

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1973

УДК 541.64:678.43

## ЭФФЕКТЫ СПИВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ И ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУР ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ИЗОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФЕНАМИДОВ

Э. Н. Беляева, М. С. Фельдштейн

Исследованы кинетика спивания и деструкции и изменение вулканизационных структур при вулканизации изопреновых (НК, СКИ-3) каучуков в присутствии сульфенамидов.

Показано, что процессы спивания и деструкции, а также характер и направление изменения образующихся серных поперечных связей в существенной мере зависят от концентрации серы, ускорителя и отношения концентраций ускорителя и серы.

Результаты исследования позволяют считать, что понижение концентрации серы и увеличение концентрации ускорителя в смесях на основе изопреновых каучуков при одновременном уменьшении деструктирующего действия сульфенамидного ускорителя должно способствовать получению вулканизационных сеток с более высоким содержанием активной части, т. е. сеток с пониженной дефектностью.

Данная работа посвящена изучению кинетики протекающих при вулканизации изопреновых каучуков процессов спивания и деструкции и изменения вулканизационных структур в зависимости от количества и соотношения в вулканизующей системе серы и ускорителя. Такое исследование представляет интерес в связи с развитием в последнее время работ по созданию вулканизующих систем с малым количеством элементарной серы и повышенным содержанием ускорителей вулканизации [1-3].

### Экспериментальная часть

Влияние концентрации серы и ускорителя на кинетику процессов спивания и деструкции и структуру вулканизационных сеток при вулканизации натурального каучука (НК) и синтетического изопренового каучука (СКИ-3) изучали в смесях состава каучук - сера - ускоритель. Содержание серы меняли в пределах 0,5-7,0 вес. ч., ускорителя (сульфенамида М (СА-М) и сульфенамида Ц (СА-Ц)) - 0,6-6,0 вес. ч. на 100,0 вес. ч. каучука, величину отношения концентраций ускорителя и серы  $[Y]/[S]$  - от 0,2 до 10,0. В ряде опытов вулканизацию проводили в присутствии окиси цинка и бис-(сульфен)амидного ускорителя (ЦБСА) [4-6]. Вулканизацию производили в прессе при 143°. Кинетику спивания и деструкции изучали методом золь-гель-анализа вулканизатов, определяя изменение основных структурных параметров вулканизационной сетки: числа активных цепей  $M_{ca}^{-1}$ , числа спищих молекул  $M_{nt}^{-1}$  ( $t$  - время) и содержания активной части сетки  $V_a$  по мере продолжительности вулканизации [7, 8]. Расчет структурных параметров вулканизационных сеток по данным значений золь-фракции и максимума пабухания вулканизатов проводили на ЭВМ «Минск-22». Характер поперечных серных связей определяли методом восстановления ди- и полисульфидных связей литийалюминийгидридом [9]. После восстановления потенциометрическим титрованием в вулканизатах определяли содержание сульфидной  $S^-$  и меркаптанной  $RS^-$  серы, суммарно характеризующих содержание полисульфидной серы  $S_n$ . Рассчитывали количество полисульфидных связей  $-RS-S_x-SR$  и степень сульфидности  $X$ . Одновременно определяли кинетику присоединения серы к каучуку ( $S_{обш}$ ) согласно [10]. Полученные экспериментальные данные по кинетике спивания и распределения серы в связях позволили оценить

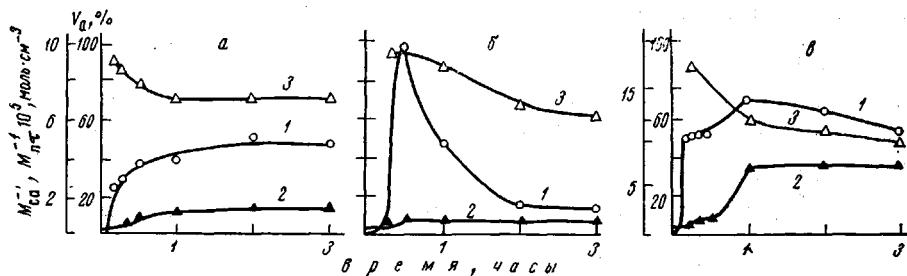


Рис. 1. Изменение  $M^{-1}_{ca}$  (1),  $M^{-1}_{nx}$  (2) и  $V_a$  (3) в процессе спшивания и деструкции НК при его вулканизации в присутствии ускорителя СА-М; а – в – системы А – В соответственно

