

УДК 541.64:678.028

## О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУР ПРИ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

*А. А. Донцов, А. Г. Пройчева, Л. А. Луцкая,  
Б. А. Догадкин*

В настоящее время получило распространение предположение, что образованию поперечных связей при серной вулканизации предшествует возникновение обладающих некоторой устойчивостью промежуточных соединений каучука с фрагментами вулканизующей системы [1–6].

Заключения об образовании и особенностях дальнейших превращений промежуточных соединений в поперечные связи обычно делаются на основании кинетических данных или результатов исследования низкомолекулярных модельных соединений.

Цель данной работы — выделение растворимых промежуточных соединений этилен-пропиленового каучука (ЭПК) с серой и ускорителем (модифицированных ЭПК-МЭПК), изучение их химических превращений в процессе вулканизации и уточнение на основании полученных данных представлений о механизме образования серных вулканизационных структур.

### Экспериментальная часть

В работе использовали насыщенный ЭПК (50:50), полученный из ВНИИСК.

Смеси готовили на вальцах и нагревали в электропрессе при 160°. Для продуктов модификации и вулканизации определяли количество общей ( $S_{общ}$ ) и связанной ( $S_{св}$ ) серы, накопление меркаптобензоизоазола (МБГ) [4], наличие полисульфидных поперечных связей [7], характеристическую вязкость  $[\eta]$  растворов в бензоле при 25° и густоту сетки поперечных связей по максимуму набухания в бензоле. Константу взаимодействия ЭПК с бензолом  $\mu$  рассчитывали согласно [8].

Для получения модифицированного ЭПК нагревали смесь 100 вес. ч. ЭПК, 7 вес. ч. дibenзотиазолидисульфида (ДБТД) и различных концентраций перекиси дикумила (ПДК) (0,4–4,0 вес. ч.). Во всех случаях наблюдалось присоединение ДБТД к полимеру, а получающийся продукт сохранял растворимость в бензоле.

Присоединение серы описывается уравнением первого порядка, а константа скорости реакции сравнительно мало меняется при увеличении концентрации ПДК в указанных пределах (0,062–0,105 мин<sup>-1</sup>). Увеличение  $[\eta]$  ЭПК в процессе модификации объясняется, по-видимому, изменением полярности полимера, поскольку, как видно из рис. 1 и 2, изменение  $[\eta]$  коррелирует с присоединением серы ДБТД.

При продолжении нагревания после прекращения связывания серы ДБТД заметного увеличения вязкости не происходит (рис. 1), что свидетельствует о малой активности продуктов модификации ЭПК с ДБТД в реакциях поперечного сшивания. В связи с этим исследовали кинетику реакции (модификации) в смесях 100 вес. ч. ЭПК, 7 вес. ч. ДБТД, 1,33 вес. ч. серы и переменного количества ПДК. Для сравнения исследовали реакцию ЭПК с серой и ПДК. Как видно из рис. 2, при взаимодействии ЭПК с серой и ПДК уже при минимальной дозировке ПДК (0,4 вес. ч.) наблюдается присоединение значительной доли введенной серы. При дальнейшем увеличении концентрации ПДК количество связанной серы возрастает в меньшей степени. При содержании ПДК менее 1 вес. ч. сшивания практически не наблюдается, но степень сшивания быстро возрастает при увеличении концентрации ПДК от 1 до 3 вес. ч. При взаимодействии ЭПК с серой, ПДК и ДБТД в большинстве случаев образуются растворимые продукты.

Количество связанной серы в МЭПК в этом случае приближается к сумме количеств связанной серы в продукте реакции ЭПК с ПДК и ДБТД и ЭПК, модифицированным серой и ПДК (рис. 1), а основные закономерности реакции близки к аналогичным закономерностям реакции ЭПК с ДБТД без серы (рис. 1, 2). Следовательно, можно предположить, что в данном случае МЭПК содержит разветвление в виде бензотиазильных остатков, присоединенных к полимерной цепи полисульфидной связью. Образование на дальних стадиях реакции спицовых продуктов свидетельствует о повышенной реакционноспособности этих группировок (бензотиазилполисульфидных подвесков).

