

УДК 541.(64 + 451) : 678.028

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ТИАЗОЛОВЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ
ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ

*А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. Д. Скотникова,
Б. А. Догадкин*

При металлоксидной вулканизации хлорсульфирированного полиэтилена (ХСПЭ) в состав вулканизующей группы, кроме жирных кислот, входят также ускорители серной вулканизации. Хотя положительное влияние этих веществ на вулканизацию ХСПЭ окислами металлов известно сравнительно давно, механизм их действия в настоящее время не выяснен. Большинство исследователей склоняется к тому, что ускорители серной вулканизации принимают участие во вторичных реакциях по месту образующихся при термическом отщеплении SO_2 и HCl двойных связей [1—3]. Изучая структуру поперечных связей в металлоксидных вулканизатах ХСПЭ, Захаров [4] нашел, что такие ускорители, как меркаптобензтиазол (МБТ), тетраметилтиурамдисульфид и дифенилгуанидин, примененные в сочетании с окисью магния, увеличивают общее содержание поперечных связей и обладают самостоятельным вулканизующим действием.

Такой же эффект обнаружен нами при вулканизации ускорителями бромированного этилен-пропиленового каучука [5]. Нерсесян [6] полагает, что в присутствии ускорителей серной вулканизации образуются полисульфидные поперечные связи, несмотря на отсутствие в смеси элементарной серы.

Изучение роли жирных кислот при вулканизации ХСПЭ окислами металлов показало [7], что эти кислоты и их соли являются основными вулканизирующими агентами, которые непосредственно реагируют с хлорсульфоновыми группами каучука.

В соответствии с этими данными следует, очевидно, оценивать действие органических ускорителей, которые обычно используются при вулканизации ХСПЭ.

Целью данной работы является систематическое исследование влияния тиазоловых ускорителей — МБТ, бензиазилмеркаптида свинца (БТМС) и дibenзтиазилдисульфида (ДБТД) — на вулканизацию ХСПЭ.

Экспериментальная часть

Смеси готовили на лабораторных вальцах, а затем вулканизовали в прессе при 150°. Исследовали смеси, содержащие на 100 вес. ч. ХСПЭ 2,94 вес. ч. МБТ или 4,74 вес. ч. БТМС без окислов, а также 1,74—8,80 вес. ч. МБГ, 1,46—8,75 вес. ч. ДБТД или 2,37—14,20 вес. ч. БТМС в комбинации с 15 вес. ч. окиси магния или 41,30 вес. ч. окиси свинца. Для вулканизатов ХСПЭ определяли физико-механические свойства, набухание в течение 24 час. в бензole, в смеси бензола с 1% уксусной кислоты и в смеси бензола с 2% этанола. Набухание в бензole позволяет оценить общую степень спшивания, набухание в смеси бензола с кислотой — содержание ковалентных связей. По разности между набуханием в бензole и в бензole с кислотой можно оценить суммарное количество солевых и сорбционных связей. Этanolом разрушаются только сорбционные поперечные связи [7].

Как видно из данных, представленных в таблице, нагревание ХСПЭ с МБТ и БТМС приводит к спшиванию полимера в отсутствие каких-либо других добавок, как и при использовании стеариновой кислоты или стеаратов металлов.

Существенно, что тиазоловые ускорители обеспечивают большую степень спшивания, чем стеариновая кислота и ее соли. Преимущества уско-

