

УДК 541.64:678.028

ОСОБЕННОСТИ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ  
ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Э. Н. Беляева, М. С. Фельдштейн, Б. А. Догадкин

В настоящем сообщении изложены результаты исследования кинетики серной вулканизации каучуков различного строения с применением ускорителей — производных 2-меркаптобензотиазола. Цель работы — установление влияния типа каучука на основные структурные процессы, протекающие при вулканизации, — спшивание и деструкцию молекулярных цепей каучука и выявление особенностей химических реакций между каучуком и компонентами вулканизующей системы в зависимости от типа полимера.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны каучуки — натуральный (НК), синтетический цис-1,4-изопреновый (СКИ-3), цис-1,4-бутадиеновый (СКД), бутадиенстирольный (СКС) и ускоритель вулканизации — ди-2-бензтиазолилдисульфид (ДБТД). Изучали смеси состава каучук — сера — ускоритель. Вулканизацию (кроме случаев особо отмеченных) проводили при 143°. Процессы спшивания и деструкции оценивали методом золь-гель-анализа — по изменению в процессе вулканизации содержания золь-фракции и равновесного набухания вулканизатов [1, 2]. Определяли кинетику присоединения к каучуку серы по методике, описанной в работе [3], и тиобензотиазолильных групп ускорителя (RS-групп) по содержанию связанного азота \*, входящего в их состав.

Результаты и их обсуждение

Кинетика спшивания, оцениваемая по изменению числа активных цепей вулканизационной сетки  $M_{ca}^{-1}$ , при вулканизации различных каучуков в зависимости от концентрации серы представлена на рис. 1. Кинетические кривые спшивания позволяют выделить три стадии процесса: 1) начальная стадия, в течение которой не наблюдается существенного протекания реакций поперечного спшивания, 2) период эффективного спшивания (главный период) и 3) период реверсии, проявляющийся в сильной степени при вулканизации НК и СКИ-3, которые вулканизуются быстрее, чем СКД и СКС. Для изопреновых каучуков характерно наличие сильно выраженной реверсии спшивания, проявляющейся в широком интервале изменения концентрации серы и ускорителя. У СКД реверсия спшивания выражена в незначительной степени, при вулканизации СКС реверсия при 143° практически не проявляется. Как следует из данных рис. 1, для всех исследованных каучуков увеличение концентрации серы приводит к сокращению начального (индукционного) периода вулканизации, увеличению скорости спшивания на стадии эффективного структурирования. Для НК и СКИ-3 экспериментальные точки, характеризующие участок

\* Определение содержания в вулканизатах связанного азота проводилось аналитической лабораторией НИИШП по методу Кельдаля.

реверсии, протекающий с наибольшей скоростью, хорошо укладываются на прямую линию в координатах  $\lg M_{ca}^{-1}$  — время вулканизации. Это свидетельствует о подчинении реверсии в указанном периоде кинетике реакции первого порядка. Экстраполяцией этой прямой получены предельные значения густоты сеток  $M_{ca, \text{макс}}^{-1}$ , которые достигались бы в отсутствие реверсии. Полученные таким образом условные значения максимальных

