [4] стеариновая кислота, МБТ, ZnO, взятые в мольных соотношениях 4 : 4 : 2, образуют молекулярный комплекс, который плавится при 108—109°, полностью растворяется в бензоле и соответствует эмпирической формуле  $[ZnMBT]_2[Zn\text{-стеарат}] \cdot ZnO$ . Если в указанную смесь добавить ФА и нагревать при 120°, то получается неоднородный продукт, который не имеет четкой точки плавления и лишь частично растворяется в бензоле; при этом ZnO остается в осадке. УФ-спектры бензольного раствора молекулярного комплекса имеют максимум поглощения в области 310 мк. Введение ФА смешает этот максимум в область 326 мк, характерную для МБТ (рис. 1, в). По-видимому, ФА препятствует образованию комплекса, так как в силу своей более высокой реакционной способности быстрее взаимодействует с ZnO и стеариновой кислотой и, таким образом, мешает МБТ участвовать в образовании молекулярного комплекса и, следовательно, препятствует ускорению вулканизации.

Исследование кинетики изменения концентрации свободного МБТ в ненаполненных смесях подтверждает это предположение (рис. 2). Смеси вулканизовали в электропрессе при 120° в течение различного времени. Свободный МБТ определяли в бензольном растворе с помощью УФ-спектроскопии [5]. Как видно из рисунка, концентрация свободного МБТ в



системе *A* по мере нагревания уменьшается, концентрация связанный серы увеличивается. В системе *B* в присутствии 1 вес. ч. ФА концентрация свободного МБТ по мере нагревания почти не меняется, т. е. расход МБТ значительно уменьшается по сравнению с системой *A* и резко уменьшается скорость присоединения серы. Таким образом, сопоставляя полученные результаты, можно сказать, что ФА, взаимодействуя со стеаратом цинка, препятствует образованию молекулярного комплекса, состоящего из ускорителя и активатора вулканизации. Взаимодействием ФА с окисью цинка и стеариновой кислотой можно объяснить и уменьшение эффекта ФА как антискорчинга при нагревании его с ZnO и стеариновой кислотой до введения в смесь. Но так как ZnO и стеариновая кислота вводятся в смесь в избытке, то после того, как ФА полностью израсходуется, создаются условия для нормального хода реакции вулканизации.

**Взаимодействие ФА с полимером.** Для ФА весьма характерны реакции конденсации с различными органическими соединениями, в которых участвует только одна из двух карбонильных групп ФА. Установлено, что при изотопном обмене с C<sup>14</sup> участвует также только одна карбонильная группа ФА [6]. Продукт восстановления ФА — фталид (I) не способен к изотопному обмену. Свойства ФА как ингибитора преждевременной вулканизации определяются совокупностью двух карбонильных групп и группы —C—O—C— в молекуле ФА. При исключении одной из этих трех активных групп ФА теряет свойства антискорчинга. На основании полученных нами данных фталид (I) и фталимид (II) не являются ингибиторами преждевременной вулканизации.



Высокая активность ангидридной группы ФА по сравнению с другими ангидридами карбоновых кислот, которая проявляется в замедлении процесса вулканизации, определяется влиянием двойных связей бензольного кольца, сопряженного с карбонильными группами ангидрида. Принимая во внимание высокую реакционную способность ФА, можно было предполагать, что он в условиях вулканизации взаимодействует с полимером.

Для проведения реакции ФА с полимером последний очищали от примесей холодной экстракцией: НК и СКД — ацетоном, СКС-30АМ — смесь этилового спирта и толуола (7 : 3) в токе азота в течение 60 час., ФА (2 вес. ч.) вводили в полимер на микровальцах в инертной среде. Полученные смеси нагревали в электропрессе при 120° в течение различного времени. Непрореагировавший ФА удаляли экстракцией горячим ацетоном. Сухой остаток ацетонового экстракта растворяли в воде, и полученную фталевую кислоту титровали 0,02 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. Возможность применения описанного метода анализа была предварительно проверена на контрольных образцах.

На рис. 3 приведены результаты определения изменения концентрации свободного ФА в процессе нагревания его совместно с НК и СКС-30АМ. В НК могут содержаться аминокислоты, неизвлекаемые горячим ацетоном, и ФА в этом случае может взаимодействовать с указанными кислотами. Однако, сопоставляя результаты анализа ацетонового экстракта смеси ФА с НК и СКС-30АМ, который достаточно полно очищается от примесей, можно предполагать, что наблюдаемое уменьшение концентрации свободного ФА происходит вследствие его взаимодействия с полимером.