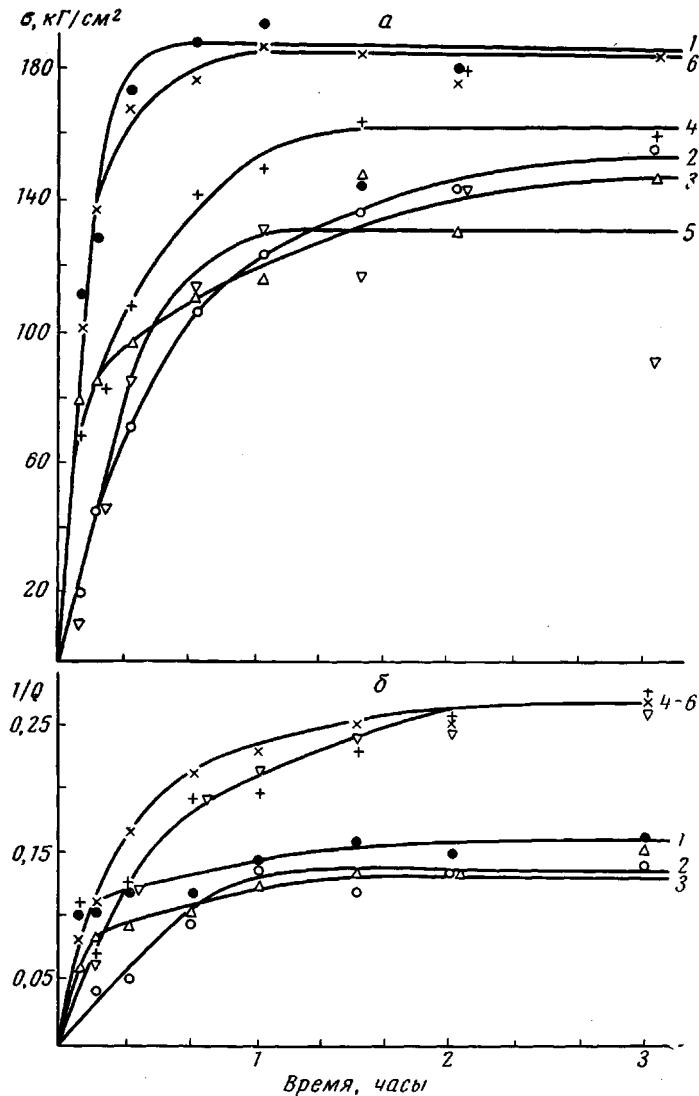


Рис. 1. Зависимость от времени вулканизации при 150° сопротивления разрыву (а) и общей степени спшивания (б) вулканизатов смесей на основе ХСПЭ, содержащих (вес. ч.):

1 — стеариновая кислота — 10; PbO — 41,3; 2 — стеарат магния — 10,39; MgO — 15; 3 — стеарат свинца — 13,61; PbO — 41,3; 4 — МБТ — 5,87; MgO — 15; 5 — МБТ — 5,87; PbO — 41,3; 6 — БТМС — 9,46; PbO — 41,3

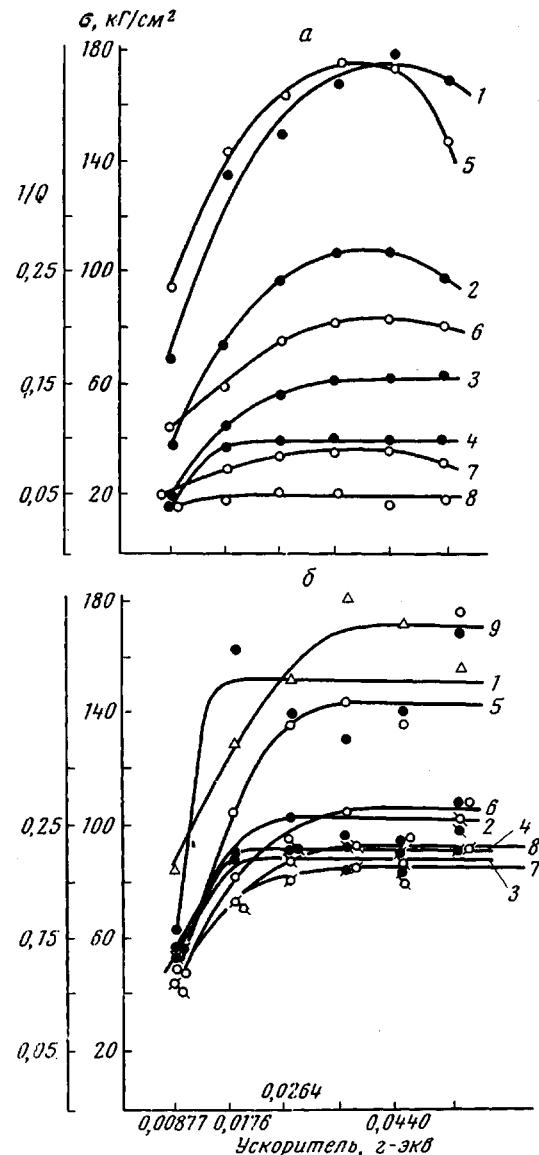
рителей еще заметнее в присутствии окислов металлов. Если при сравнении влияния этих двух групп веществ на сопротивление разрыву трудно выявить какую-либо закономерность (рис. 1, а), то совершенно очевидно, что общая степень спшивания в вулканизатах с МБТ и БТМС заметно выше (рис. 1, б). Зависимости сопротивления разрыву и общей степени спшивания от времени вулканизации ХСПЭ со стеариновой кислотой и ее со-