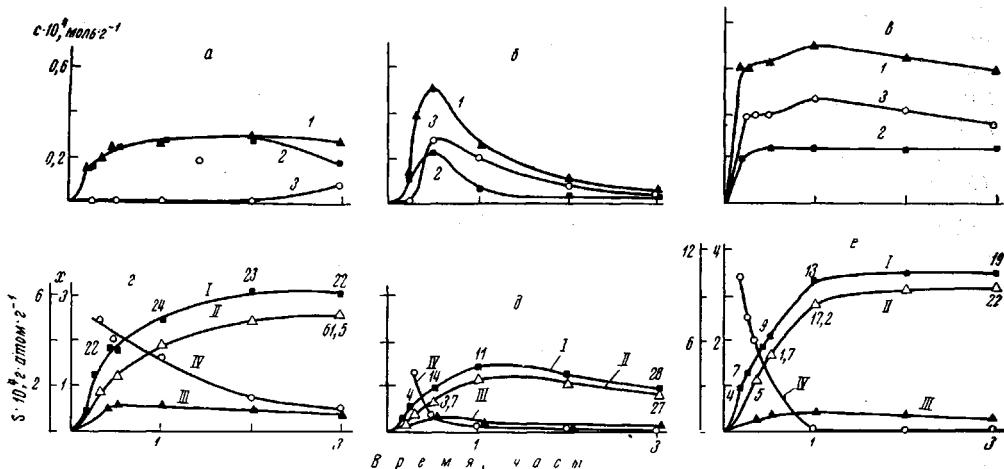


Рис. 2. Кинетика изменения концентрации поперечных связей с (а – е) и распределение связанной в них серы (з – е) при вулканизации НК в присутствии СА-М:  
а и г, б и д, в и е – системы А – В соответственно; а – в: 1 – общее содержание поперечных связей; 2 – RS – Sx – SR; з – е: I –  $S_{общ}$ , II –  $S_m$ , III –  $S_n$ , IV –  $X$ ; числа у экспериментальных точек на кривых I и II –  $E$  и  $E_m - 1$  соответственно

общую эффективность использования серы в поперечных связях  $E$ , эффективность использования серы в моносульфидных связях  $E_m$  и степень модификации молекулярных цепей каучука циклическими моносульфидами  $E_m - 1$ .

### Результаты и их обсуждение

Кинетика спшивания и деструкции и кинетика изменения поперечных связей и распределения в них серы представлены для трех вулканизующих систем: А – с обычным содержанием серы и ускорителя (2,5 и 0,6 вес. ч.), Б – с уменьшенным содержанием серы и повышенным содержанием ускорителя (1 и 2 вес. ч.) и В – с повышенным содержанием серы и ускорителя (5 и 2 вес. ч.).

Из данных по изменению  $M_{ca}^{-1}$  и  $M_{nx}^{-1}$ \* (рис. 1, а, кривые 1, 2) можно видеть, что для системы А практически не наблюдается реверсия спшивания (кривая 1) при одновременной деструкции молекулярных цепей каучука (кривая 2). В случае системы Б (рис. 1, б) наблюдается интенсивная реверсия спшивания (кривая 1) и незначительная деструкция цепей каучука (кривая 2). Как реверсия, так и деструкция цепей приводят к значительному понижению  $V_a$  (кривые 3). Для системы В характерна чрезвычайно

\* Величину  $M_{no}^{-1}$ , характеризующую значение молекулярного веса исходного каучука перед вулканизацией, определяли экстраполяцией полученной прямой зависимости  $M_{nx}^{-1}$  от изменения содержания ускорителя.  $M_{no}^{-1}$  составляла для НК –  $0,3 \cdot 10^{-5}$  и для СКИ-3 –  $0,5 \cdot 10^{-5}$  моль·см<sup>-3</sup>.