Количество свободного ФА при нагревании с НК значительно уменьшается при введении в смесь ZnO и еще больше при введении ZnO и стеариновой кислоты. Стеариновая кислота в этом случае, вероятно, играет роль активатора и переводит ZnO в стеарат цинка. В ненаполненной смеси ФА расходуется почти полностью уже после 5 мин. нагревания (рис. 3, а). При сопоставлении количества ФА, извлеченного из сырой смеси каучука с ФА, с исходным количеством ФА было обнаружено, что почти 40% количества введенного ФА расходуется уже при смешении на вальцах. Принимая во внимание, что при изготовлении смеси на вальцах возможны потери, ФА вводили в раствор НК в циклогексане; затем из раствора получали пленки, которые нагревали в прессе при 120° в течение различного

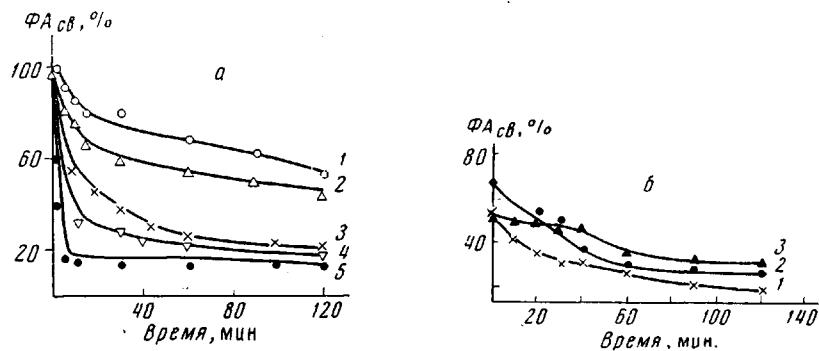


Рис. 3. Изменение концентрации свободного ФА при нагревании с полимером при 120° (а) и при нагревании с НК и СКД в зависимости от способа введения ФА в каучук (б)

а: 1 — НК + ФА; 2 — СКС — 30АМ + ФА, 3 — НК + ФА + ZnO; 4 — НК + ФА + ZnO + стеариновая кислота; 5 — ненаполненная смесь с 2 вес. ч. ФА; б: 1 — НК + ФА — смесь готовили на вальцах; 2 — НК + ФА — пленка, полученная из раствора; 3 — СКД + ФА — пленка, полученная из раствора

времени. Свободный ФА определяли по описанной выше методике. Определение в этом случае свободного ФА в пленках до нагревания снова показало, что ФА расходуется уже при комнатной температуре в данном случае примерно на 50% от введенного количества. Сравнение результатов исследования изменения концентрации свободного ФА при нагревании с НК в пленках, полученных из раствора смеси, и в смеси, полученной на вальцах, показывает, что реакция происходит примерно с одинаковой скоростью независимо от способа введения ФА в полимер (рис. 3, б). Аналогичные результаты были получены при нагревании ФА с полимером СКД: при смешении на вальцах расходуется около 40% и при изготовлении смесей в растворе при комнатной температуре — около 50%. При последующем нагревании ФА реагирует с СКД с меньшей скоростью, чем с НК. С увеличением исходной концентрации ФА количество ФА, присоединенного к полимеру, увеличивается. Однако при введении около 4 вес. ч. ФА наступает как бы предел насыщения.

Такая же зависимость наблюдается при введении в смесь ZnO, но количество связанного ФА повышается, и предел насыщения достигается примерно при 8 вес. ч. введенного ФА. В ненаполненной смеси при увеличении концентрации ФА от 1 до 5 вес. ч. наблюдается полное присоединение ангидрида (рис. 4). Реакция взаимодействия ФА с НК исследовалась методом УФ- и ИК-спектроскопии. Все ангидриды дают две полосы поглощения, обусловленные наличием карбонильных групп. ФА имеет характерные полосы поглощения в ИК-спектрах при 1845—1775  $\text{cm}^{-1}$  и в УФ-спектрах при 286 и 295 мкм. После проведения реакции ФА с каучуком в ИК-спектрах полосы, характерные для свободных ангидридных групп, отсутствуют, но появляется новая полоса поглощения при