лями, с одной стороны, и ХСПЭ с МБТ и БТМС, с другой, в присутствии окислов металлов, имеют симбатный характер. Можно поэтому полагать, что при вулканизации ХСПЭ стеариновой кислотой или ее солями и ускорителями тиазолового ряда протекают во многом подобные реакции.

Для выяснения характерных особенностей вулканизующего действия тиазоловых ускорителей исследовали влияние их концентрации на физико-механические свойства и характер поперечных связей вулканизатов ХСПЭ, содержащих окислы металлов (рис. 2). При замене МБТ на его производные максимальная прочность вулканизатов не изменяется. Практически совпадают и соответствующие зависимости сопротивления разрыву от концентрации ускорителя. Отклонения имеют место лишь в смесях ХСПЭ с ДБТД и окисью свинца. Характер ускорителя оказывает заметное влияние на общую степень спшивания, которая в смесях с МБТ выше, чем в смесях с ДБТД. Однако спшивание, обусловленное слабыми сорбционными связями, в смесях с различными ускорителями примерно одинаково, вследствие чего можно предположить существенное влияние последних на прочностные характеристики вулканизатов ХСПЭ.

Структура поперечных связей в вулканизатах су-

Рис. 2. Влияние концентрации МБТ (1—4), ДБТД (5—8) и БТМС (9) на сопротивление разрыву (1, 5, 9), общую степень спшивания (2, 6), степень спшивания по набуханию в бензole с 1% уксусной кислоты (3, 7) и степень спшивания по набуханию в смеси бензола с 2% этанола (4, 8) смесей ХСПЭ с окисью магния (а) и свинца (б) и указанными ускорителями, вулканизованных оптимальное время при 150°



щественно зависит от типа окиси металла. В вулканизатах с окисью магния (рис. 2, а) содержится значительное количество сорбционных связей, а в вулканизатах с окисью свинца (рис. 2, б) преобладают ковалентные поперечные связи. Максимум набухания вулканизатов, содержащих ускорители и окись свинца, в бензole с добавкой как спирта, так и уксусной кислоты примерно одинаков, поэтому можно считать, что спшивание, обусловленное солевыми поперечными связями, практически не имеет места. В аналогичных вулканизатах с окисью магния максимум набухания

в смеси бензола и уксусной кислоты даже несколько меньше, чем максимум набухания в смеси бензола и этанола. Это также свидетельствует об отсутствии солевых поперечных связей.

Для выявления связи между указанными особенностями вулканизационных структур и физико-механическими свойствами вулканизатов изучали кинетику вулканизации ХСПЭ в присутствии окислов металлов и ускорителей. Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации ускорителя время вулканизации, необходимое для получения максимальной прочности, уменьшается от 90 мин. при содержании МБТ 1,47 и 2,94 вес.ч. до 20—

Сшивание ХСПЭ в присутствии различных вулканизующих веществ

Вулканизующие вещества	Дозировка, вес. ч. на 100 вес. ч. ХСПЭ	Максимум набухания (%) в бензоле после нагревания смеси в прессе при 150°, мин.	
		120	180
Стеариновая кислота	10,00	Гель	2710
Стеарат магния	10,39	Гель	Гель
Стеарат свинца	13,61	Гель	Гель
Стеарат цинка	11,11	660 *	465 *
МБТ	2,94	990	610
БТМС	4,74	1490	935

* Сильное сшивание в смеси со стеаратом цинка обусловлено реакцией ионов цинка со связанным хлором, приводящими к сшиванию [6]. Перед началом этих процессов образцы имели максимум набухания 2810—3100%.