сильная деструкция молекулярных цепей каучука и практически незначительная при этом реверсия спшивания. Вулканизаты в данном случае имеют очень низкое  $V_a$ .

Из рис. 2 следует, что при вулканизации системой с обычным содержанием серы образуются в основном полисульфидные связи. Моносульфидные связи \* появляются лишь на поздней стадии вулканизации. В вулканизатах, полученных с системой Б, преобладают моносульфидные связи, количество их в оптимуме спшивания достигает 60% от общего количества связей. В период интенсивной реверсии для данной системы, наряду с уменьшением числа полисульфидных связей, наблюдается понижение содержания моносульфидных связей. В случае системы В 60% связей являются моносульфидными и 40% — полисульфидными.  $X$  образующихся в начале процесса вулканизации поперечных связей тем выше, чем больше концентрация серы. Во всех случаях по мере вулканизации  $X$  уменьшается, при этом в случае системы Б она понижается до 0. Наименьшая эффективность использования серы в поперечных связях и наибольшая степень модификации цепей каучука циклическими моносульфидами характерна для системы А.

Зависимости степени деструкции молекулярных цепей НК и СКИ-3 ( $M_{\text{нр}}^{-1}$ ) и поперечных связей ( $\Delta M_{\text{ca}}^{-1} = M_{\text{ca, макс}}^{-1} - M_{\text{ca, т}}^{-1}$ ) от концентрации серы и ускорителя представлены на рис. 3. Сера вызывает деструкцию молекулярных цепей каучука, возрастающую с увеличением ее концентрации. Число разрывов молекулярных цепей каучука не является линейной функцией концентрации серы, особенно резко оно увеличивается при концентрации серы более 3,0 вес. ч. Повышение концентрации сульфенамидного ускорителя оказывает слабое влияние на увеличение степени деструкции молекул каучука. Однако ускоритель оказывает значительное влияние на распад поперечных связей, обусловливающий явление реверсии спшивания [11]. Чем выше концентрация ускорителя и больше отношение  $[Y]/[S]$ , тем интенсивнее идет распад вулканизационной сетки по узлам. Окись цинка и ЦБСА (рис. 4) значительно понижают степень деструкции поперечных связей в процессе вулканизации и способствуют образованию вулканизационных сеток с более высоким содержанием активной части сетки.

Результаты проведенного исследования вулканизации изопренового каучука системой сера — ускоритель показали, что концентрация серы, ускорителя и соотношение  $[Y]/[S]$  в значительной степени определяют структуру образующейся вулканизационной сетки и изменение ее в процессе вулканизации. Полученные в работе данные позволили (в отличие от ранее опубликованных [12]) установить раздельное влияние серы и ускорителя вулканизации на деструктивные процессы — разрыв молекулярных цепей каучука и распад серных связей. Сера способствует деструкции молекулярных цепей каучука, ускоритель — деструкции поперечных серных связей (рис. 3). Степень деструкции цепей тем больше, чем больше концентрация серы и практически не зависит от концентрации ускорителя сульфенамидного типа, а следовательно, при постоянной концентрации серы от величины  $[Y]/[S]$ . Степень деструкции поперечных связей при прочих равных условиях возрастает с увеличением концентрации ускорителя. Однако она зависит также и от концентрации серы, уменьшаясь с увеличением последней. Таким образом, степень деструкции серных связей зависит от величины отношения  $[Y]/[S]$ : чем больше значение  $[Y]/[S]$ , тем большее степень деструкции серных связей. Наибольшая деструкция серных связей и обусловленная ею реверсия наблюдается в случае системы с наибольшим значением  $[Y]/[S]$ . В то же время системы, обладающие, несмотря на

\* Число моносульфидных связей определяли по разности между общим числом поперечных связей ( $2M_{\text{ca}}^{-1}$ ) и числом дисульфидных и полисульфидных связей.