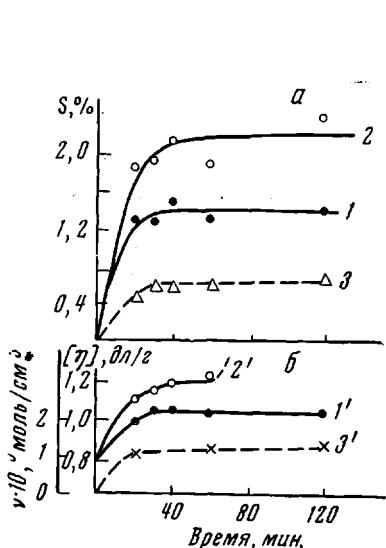


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика присоединения серы (а), изменения характеристической вязкости (1', 2') и образования поперечных связей (3') (б) в процессе нагревания ЭПК при 160° в смесях состава (вес. ч.):

1, 1' — ДБТД = 7; ПДК = 2; 2, 2' — ДБТД = 7; ПДК = 2; S = 1,33; 3, 3' — ПДК = 2; S = 1,33

Рис. 2. Зависимость количества связанной серы (а), изменения характеристической вязкости (1', 2') и количества образовавшихся поперечных связей (3') (б) от концентрации ПДК при 160° в смесях на основе ЭПК состава (вес. ч.):

1, 1' — ДБТД = 7; 2, 2' — ДБТД = 7; S = 1,33; 3, 3' — S = 1,33

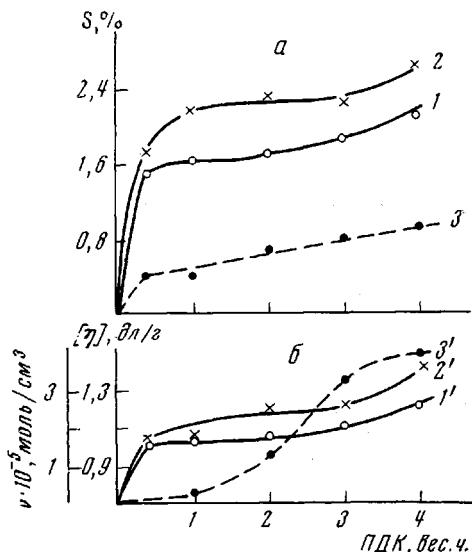


Рис. 2

Для исследования химических превращений МЭПК при вулканизации были выбраны продукты модификации ЭПК — 7 вес. ч. ДБТД и 4 вес. ч. ПДК (ЭПК — Д); 7 вес. ч. ДБТД, 1,33 вес. ч. серы и 4 вес. ч. ПДК (ЭПК — ДС), полученные в результате нагревания при 160° в течение 40 мин.

Модифицированные продукты экстрагировали ацетоном в течение 100 час. для удаления непрореагировавших компонентов и низкомолекулярных продуктов реакции и подвергали нагреванию в прессе при 160° без добавок (термовулканизации) или после смешения с эквивалентными количествами окиси цинка (5 вес. ч.), которая является обычным активатором серной вулканизации, и BaO<sub>2</sub> (10 вес. ч.). Предположение, что в присутствии BaO<sub>2</sub> происходит окисление МБТ и серусодержащих подвесков, маловероятно, поскольку при замене перекиси бария на окись бария основные характеристики вулканизатов не меняются.

Термовулканизация для ЭПК — Д малоэффективна. Даже после 2 час. нагревания количество спицового продукта не превышает 41,9%. Однако в присутствии ZnO и особенно BaO<sub>2</sub> получаемые продукты имеют все отличительные признаки вулканизата (табл. 1).

При нагревании ЭПК — ДС во всех случаях были получены вулканизаты с характерными для иенаполненных вулканизатов каучуков нерегулярного строения физико-механическими свойствами (табл. 1).

Образование поперечных связей в МЭПК сопровождается отщеплением связанной серы (рис. 3). Меньше всего отщепляется серы при термовулканизации и больше всего при вулканизации ZnO. Результаты расчета числа атомов серы, отщепившихся при образовании одной поперечной связи для ЭПК – ДК, приведены в табл. 2. Видно, что при термовулканизации это число можно с большой вероятностью принять равным двум. Одновременно с образованием поперечных связей возникает МБТ, причем расчет