40 мин. при дозировках МБТ 5,87 вес.ч. и выше. Эти данные не коррелируют со скоростью образования ковалентных связей, количество которых линейно возрастает при нагревании смеси в течение 120—180 мин. в зависимости от концентрации МБТ. Существенно, что сшивание, обусловленное ковалентными связями, в смесях, содержащих и не содержащих окись магния, одинаково, и что присутствие окиси магния оказывается, главным образом, в появлении дополнительных поперечных связей сорбционного характера. Изменению прочности в процессе вулканизации соответствует кинетика накопления сорбционных связей (рис. 3, а, г). Поэтому можно предположить, что повышенная прочность вулканизатов связана с появлением и увеличением содержания в них сорбционных поперечных связей.

При замене окиси магния на окись свинца влияние концентрации ускорителя на кинетику вулканизации изменяется (рис. 3, а'—г'). При всех исследованных концентрациях МБТ изменение сопротивления разрыву вулканизатов заканчивается к 20—40 мин., и количество МБТ в смесях в этом случае оказывается только на максимальном значении прочности. Количество сорбционных связей в таких вулканизатах невелико (рис. 3, г'), и одновременно с увеличением прочности происходит образование основной массы ковалентных поперечных связей.

Для вулканизатов смесей ХСПЭ с БТМС и окисью свинца получили кинетические зависимости, совпадающие с приведенными на рис. 3, а'—г'.

Характерные черты вулканизации ХСПЭ под действием МБТ и окислов металлов сохраняются и при замене этого ускорителя на ДБТД, который в условиях вулканизации распадается на свободные радикалы [8]. В качестве примера на рис. 4 приведена кинетика основных процессов, протекающих при вулканизации смесей ХСПЭ, окиси магния и ДБТД. Видно, что в присутствии ДБТД изменение прочности происходит одновременно с увеличением количества сорбционных связей (рис. 4, г), что не коррелирует с кинетикой сшивания, обусловленного ковалентными свя-