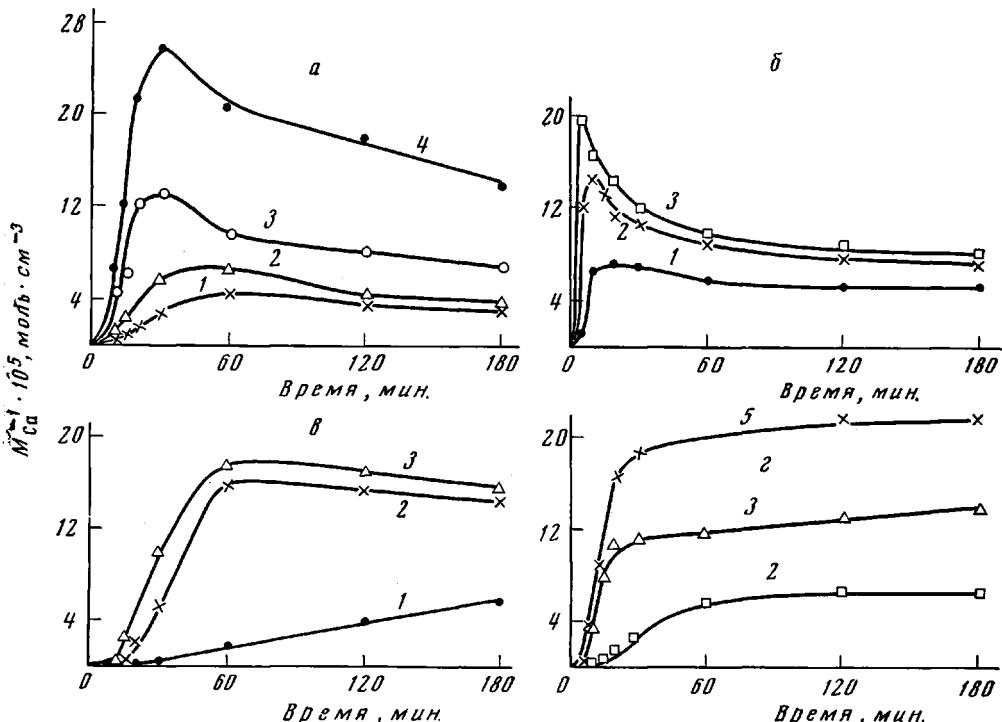


Рис. 1. Кинетика спшивания НК (а), СКИ-3 (б), СКД (в) и СКС (г) при вулканизации системой сера — ДБТД (5,0 вес. ч.) при содержании серы 0,5 (1); 1,0 (2); 2,0 (3); 3,8 (4) и 3,0 вес. ч. (5)

густот сеток для НК и СКИ-3 оказались пропорциональными количеству введенной в смесь серы (рис. 2, а) и для НК независимыми от температуры вулканизации в пределах 143–173°. Установлена прямая зависимость степени реверсии, оцениваемой по уменьшению числа спивок, от концентрации серы (рис. 2, б).

Исследование зависимости степени спшивания от концентрации ускорителя (ДБТД) показало, что для НК, СКИ-3 и СКД с увеличением концентрации ДБТД от 1,0 до 4,0 вес.ч. наблюдается повышение эффективности спшивания. Для СКС в начале процесса имеет место некоторое замедление протекания реакции спшивания с увеличением концентрации ускорителя.

Данные, полученные по изменению в процессе вулканизации числа спищих молекул вулканизационной сетки  $-M_n \tau^{-1}$  показывают, что по степени деструкции макромолекул изопреновые каучуки значительно отличаются от каучуков, содержащих бутадиеновые звенья (рис. 3). Наиболее подвержены деструкции молекулярные цепи НК и СКИ-3. В СКС и СКД происходит значительно меньшее число разрывов. Для СКИ-3 данные аналогичны НК, а для СКД — СКС. Отмечен сопряженный характер процессов спшивания и деструкции. Деструкция молекулярных цепей каучука происходит в основном в главном периоде вулканизации, т. е. в периоде интенсивного спшивания.

Сопоставление большего количества полученных для изопреновых каучуков кривых спшивания с соответствующими кинетическими кривыми деструкции молекулярных цепей показало, что в период реверсии, наблюдаемой после оптимума вулканизации, разрывов макромолекул полимера практически не происходит. Степень деструкции для всех исследуемых каучуков зависит от концентрации ускорителя. Для всех каучуков в до-

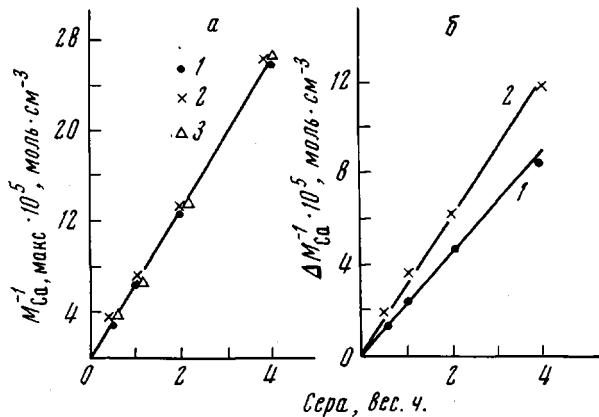


Рис. 2. Зависимость эффекта спшивания (а) и реверсии (б) НК от концентрации серы при вулканизации системой сера — ДБТД (5,0 вес. ч.):

а — 1 — 143; 2 — 153 и 3 — 163°; б — 1 — 120 и 2 — 180 мин.