$1720 \text{ см}^{-1}$ , характерная для карбоксильных групп. В ИК-спектре чистого каучука после нагревания эти полосы отсутствуют (рис. 5, а). В УФ-области спектра наблюдали аналогичное изменение. НК после нагревания с ФА при  $120^\circ$  растворяли в циклогексане и снимали УФ-спектры относительно раствора каучука. Полосы, характерные для ангидрида, исчезали и появлялась новая полоса при  $280 \text{ мкм}$ , что соответствует карбоксильной группе. С увеличением количества введенного ФА увеличивается интенсивность поглощения (рис. 5, б). Следовательно, можно предположить, что при взаимодействии ФА с полимером происходит разрушение ангидридной группировки с образованием карбоксильной группы. Присоединение ФА к НК, по-видимому, происходит по месту  $\alpha$ -метиленового атома во-

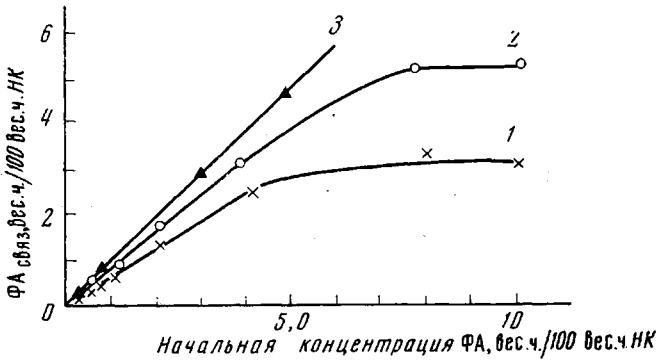
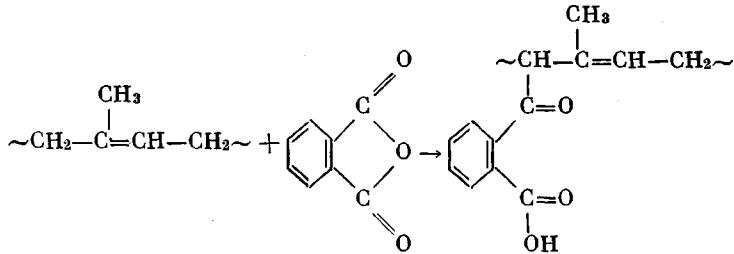


Рис. 4. Зависимость количества связанного ФА от начальной концентрации ФА:

1 — НК + ФА; 2 — НК + ФА + ZnO, 3 — ненаполненная смесь

дорода, так как для ФА наиболее характерными являются реакции взаимодействия с различными органическими соединениями, содержащими подвижные атомы водорода, с образованием кетокислот.



Если допустить, что ФА присоединяется к полимеру по месту активных центров, то можно ожидать снижения активности полимера при последующей вулканизации. С этой целью исследовали кинетику присоединения серы в процессе вулканизации ненаполненных смесей, приготовленных на основе модифицированного полимера: каучук, смешанный с ФА, предварительно нагревали в прессе при  $120^\circ$  в течение 120 мин., затем экстрагировали горячим ацетоном для удаления свободного ФА. Для устранения влияния предварительного нагревания полимера на реакцию с серой нагревали одновременно чистый полимер, который также экстрагировали горячим ацетоном.

Как видно из рис. 6, 7, описанная модификация приводит к замедлению присоединения серы и значительному увеличению времени скорчинга. Модификация каучука ФА в присутствии ZnO более резко замедляет присоединение серы (рис. 6, кривая 3).

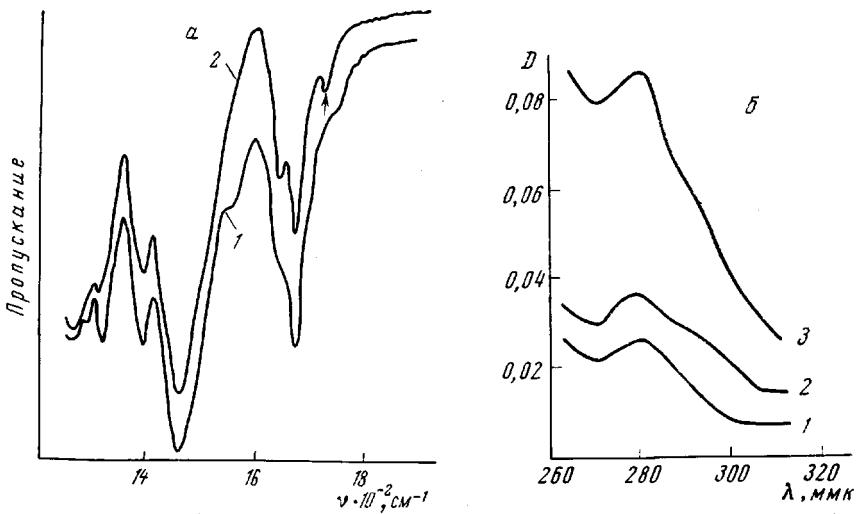


Рис. 5. ИК- (а) и УФ-спектры (б) пленок НК с ФА после нагревания при 120°  
а: 1 — НК, 2 — НК + ФА; б: 1 — 2, 2 — 4 и 3 — 8 вес. ч. ФА