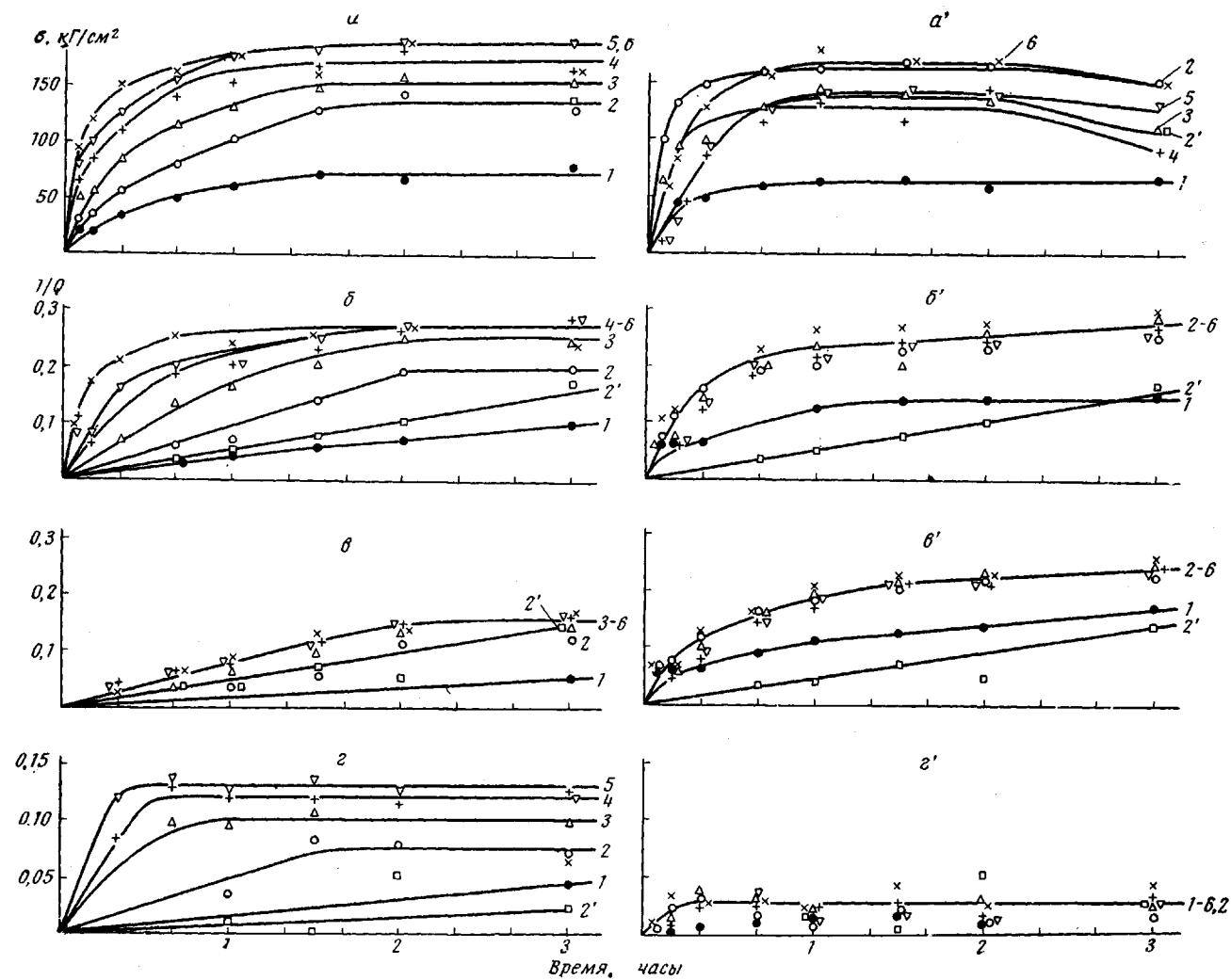


Рис. 3. Зависимость от времени вулканизации при 150° сопротивления разрыву (a, a'), общой степени сшивания (b, b'), а также сшивания, обусловленного ковалентными (c, c') и сорбционными (e, e') связями вулканизатов смесей ХСПЭ с 2,94 вес. ч. МБТ без окислов ($2'$) и смесей ХСПЭ, окиси магния (15 вес. ч.) ($a - e$), окиси свинца (41,3 вес. ч.) ($a' - e'$) и МБТ в количестве (вес. ч.): 1,47 (1), 2,94 (2), 4,40 (3), 5,87 (4), 7,34 (5) и 8,80 (6)

зями, и что в вулканизатах преобладают сорбционные поперечные связи. Аналогичные зависимости наблюдали и при вулканизации смесей ХСПЭ, окиси магния и МБТ (рис. 3). Однако при вулканизации смесей с ДБТД проявляются и некоторые кинетические отличия, наиболее важным среди которых является меньшая скорость вулканизации. Даже в смесях с наибольшей концентрацией ДБТД оптимум вулканизации достигается только