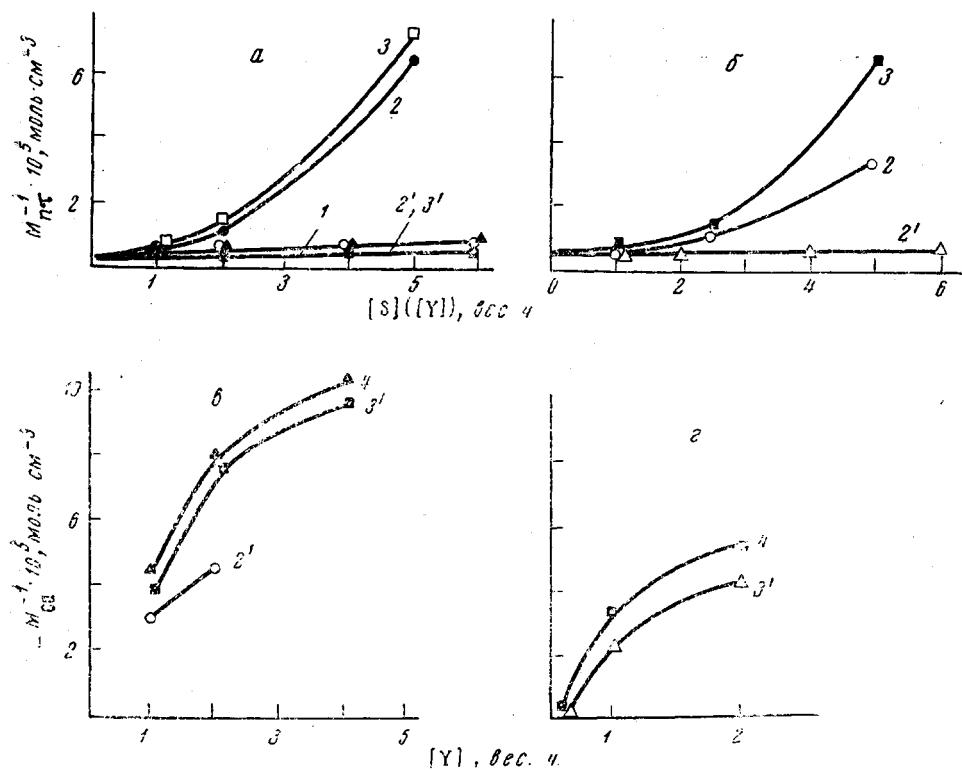


Рис. 3. Зависимость  $M_n^{-1}$  (а, б) и  $\Delta M_{ca}^{-1}$  (в, г) при вулканизации НК (а, в) и СКИ-3 (б, г) от концентрации серы и ускорителя  
Время вулканизации: 1 — 15, 2, 2' — 60, 3, 3' — 120, 4 — 180 мин., 2, 3 — 2 вес. ч. СА-М, 1, 2', 3' и 4 — 1 вес. ч. серы