Таким образом, в присутствии окиси цинка, с одной стороны, мы наблюдали увеличение количества ФА, вступившего во взаимодействие с полимером, а с другой — значительное снижение реакционной активности полимера в реакции с серой. Увеличение количества связанного ФА может происходить вследствие образования цинковой соли фталевой кислоты. Однако испытание цинковой соли фталевой кислоты в качестве анти-скорчинга показало, что она является очень слабым замедлителем вулканизации. Кроме того, было показано, что продукты взаимодействия окиси цинка и ФА не

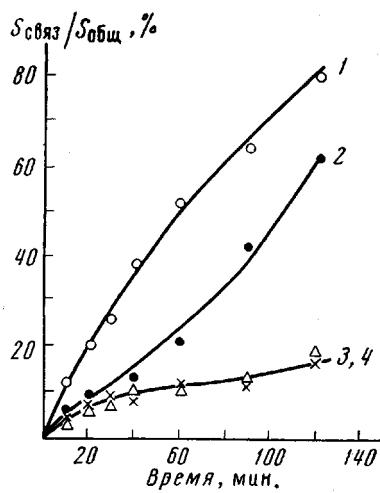


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика присоединения серы в ненаполненной смеси на основе НК, модифицированного ФА при 120°:  
1 — контрольная смесь без ФА, 2 — НК, модифицированный ФА, 3 — то же в присутствии ZnO; 4 — то же, продукты взаимодействия ФА и ZnO удалены из полимера

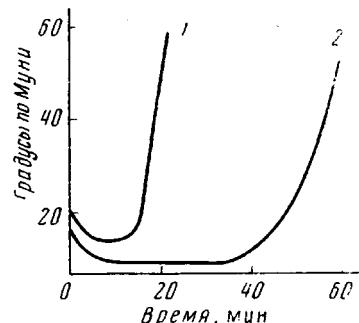


Рис. 7

Рис. 7. Влияние модификации каучука ФА на время скорчинга:

1 — контрольная смесь без ФА, 2 — смесь на основе НК, модифицированного ФА

влияют на скорость присоединения серы при вулканизации: каучук нагревали с ZnO и ФА при 120°, экстрагировали горячим ацетоном, затем растворяли в циклогексане, центрифугировали, и из очищенных растворов

получали пленки. На основе таких пленок готовили ненаполненную смесь и исследовали кинетику присоединения серы (рис. 6, кривая 4). В ИК-спектре каучука после нагревания с ФА в присутствии окиси цинка наблюдали большие изменения по сравнению со спектрами каучука, нагревенного только с ФА.

Наряду с полосой поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$  появляется очень интенсивное поглощение в области  $1500$ — $1550\text{ см}^{-1}$ , и изменяется вид спектра в области  $1600$ — $1650\text{ см}^{-1}$ . Появление новых полос поглощения можно отнести за счет образования соли, так как диссоциация кислот приводит к тому, что оба атома кислорода, связанные с углеродом, становятся равнозначными, причем исчезает полоса карбонильного поглощения и появляется новое поглощение в области  $1550$  и  $1400\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы возникают в результате симметричных и антисимметричных колебаний группы  $\text{COO}^-$  [7]. После удаления из полимера продуктов взаимодействия  $\text{ZnO}$  и ФА получали спектр, аналогичный спектру каучука после нагревания с ФА, т. е.  $\text{ZnO}$  не вызывает никаких дополнительных изменений в каучуке, и наблюдаемые изменения в ИК-спектрах следует отнести за счет продуктов реакции  $\text{ZnO}$  с ФА. Необходимо отметить, что взаимодействия ФА с  $\text{ZnO}$  при непосредственном нагревании их при  $120^\circ$  не происходит. Таким образом, введение  $\text{ZnO}$  в смесь каучука и ФА не приводит к получению какого-либо нового продукта реакции каучука с ФА, не ускоряет реакцию взаимодействия каучука, в результате чего снижается способность полимера к реакции с серой.