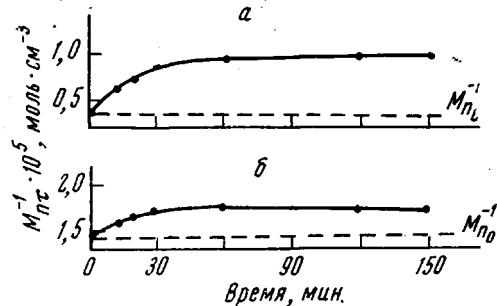


Рис. 3. Кинетика деструкции молекулярных цепей НК (а) и СКС (б) при вулканизации системой сера (1,0 вес. ч.) — ДБТД (2,0 вес. ч.)

вольно широком интервале изменения концентрации ускорителя наблюдается практически линейная зависимость между изменением числа спищих молекул и концентрацией ДБТД.

На рис. 4 представлено влияние концентрации ДБТД на изменение содержания эластически активного материала сетки  $v_a$  при 143 и 153° для различных каучуков. Параметр  $v_a$  обобщает влияние происходящих при вулканизации процессов спшивания и деструкции на структуру сетки вулканизата. Как следует из представленных данных, в системах с содержанием серы — 1,0 вес. ч. увеличение концентрации ускорителя приводит во всех рассматриваемых случаях к повышению содержания активной части сетки.

Описанная кинетика спшивания и деструкции каучуков различной химической структуры под действием ДБТД, в общем, сохраняется и при вулканизации в присутствии сульфенамидных ускорителей — производных 2-МБТ, в частности сульфенамида М и сульфенамида С. Однако сульфенамидные ускорители приносят в вулканизацию и ряд характерных особенностей, в частности, для них присущее наличие продолжительного индук-

ционного периода вулканизации, возрастающего с повышением концентрации ускорителя, а также значительное снижение деструкции молекулярных цепей каучука.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные по кинетике присоединения к каучукам серы и групп RS ускорителя в процессе вулканизации. НК и СКИ-3 характеризуются повышенной реакционной способностью к присоединению элементарной серы по сравнению с СКД и СКС

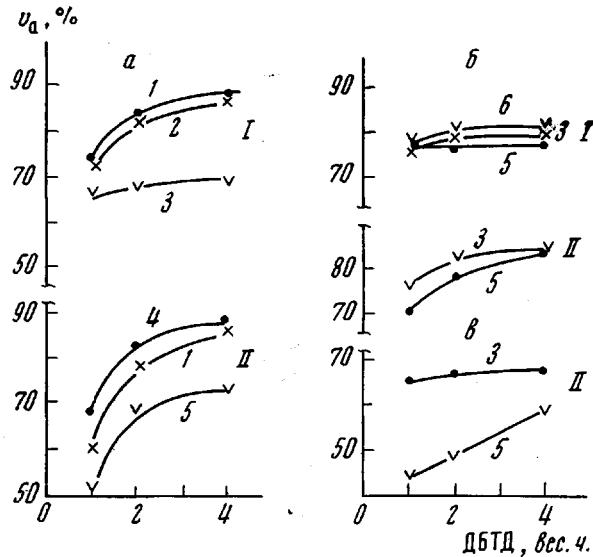


Рис. 4. Влияние концентрации ДБТД на содержание активной части сетки  $v_a$  при вулканизации НК (а), СКС (б) и СКД (в). Содержание серы 1,0 вес. ч. за 20 (1); 30 (2); 120 (3); 10 (4); 60 (5) и 180 мин. (6) при 143 (I) и 153° (II)

и мало склонны к присоединению групп RS ускорителя. Для каучуков СКС и СКД имеет место эффективное присоединение групп RS в процессе вулканизации.