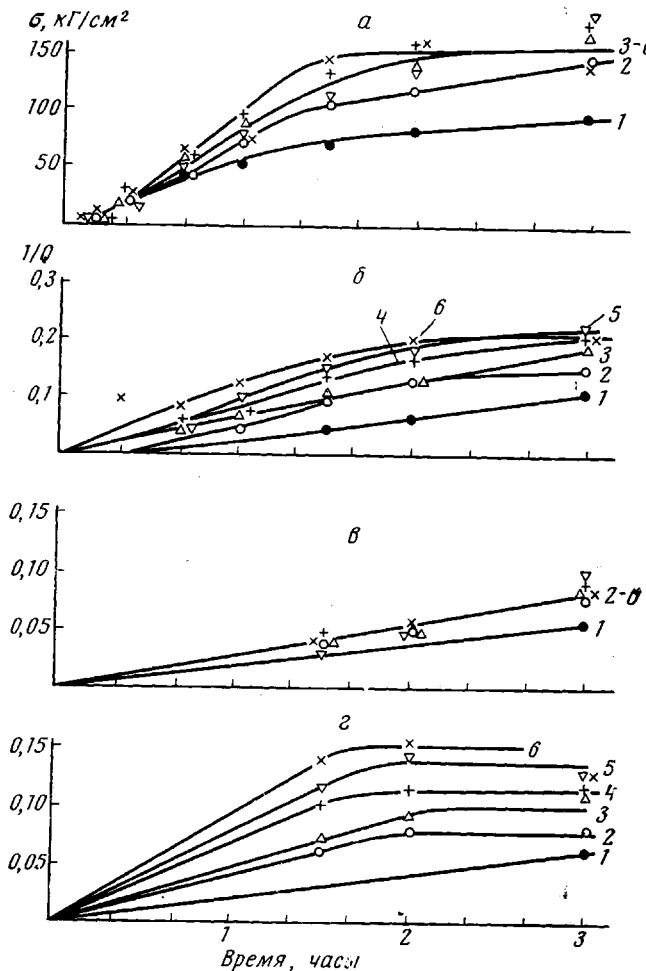


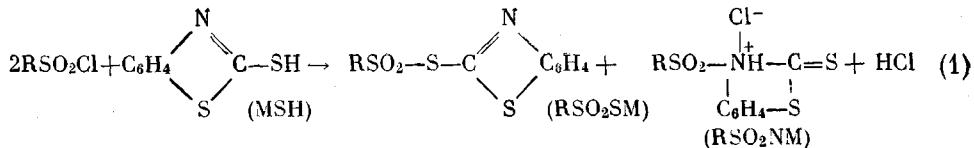
Рис. 4. Зависимость от времени вулканизации при 150° сопротивления разрыву (а), общей степени сшивания (б), а также сшивания, обусловленного ковалентными (в) и сорбционными (г) связями вулканизатов смесей ХСПЭ, окиси магния (15 вес. ч.) и ДБТД в количестве (вес. ч.): 1,46 (1), 2,92 (2), 4,37 (3), 5,83 (4), 7,30 (5) и 8,75 (6)

за 90 мин. по сравнению с 20—40 мин. в соответствующих по составу смесях с МБТ. Кинетика основных процессов, протекающих при вулканизации ХСПЭ с ДБТД в присутствии окиси свинца, близка к кинетике аналогичных процессов при вулканизации ХСПЭ смесью МБТ и окиси свинца. Можно поэтому полагать, что механизм действия МБТ, его солей и дисульфидных производных имеет много общего.

Результаты и их обсуждение

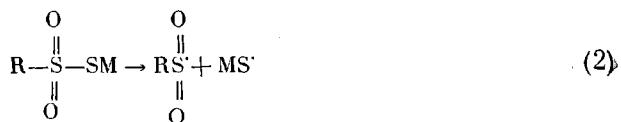
Ранее было показано, что МБТ и его производные легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с галогенсодержащими полимерами [5] и что реакции нуклеофильного замещения имеют место и при вулкани-

низации ХСПЭ стеариновой кислотой и ее солями в присутствии окислов металлов [7]. Результаты проведенных исследований показывают, что кинетика основных процессов, протекающих при вулканизации ХСПЭ под действием МБТ, аналогична кинетике вулканизации ХСПЭ стеариновой кислотой и стеаратами металлов. В связи с этим представляется вполне обоснованным положение, что при взаимодействии МБТ с ХСПЭ протекает реакция нуклеофильного замещения по уравнению

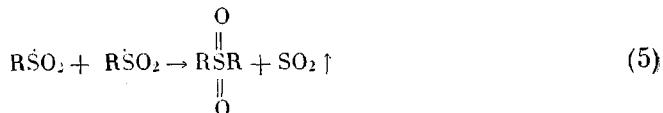


(R — молекула каучука).