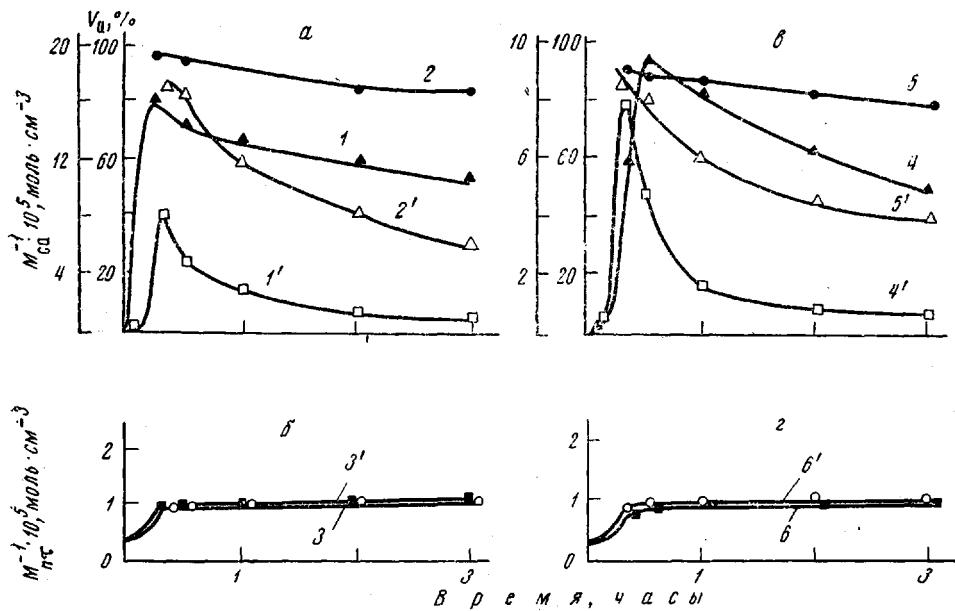


Рис. 4. Влияние окиси цинка (а, б) и ЦВСА (в, г) на кинетику спивания (а, в) и деструкции (б, г) при вулканизации НК. Содержание серы в образцах 1 вес. ч.  
1, 4 —  $M_{ca}^{-1}$ ; 2, 5 —  $V_A$ ; 3, 6 —  $M_n^{-1}$ : 1—3 — 2 вес. ч. СА-II+4 вес. ч. ZnO; 1'—3' — 2 вес. ч. СА-II;  
4—6 — 6,5 вес. ч. ЦВСА; 4'—6' — 4 вес. ч. СА-II

значительное различие в концентрации серы и ускорителя (например, системы А и В) сравнительно близкими величинами  $[Y]/[S]$ , в этом отношении аналогичны друг другу. Из данных по структуре связей различных вулканизаторов можно заключить, что природа образующихся поперечных связей в большей мере зависит от концентрации ускорителя, чем от величины  $[Y]/[S]$ . Действительно, в случае системы А, содержащей мало ускорителя (0,6 вес. ч.), в основном образуются полисульфидные связи. В то же время в случае системы В, имеющей величину  $[Y]/[S]$ , близкую к значению для системы А (0,4 и 0,24 соответственно), образуются как полисульфидные, так и моносульфидные связи, причем число моносульфидных связей является преобладающим.  $X$  тем больше, чем большее концентрация серы и чем меньше  $[Y]/[S]$  (рис. 2). Эффективность использования серы в реакциях спшивания и степень модификации цепей циклическими моносульфидами [13] зависят от величины  $[Y]/[S]$ . Однако если эффективность использования серы тем больше, чем большее величина  $[Y]/[S]$ , то степень модификации с увеличением  $[Y]/[S]$  уменьшается.

Зависимость природы и степени деструкции поперечных связей, а также степени модификации цепей от величины отношения  $[Y]/[S]$  свидетельствует о том, что изменения, претерпеваемые серными связями, являются следствием непосредственного взаимодействия их с ускорителем или продуктами его превращения — соединениями аминного типа. На возможность такого взаимодействия указывает, в частности, установленный недавно факт ускорения релаксации напряжения серных вулканизаторов НК в присутствии ряда аминов [14]. Данные для системы В указывают на уменьшение в процессе реверсии, наряду с полисульфидными, и количества моносульфидных поперечных связей. Это позволяет предположить, что в реакции с ускорителем или продуктами его превращения могут вступать серные связи с различной  $X$ , в том числе и моносульфидные. От  $X$  зависит, будет ли происходить при этом деструкция или образование связей меньшей сульфидности (укорочение связей). По кинетике изменения полисульфидных связей с различной исходной  $X$  (рис. 2) можно судить о том, что в случае высокой  $X$  происходит укорочение связи, а при низкой — разрыв.