### Обсуждение результатов

За последнее время рядом авторов были выдвинуты теории, согласно которым МБТ образует с  $\text{ZnO}$  и стеариновой кислотой или стеаратом цинка комплексное соединение, более активное, чем МБТ [8]. Первой стадией образования комплекса в данном случае является образование меркаптида цинка. Ауэрбах наблюдал, что при вулканизации в присутствии МБТ имеет место индукционный период, в течение которого содержание МБТ падает до минимального значения, и только после этого начинается вулканизация [8]. При введении ФА увеличивается индукционный период, так как ФА препятствует образованию молекулярного комплекса МБТ— $\text{ZnO}$ —стеариновая кислота на начальной стадии вулканизации. ФА, как более реакционноспособный, быстрее взаимодействует с  $\text{ZnO}$  и стеариновой кислотой. Таким образом, время пребывания МБТ в системе в неизменном состоянии увеличивается, и в связи с этим увеличивается индукционный период. С исчезновением в системе свободного ФА можно было бы ожидать устранения препятствия для образования молекулярного комплекса. На основании анализа ацетонового экстракта ненаполненной резиновой смеси, содержащей 1 вес. ч. ФА, установлено, что уже после 5 мин. нагревания при  $120^\circ$  свободный ФА в смеси не обнаруживается. Однако, еще в течение длительного времени в системе, содержащей ФА, наблюдается значительное замедление присоединения серы к полимеру при  $120^\circ$ . Такое замедление вулканизации при  $120^\circ$  происходит не только вследствие взаимодействия ФА с ингредиентами резиновой смеси, но и вследствие реакции его с полимером. Реакция ФА с полимером проходит довольно энергично уже при комнатной температуре. По-видимому, ФА присоединяется к наиболее активным центрам молекул полимера, содержащим подвижный атом водорода. Уменьшение концентрации активных центров полимера в свою очередь приводит к снижению скорости вулканизации. Требуется некоторое время, чтобы вызвать образование новых активных центров в полимере. Чем выше температура вулканизации, тем быстрее это достигается. Практически при  $143^\circ$  ФА не вызывает замедления реакции вулканизации.

## **Выходы**

1. На основании исследования УФ-спектров установлено, что фталевый ангидрид (ФА) при 120—160° не взаимодействует с меркаптобензотиазолом (МБТ).

2. В процессе вулканизации МБТ, ZnO и стеариновая кислота образуют молекулярный комплекс, который способствует вулканизации. ФА препятствует образованию указанного комплекса.

3. Показано, что ФА присоединяется к полимерам НК, СКД и СКС-30АМ в условиях изготовления смеси.

4. Присоединение ФА к полимеру приводит к снижению реакционной способности полимера в последующей реакции его с серой при 120°.

5. Окись цинка увеличивает количество связанного ФА при нагревании его с полимером и значительно снижает активность полимера при последующей вулканизации.

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

Поступила в редакцию  
5 VI 1970

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Б. А. Догадкин, А. В. Добротылова, О. Н. Беляцкая, Высокомолек. соед., 3, 497, 1961.
2. Б. А. Догадкин, А. В. Добротылова, О. Н. Беляцкая, Высокомолек. соед., 3, 1582, 1961.
3. Г. А. Блох, Р. Я. Шил, Е. А. Ерошкина, Ж. общ. химии, 32, 9, 1962.
4. Y. Sogami, Rubber Chem. and Technol., 3, 679, 1964.
5. R. H. Campbell, R. W. Wise, Rubber. Chem. and Technol., 3, 635, 1964.
6. J. Wender, S. Friedman, W. A. Steine, R. B. Anderso, Chem. Ind., 1958, N 51, 1694.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. В. Г. Гофман. Вулканизация и вулканизующие агенты, изд-во «Химия», 1968.

---

## **STUDY OF THE MECHANISM OF RETARDING ACTION OF PHTHALIC ANHYDRIDE IN PRE-VULCANIZATION**

*A. A. Kashina, B. A. Dogadkin, A. V. Dobromyslova*

### **Summary**

The interaction of phthalic anhydride with curing agents (sulfur and mercaptobenzothiazole) and with polymer during vulcanization has been studied. It is shown that the reason why phthalic anhydride retards pre-vulcanization is, on one hand, its interaction with polymer and, on the other hand, the fact that it hinders interaction of mercaptobenzothiazole with vulcanization activators.

---