Результаты проведенного исследования показывают, что тип каучука в существенной степени определяет характер кинетики спшивания и деструкции полимерных цепей и обуславливает различия в природе химических реакций, протекающих при вулканизации. НК и СКИ-3 характеризуются более высокой скоростью спшивания по сравнению с каучуками, содержащими бутадиеновые звенья (СКД и СКС). Характерной особенностью спшивания изопреновых каучуков является наличие в широком диапазоне изменения концентрации серы и ускорителя реверсии спшивания. Результаты определения степени деструкции молекулярных цепей каучука показали, что в период реверсии идет интенсивный распад серных поперечных связей, деструкция макромолекул при этом незначительна. Степень реверсии пропорциональна концентрации введенной в смесь элементарной серы. Таким образом, полученные данные подтверждают правильность ранее выдвинутых положений о существенной роли в механизме реверсии распада серных вулканизационных связей [4, 5].

Результаты исследования кинетики присоединения к каучукам серы и фрагментов ускорителя позволяют сделать вывод о различной реакционно-способности каучуков к указанным компонентам вулканизующих систем. НК и СКИ-3 обладают повышенной склонностью к присоединению элементарной серы по сравнению с СКД и СКС. Повышенная реакционная способность изопреновых каучуков к сере обеспечивает этим каучукам повышенную скорость спшивания по сравнению с СКД и СКС. Высокая реакционная

способность изопреновых каучуков по отношению к сере, видимо, связана с наличием в цепи этих полимеров метильных групп, которые своей электроотталкивающей способностью активируют  $\alpha$ -метиленовые атомы водорода, играющие важную роль в реакции взаимодействия каучука с серой. СКД и СКС не содержат метильных групп. Низкая реакционноспособность СКС по отношению к сере связана также с уменьшенной концентрацией реакционноспособных центров из-за наличия стирольных звеньев. Обладая повышенной реакционной способностью к присоединению серы НК и

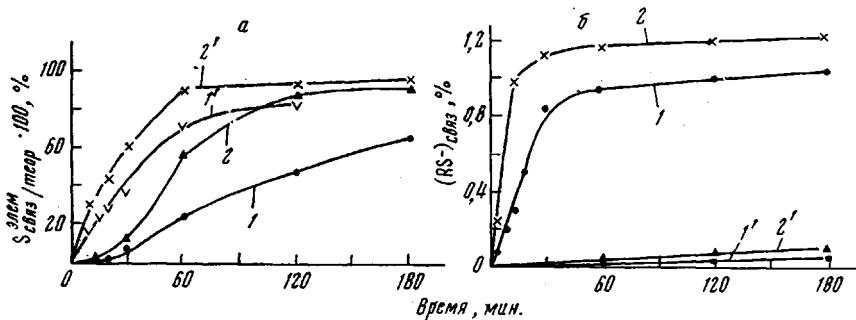


Рис. 5. Кинетика присоединения к каучуку серы (а) и групп RS ускорителя (б) при вулканизации системой сера (1,0 вес. ч.) — ДБТД при содержании ДБТД 2 (1, 1') и 4 вес. ч. (2, 2') для СКД (1, 2) и НК (1', 2')

СКИ-3 мало склонны к присоединению групп RS ускорителя. Известно, что присоединение меркаптанов происходит по двойным связям диеновых полимеров [6, 7]. Пониженная склонность НК и СКИ-3 к присоединению групп RS, очевидно, связана с экранированием двойных связей метильными группами. Наоборот, для каучуков СКС [8, 9] и СКД характерен факт интенсивного присоединения групп RS ускорителя в процессе вулканизации. Интересен в этом отношении каучук СКД. Если ранее [10] активное присоединение меркаптанов к полибутидану и СКС связывали с повышенной реакционноспособностью двойных связей боковых винильных групп, то теперь, видимо, принимая во внимание результаты, полученные с СКД, это следует связывать в первую очередь с особенностями химической природы мономерного звена полимера. Следует отметить, что в работе [11] авторы пришли к аналогичному выводу относительно объяснения различной реакционноспособности изопреновых и бутадиеновых каучуков в процессе их термоструктурирования.