Исходя из изложенного, можно сделать вывод, что наличие непрореагированного ускорителя или продуктов его химического превращения на стадии, следующей за оптимумом вулканизации, должно быть признано нежелательным с точки зрения сохранения стабильности вулканизационной сетки. Следовательно, блокирование действия или понижение реакционноспособности ускорителя или продуктов его превращения за оптимумом вулканизации может быть одним из путей предотвращения реверсии, т. е. стабилизации вулканизационных сеток. Полученные ранее данные о понижении степени реверсии вулканизаторов НК после удаления (методом экстрагирования) из них в оптимуме вулканизации продуктов превращения сульфидного ускорителя [15], а также приведенные на рис. 4 данные по влиянию окиси цинка и ЦБСА на кинетику спшивания подтверждают это предположение. По-видимому, ингибирующее действие окиси цинка на реверсию связано с ее способностью блокировать действие сульфенамидного ускорителя (или продуктов его превращения) вследствие склонности цинксодержащих соединений вступать в реакции комплексообразования с аминами [16]. В результате комплексообразования амины теряют свойства, обусловленные наличием свободной пары электронов [17]. Понижение степени реверсии в случае ЦБСА, очевидно, связано с уменьшением реакционноспособности атома азота в аминогруппе по сравнению с СА-Ц. Можно предположить, что уменьшение реакционноспособности атома азота вызвано понижением его нуклеофильности из-за наличия в молекуле ЦБСА второго тиобензотиазолильного радикала.

Таким образом, результаты исследования позволяют считать, что понижение концентрации серы и увеличение концентрации ускорителя в смесях на основе изопреновых каучуков при одновременном уменьшении деструк-

тирующего действия сульфенамидного ускорителя должно способствовать получению вулканизационных сеток с более высоким содержанием активной части, т. е. сеток с пониженной дефектностью.

Научно-исследовательский  
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию:  
23 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. D. Skinner, A. A. Watson, Rubber Age, 1967, № 11, 76.
2. T. D. Skinner, A. A. Watson, Rubber Age, 1967, № 12, 69.
3. Д. А. Хэммерсли, Д. Г. Ллойд, А. Дж. Нил, Е. Р. Роджер, Международная конференция по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 292.
4. М. С. Фельдштейн, М. В. Горелик, И. Г. Бескина, Т. П. Кононова, Ж. прикл. химии, 37, 2696, 1964.
5. М. С. Фельдштейн, В. А. Игнатов, И. Г. Бескина, П. А. Пирогов, Р. М. Павлова, Каучук и резина, 1969, № 10, 9.
6. М. С. Фельдштейн, В. А. Игнатов, И. Г. Бескина, Р. М. Павлова, П. А. Пирогов, М. И. Шубина, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов, вып. 3, Тамбов, 1969, стр. 273.
7. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., 26, 697, 1964.
8. А. С. Лыкин, Диссертация, 1966.
9. M. L. Studebaker, L. G. Nabors, Rubber Chem. and Technol., 32, 941, 1959.
10. И. П. Мартьхина, Л. Л. Богина, Каучук и резина, 1957, № 2, 27.
11. Э. Н. Беляева, М. С. Фельдштейн, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А15, 1197, 1973.
12. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева, Коллоидн. ж., 26, 186, 1964.
13. И. А. Туторский, Новое в технологии резины, «Мир», 1968, стр. 9.
14. А. С. Кузьминский, Т. И. Есина, Е. А. Голдовский, Каучук и резина, 1969, № 7, 49.
15. М. С. Фельдштейн, И. Г. Бескина, Э. Н. Беляева, З. В. Скородумова, Международная конференция по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 211.
16. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, «Химия», 1966, стр. 567.
17. Ю. Н. Кукушкин, Успехи химии, 39, 362, 1970.