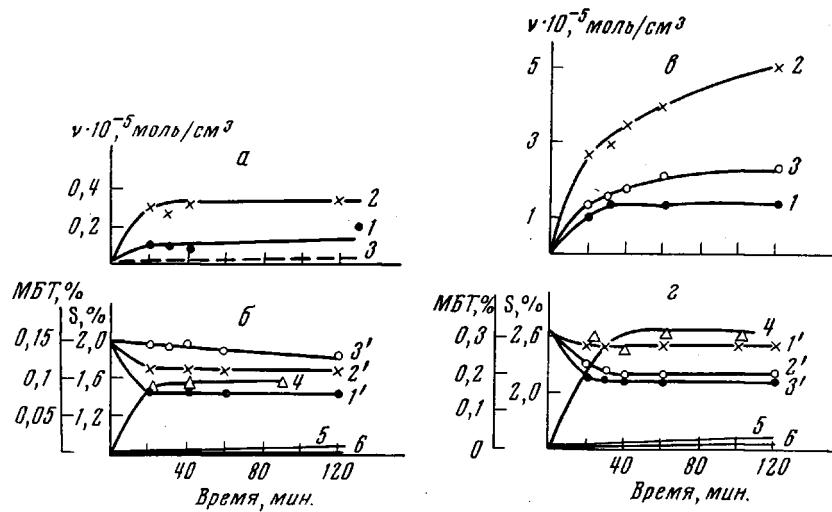


Рис. 3. Кинетика образования поперечных связей (а, е); отщепления связанной серы (1'–3') и накопления МБТ (4–6) (б, г):

а, б — при вулканизации ЭПК – Д без добавок (3, 3', 4); в присутствии 5 вес. ч. ZnO (1, 1', 5) и 10 вес. ч BaO<sub>2</sub> (2, 2', 6); е, г — при вулканизации ЭПК – ДС без добавок (1, 1', 4); в присутствии 5 вес. ч. ZnO (3, 3', 5) и 10 вес. ч. BaO<sub>2</sub> (2, 2', 6)

показал, что отщепляющаяся при вулканизации сера (как для ЭПК – Д, так и ЭПК – ДС) практически полностью отделяется в виде МБТ.

В присутствии ZnO и BaO<sub>2</sub> отщепление серы при повторном нагревании усиливается (рис. 3), но образования свободного МБТ не наблюдается. В то же время, как следует из данных табл. 2, при образовании одной поперечной связи в вулканизатах с BaO<sub>2</sub> отщепляется три атома серы. Кроме того, в присутствии BaO<sub>2</sub> наблюдается заметное увеличение густоты сетки и продолжительности процесса спшивания. Эти данные свидетельствуют об изменении механизма вулканизации. Аналогичные изменения кинетики вулканизации наблюдаются и в присутствии ZnO.

Таблица 1

Физико-механические свойства модифицированного ЭПК после вулканизации при 160° в течение 40 мин.

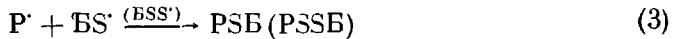
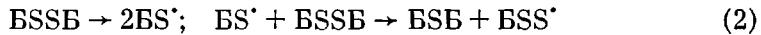
Продукт	Сопротивление разрыву, кГ/см <sup>2</sup>	Модуль при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение, %	
			относительное	остаточное
ЭПК – Д с ZnO	5,88	5,29 *	1051	50,6
с BaO <sub>2</sub>	9,66	6,02 *	1100	44,7
ЭПК – ДС, термо-вулканизированный	21,4	20,8 **	230	20,9
с ZnO	27,5	18,2 **	253	21,5
с BaO <sub>2</sub>	32,0	27,8 *	350	23,0

\* Модуль при растяжении 300%.

\*\* Модуль при растяжении 200%.

## Обсуждение результатов

Судя по кинетике процесса, присоединение дисульфида определяется количеством перекиси и скоростью ее разложения, вследствие чего, как и ранее [6, 9], возникновение модифицированного ЭПК можно представить следующими уравнениями:



где ROOR — ПДК, RH — каучук, BSSB — ДТБД.