Таким образом, отмечая особенности вулканизации и оценивая свойства вулканизаторов бутадиеновых каучуков, следует учитывать возможность модификации молекулярных цепей каучуков СКД и СКС за счет присоединения тиобензотиазолильных групп ускорителя.

Полученные экспериментальные данные освещают причины целесообразности использования в рецептуре резиновых смесей уменьшенных концентраций элементарной серы за счет повышения концентрации ускорителей и применения серусодержащих соединений типа гетероциклических сульфидов [12, 13]. Путем использования таких вулканизующих систем достигается эффективное снижение реверсии изопреновых каучуков, меньшая модификация молекулярных цепей бутадиеновых эластомеров и образование более термостабильных вулканизационных сеток. Это представляет особый интерес для решения проблемы интенсификации вулканизации путем использования повышенных температур.

### Выводы

Установлено, что тип каучука в существенной степени определяет характер кинетики протекающих при вулканизации процессов спивания и деструкции и обуславливает различия химической природы реакций между

каучуком, серой и ускорителем. Дано объяснение выявленным различиям кинетики присоединения к каучукам серы и тиобензотиазолильных групп с точки зрения особенностей химической структуры полимеров. Показано, что реверсия вулканизации изопреновых каучуков обусловлена распадом серных поперечных связей.

Результаты исследования обосновывают целесообразность использования в рецептуре резиновых смесей на основе стереорегулярных каучуков уменьшенных количеств элементарной серы за счет повышения концентрации ускорителей вулканизации и применения органических сульфидов.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
27 V 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., 26, 697, 1964.
2. А. С. Лыкин, Диссертация, 1966.
3. И. П. Мартюхина, Л. Л. Богина, Каучук и резина, 1957, № 2, 27.
4. А. С. Кузьминский, В. Ф. Черткова, Докл. АН СССР, 107, 428, 1956.
5. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева, Коллоидн. ж., 26, 186, 1964.
6. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, стр. 125.
7. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Успехи химии, 36, 2026, 1967.
8. М. С. Фельдштейн, Диссертация, 1964.
9. М. С. Фельдштейн, Б. А. Догадкин, И. Г. Бескина, З. Н. Беляева, Сб. Пневматические шины, «Химия», 1969.
10. G. E. Sernic, F. W. Barnes, M. W. Swanson, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1804, 1948.
11. А. С. Кузьминский, Д. Ярошинская, Л. И. Любчанская, Каучук и резина, 1967, № 2, 12.
12. М. С. Фельдштейн, Ю. А. Хазанова, Каучук и резина, 1969, № 5, 12.
13. М. С. Фельдштейн, И. Г. Бескина, Э. Н. Беляева, З. В. Скородумова, Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 1969.

---

#### PECULIARITIES OF SULFUR VULCANIZATION OF GENERAL PURPOSE RUBBERS DEPENDING ON THEIR CHEMICAL STRUCTURE

*E. N. Belyaeva, M. S. Fel'dshtejn, B. A. Dogadkin*

#### Summary

The kinetics of sulfur vulcanization of rubbers of different structure in the presence of accelerators 2-mercaptopbenzothiazole derivatives have been studied. It has been found that the type of rubber determines essentially the nature of the kinetics of the cross-linking and degradation processes occurring during vulcanization and is responsible for the differences in the chemical nature of reactions between rubber, sulfur and accelerator. The differences in the kinetics of addition to rubber of sulfur and thiobenzothiazolyl groups have been explained with reference to the chemical structure peculiarities of polymers. The reversion of vulcanization of isoprene rubbers has been found to be due to rupture of sulfur cross-links. The results of the investigation show that it is expedient to use in rubber stocks based on stereoregular rubbers reduced amounts of elementary sulfur at the expense of increasing the concentration of vulcanization accelerators and addition of organic sulfides.