Соединения RSO_2SM не являются конечными продуктами реакции. По строению они близки к дисульфидным подвескам ускорителя, образующимся при реакции полиэтилена с ДБТД [9], и поэтому, как и последние, способны распадаться в условиях вулканизации на радикалы по слабой S—S-связи

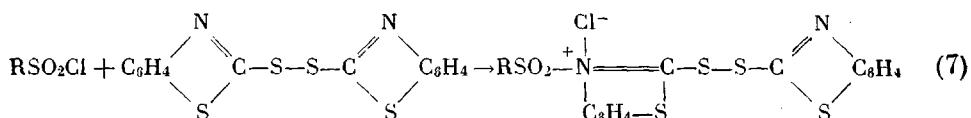


Меркаптобензтиазильные радикалы MS^{\cdot} вызывают дегидрирование насыщенных полимеров с заметной скоростью лишь при $190-200^{\circ}$ [10], поэтому в среде ХСПЭ они скорее всего прореагируют с хлорсульфоновыми группами и приведут к образованию ковалентных поперечных связей



Соединения RSO_2NM (уравнение 1) имеют ионный характер и в процессе вулканизации ассоциируют с образованием полярных микрообластей. Эти микрообласти являются одновременно поперечными связями сорбционного типа и частичками усиливающего наполнителя, как это имеет место в термоэластопластах [11].

Большое сходство кинетик основных процессов, протекающих при вулканизации ХСПЭ в присутствии МБТ и ДБТД, показывает, что аналогичные реакции имеют место и при нагревании смеси ХСПЭ и ДБТД. Молекулярную реакцию ДБТД с ХСПЭ можно представить следующим образом [12]



Одновременно протекают и радикальные реакции по уравнениям (3—6), так как известно, что при температурах выше 125° происходит диссоциа-

ция ДБТД на радикалы, о чем, в частности, свидетельствует парамагнетизм его растворов [8].



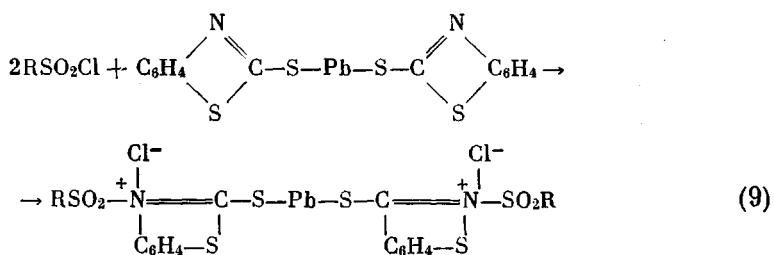
Экспериментальные данные показывают, что спиление под действием только ускорителя недостаточно эффективно. Это можно объяснить протекающей одновременно термической деструкцией ХСПЭ, которая сопровождается отщеплением SO_2 и HCl . Так, нами установлено, что при 150° в течение 120 мин. отщепляется от 10 до 40% имеющихся в полимере хлорсульфоновых групп и что после экстракции спиртом или переосаждения из бензола термическое разложение ХСПЭ усиливается. Поэтому технически ценные вулканизаты из ХСПЭ можно получить только в присутствии стабилизаторов отщепления HCl и SO_2 . К их числу, как известно, относится окись магния [13].

При введении окиси магния в смеси ХСПЭ с МБТ или его производными количество ковалентных связей меняется незначительно и основной прирост поперечных связей происходит за счет сорбционных связей.

Полярные подвески, адсорбируясь на поверхности окисла, образуют поперечные связи, устойчивые при набухании в бензоле, но разрушающиеся в присутствии полярных добавок.

В вулканизатах смесей ХСПЭ и тиазоловых ускорителей, содержащих окись свинца, спшивание, обусловленное сорбционными поперечными связями, невелико и преобладают ковалентные связи. Однако нет оснований предполагать, что при переходе от смесей с окисью магния к смесям с окисью свинца характер протекающих реакций существенно изменяется, поскольку основным вулканизующим агентом в обоих случаях являются тиазоловые ускорители.

Преимущественное образование ковалентных связей можно представить, если учесть быстрое превращение МБТ в свинцовую соль в условиях вулканизации. Реакции последней с каучуком приводят к образованию перечной связи по следующему уравнению:



Несмотря на преобладание ковалентных связей вулканизаты смесей, содержащих окись свинца, обладают примерно такой же прочностью, как и вулканизаты смесей с окисью магния, в которых превалируют сорбционные связи. Этот факт можно объяснить тем, что в вулканизатах с окисью свинца образуются полярные поперечные связи, которые, подобно подвескам в смесях с окисью магния, способны вступать во взаимодействие с поверхностью окиси свинца и друг с другом, образуя полярные области, выполняющие функцию усиливающего наполнителя.