В смесях с серой, учитывая, с одной стороны, довольно большую энергию активации термической диссоциации ДТБД (29–32 ккал/моль) и их обменных реакций с серой (21 ккал/моль [4]), и с другой — малую энергию

Таблица 2

Анализ ЭПК — DC, вулканизованного при 160°

Показатель	Метод вулканизации		
	термовулка- низация	ZnO	BaO <sub>2</sub>
Количество атомов серы, отщепившихся при образовании одной поперечной связи после вулканизации продолжительностью (мин.) :			
20	2,04	4,93	3,1
30	1,72	8,56	3,33
40	1,83	8,90	3,81
60	2,01	6,90	2,83
90	2,38	7,65	2,37
Количество молекул МБТ, возникающих при образовании одной поперечной связи после вулканизации (40 мин.)	0,97	0,00	0,00
Сульфидность связи по результатам обработки тиол-аминным реагентом образца, вулканизованного 40 мин.	9,50	3,42	7,60

активации присоединения молекулярной серы к углеводородному радикалу (4–7 ккал/моль), можно с уверенностью полагать, что реакция элементарной серы с полимерным радикалом будет протекать и в присутствии дисульфидных ускорителей с образованием полисульфидных подвесков:



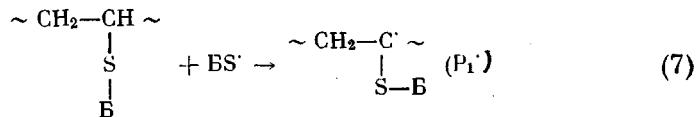
Стабилизация радикалов  $PSS_7'$  по уравнению (5) является контролирующей стадией процесса, так как основные закономерности модификации ЭПК дисульфидом без серы и с серой одинаковы.

Малая эффективность термовулканизации ЭПК, модифицированного ДТБД, свидетельствует о том, что вероятность дальнейших термических превращений как моно-, так и дисульфидных подвесков невелика.

Особенностью термовулканизации ЭПК — DC является образование полисульфидных поперечных связей и появление в среднем одной молекулы МБТ на каждую поперечную связь.

Возможность гомолитического распада ди- и полисульфидных подвесков ускорителя обсуждалась ранее [4, 11, 12]. В условиях реакции (160°) радикал  $BS'$  недостаточно активен, чтобы разорвать любую связь C—H в мо-

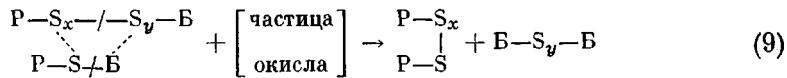
лекуле насыщенного полимера [4, 11]. Поэтому термовулканизация МЭПК определяется следующими уравнениями



Для протекания реакций (6) – (8) необходимо наличие нескольких подвесков в непосредственной близости друг от друга. Это весьма вероятно, так как подвески полярны и будут стремиться к ассоциации для уменьшения свободной энергии [13, 14].

При вулканизации МЭПК окислами совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует об изменении механизма реакции.

Трудно представить себе химические реакции между подвесками ускорителя и  $BaO_2$  и с большей вероятностью последнюю нужно рассматривать как активную поверхность, на которой сорбируются и взаимодействуют друг с другом подвески ускорителя. В этом случае образование поперечной связи, по-видимому, связано с реакцией



При использовании  $BaO_2$   $y = 1$ , а сульфидность поперечных связей лишь немного ниже, чем у возникающих при термовулканизации. К увеличению спшивания приводит также использование в протекающих реакциях термоустойчивых моно- и дисульфидных подвесков ускорителя.

Аналогично протекает вулканизация МЭПК окисью цинка с тем отличием, что в присутствии окиси цинка при образовании поперечной связи в подвесках ускорителя разрываются связи  $S-S$  в середине полисульфидной цепи [12] и  $y = 3-7$ .

В результате описанных процессов поперечные связи образуются в непосредственной близости друг от друга и скорее всего, учитывая полярность полисульфидных цепочек, соединяются друг с другом и с полярной поверхностью окисла с образованием полярных микрообластей.

На основании полученных нами данных и данных работ [10, 15, 16] процесс образования вулканизационных структур при серной вулканизации можно представить следующим образом.

Уже при изготовлении смесей сера и ускорители сорбируются на поверхности активаторов вулканизации. Это облегчает реакции между компонентами вулканизующей системы и каучуком вследствие как концентрационного эффекта, так и катализического влияния поверхности. Результатом взаимодействия возникающих продуктов реакции с эластомером является прежде всего присоединение к полимерной цепи серы и ускорителя в виде подвесок ускорителя различной сульфидности (стадия модификации). Подвески являются полярными и остаются сорбированными на поверхности активатора. Реакционная способность подвесков возрастает с увеличением их сульфидности.

В результате реакции подвесков ускорителя друг с другом и с каучуком образуются поперечные связи. Если последняя значительно менее полярна, чем подвесок, то происходит десорбция поперечной связи и ее миграция в объем эластомера. Этот случай характерен для образования моно- и дисульфидных связей. Полисульфидные связи являются полярными и в существенной степени остаются сорбированными на поверхности активатора, образуя полярные микрообласти.

В присутствии жирных кислот полярные микрообласти стабилизируются мылами, являющимися своеобразными диспергаторами и распределяются в объеме эластомера. Молекулы мыла, распределенные на поверхности микрообласти, способствуют увеличению устойчивости последних.

Отдельные серные поперечные связи в этих образованиях соединены межмолекулярными силами, которые разрушаются при повышении температуры, набухании или определении равновесного модуля. Однако при неравновесных условиях испытания они проявляют себя как частицы усиливающего наполнителя и как сосредоточие слабых вулканизационных связей. Образование полярных микрообластей обеспечивает достижение благоприятного соотношения прочных и слабых вулканизационных связей, а следовательно и наилучших свойств резин [17].

Представление об образовании полярных микрообластей делает беспредметной дискуссию о поведении полисульфидных связей в деформируемом при комнатной температуре вулканизате. С одной стороны, в полярных микрообластях облегчается перегруппировка полисульфидных связей, а с другой, даже если энергия полисульфидных связей высока [18, 19], слабыми являются межмолекулярные связи между поперечными связями в полярных микрообластях.

### Выходы

1. Путем нагревания при 160° этилен-пропиленового каучука (ЭПК) с перекисью дикумила и дibenзотиазолидисульфидом (ДБТД) (ЭПК-Д) и смесью ДБТД и серы, (ЭПК-ДС) и экстракции побочных продуктов реакции получен растворимый модифицированный ЭПК, содержащий подвески ускорителя разной сульфидности.

2. При термовулканизации модифицированного ЭПК при 160° образование поперечных связей малоэффективно в случае ЭПК-Д и протекает значительно эффективнее в случае ЭПК-ДС. Введение окислов металлов приводит к увеличению как продолжительности спшивания, так и его эффективности.

3. На основании изучения физико-механических свойств вулканизатов, кинетики образования меркаптобензотиазола и отщепления связанной серы, а также структуры возникающих поперечных связей высказано предположение относительно образования вулканизационных структур, представляющих собой микрообласти связанных друг с другом и с полярной поверхностью поперечных связей. Обсуждены условия, способствующие образованию таких структур при ускоренной серной вулканизации.

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

Поступила в редакцию  
30 IX 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 1, 68, 1959.
2. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
3. L. Bateman, G. Mooge, M. Porter, B. Saville, The chemistry and physics of Rubber-like substances, London — New York, 1963, p. 536.
4. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин. Высокомолек. соед., 6, 1748, 2015, 1964.
5. R. H. Sampbell, R. H. Wise, Rubber Chem. Technol., 37, 635, 650, 1964.
6. А. Г. Пройчева, А. А. Донцов, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин. Высокомолек. соед., А12, 1841, 1970.
7. B. Saville, A. Watson, Rubber Chem. Technol., 40, 131, 1967.
8. F. J. Dudek, F. Bueche, J. Polymer Sci., A2, 811, 1964.
9. А. А. Донцов, А. Г. Пройчева, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин. Высокомолек. соед., Б13, 671, 1971.
10. А. А. Донцов, В. Ф. Солдатов, Б. А. Догадкин. Коллоидн. ж., 31, 508, 1969.

11. П. Фарка, А. А. Соколова, А. А. Донцов, Б. А. Догадкин, Chem. zvesti, **23**, 469, 1969.
  12. А. У. Соган, Rubber Chem. Technol., **37**, 679, 1964; **38**, 1, 1965.
  13. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, Механика полимеров, 1969, 455.
  14. А. В. Тобольский, Р. Ф. Lyons, N. Harte, Macromolecules, **1**, 585, 1968.
  15. А. А. Донцов, Г. К. Лобачева, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **A11**, 2370, 1969.
  16. S. D. Gehman, Rubber Chem. Technol., **42**, 659, 1969.
  17. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова. Сб. Пневматические шины, «Химия», 1969, стр. 243.
  18. E. D. Farlie, J. Appl. Polymer Sci, **11**, 1127, 1970.
  19. A. V. Tobolsky, P. F. Lyons, J. Polymer Sci, **6**, A-2, 1561, 1968.
-