Выводы

1. Исследована кинетика вулканизации хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) тиазоловыми ускорителями без окислов и в присутствии окиси магния и окиси свинца, а также характер образующихся при этом вулканизационных структур.
 2. Показано, что спшивание ХСПЭ происходит при нагревании его с меркаптобензтиазолом (МБТ),ベンтиазилмеркаптидом свинца и дибензтиазилдисульфидом в отсутствие каких-либо других добавок. Окислы ме-

таллов активируют протекающие процессы и приводят к появлению в вулканизатах сорбционных связей.

3. Судя по кривым изменения от времени вулканизации физико-механических свойств и образования поперечных связей различного типа, при переходе от МБТ к его производным (соли и дисульфиду) в смесях с окислами металлов характер протекающих процессов не изменяется.

4. Структура поперечных связей в вулканизатах существенно зависит от типа окисла металла. В смесях с окисью магния преобладают сорбционные связи, а в смесях с окисью свинца — ковалентные. Количество солевых поперечных связей во всех случаях невелико.

5. Предложена схема реакций, приводящих к вулканизации ХСПЭ тиазоловыми ускорителями, основанная на возможности протекания непосредственных реакций тиазоловых ускорителей с хлорсульфоновыми группами полимера и дальнейшего превращения возникающих промежуточных соединений с образованием поперечных связей.

6. Высказано соображение, что повышенная статическая прочность исследуемых вулканизатов в отсутствие усиливающих наполнителей связана с образованием полярных сульфоновых поперечных связей и полярных подвесков, вступающих в сорбционное взаимодействие с поверхностью окислов металлов и друг с другом.

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

Поступила в редакцию
3 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Warner, *Rubber Age*, **71**, 205, 1952.
2. M. A. Smoock, J. D. Roche, W. B. Clark, O. G. Youngquist, *India Rubber World*, **128**, 54, 1953.
3. W. E. Busse, F. M. Billmeyer, *J. Polymer Sci.*, **12**, 599, 1954.
4. Н. Д. Захаров, В. М. Подерухина, *Каучук и резина*, 1963, № 10, 9.
5. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 2630, 1969.
6. A. Nersesian, K. F. King, P. R. Johnson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 337, 1964.
7. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. Д. Скотникова, Б. А. Догадкин, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 2459, 1969.
8. H. Y. Jutforth, P. W. Seelwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 278, 1948.
9. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, *Высокомолек. соед.*, **6**, 1748, 1964.
10. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Сб. Полимеры, Изд-во МГУ, 1965, стр. 78.
11. G. Kraus, C. W. Chielders, J. T. Gruver, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1581, 1967.
12. Гетероциклические соединения, под ред. Эльдерфилда, Изд-во иностр. лит., т. V, 1961, стр. 452.
13. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера и И. Сьетуна, изд-во «Химия», 1967, стр. 295.

STUDY OF THE ACTION OF THIAZOLE ACCELERATORS IN THE VULCANIZATION OF CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE WITH METAL OXIDES

A. A. Dontsov, S. P. Novitskaya, G. D. Skotnikova, B. A. Dogadkin
Summary

It has been found from the kinetic studies that vulcanization of chlorosulfonated polyethylene (CSPE) by mercaptobenzothiazole (MBT), lead benzothiazyl mercaptide and benzothiazyl disulfide can be carried out without any other additions. Metal oxides activate the cross-linking by thiazole compounds and lead to the appearance of sorption cross-links in the vulcanizates. The vulcanizates of CSPE and thiazoles with magnesium oxide contain mostly sorption cross-links and the vulcanizates with lead oxide-mostly covalent cross-links. When passing from MBT to its derivatives, the character of the process does not change. The data obtained are accounted for by direct interaction of thiazole accelerators with the chlorosulfonic groups of polymer and by further transformations of the polar addition products with formation of polar cross-links. Increased static strength of the vulcanizates in absence of reinforcing fillers is explained by the sorption interaction of polar cross-links and addition products both with one another and with the surface of metal oxides.