

УДК 541.65:539(3+2)

**ВЛИЯНИЕ БЕНЗИАЗОЛИНТИОНДИАМИДОФОСФАТОВ
НА СТРУКТУРУ, МОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРИЕНТАЦИЮ
И УСТАЛОСТНО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН**

***Ратникова Т. В., Акопян Л. А., Бартенев Г. М.,
Яковлев В. И., Гинак А. И.***

Показано, что поверхностно-активные вещества, образующиеся из бензиазолинтиондиамидофосфатов, инициируют процесс серной вулканизации и способствуют образованию структур с повышенной концентрацией активных цепей и полисульфидных связей, обладающих по сравнению с вулканизационными структурами, полученными при взаимодействии каучука с сульфенамидами, большей способностью к молекуллярной ориентации при деформации, что повышает усталостную прочность резин.

Ранее показана [1] принципиальная возможность направленного изменения механических и релаксационных свойств резин за счет введения в их состав ПАВ. Солюбилизируя агенты вулканизирующей группы, ПАВ активируют гетерогенный процесс вулканизации и образование вулканизационных структур, которые обусловливают высокую усталостную выносимость резин [2, 3].

Представлялось интересным изыскание ускорителей, которые наряду с инициированием серной вулканизации обладали бы свойствами ПАВ. В этом плане перспективно применение фосфороганических соединений, которые, как известно [4, 5], являются эффективными ускорителями серной вулканизации, а также проявляют поверхностно-активные свойства [6].

В работе изучено влияние фосфороганических ускорителей класса бензиазолинтиондиофосфатов (БДФ) на усталостно-прочностные свойства резин и их способность к молекуллярной ориентации при деформации. Исследованы взаимодействие БДФ с каучуком, продукты реакции БДФ, выделяющиеся в процессе серной вулканизации, структура и степень сульфидности поперечных связей вулканизаторов.

Н-Бензиазолинтион-(N,N-диморфолидо)фосфат (БДФ-1) ($d_{4^{\circ}0}$ 1,445 $\text{г}/\text{см}^3$; R_f 0,71, силуфол UV-254, элюент ацетон – гексан (1 : 2); вязкое масло) и N-бензиазолинтион-(N,N-тетраэтилдиамило)фосфат (БДФ-2) ($d_{4^{\circ}0}$ 1,429 $\text{г}/\text{см}^3$, R_f 0,74; масло), полученные по методике [4], исследованы в смесях на основе каучуков СКС-30 АРКМ-15 и СКД II следующего состава: технический углерод ПМ-100 – 50, окись цинка – 5; стеариновая кислота – 1, сера – 2, БДФ – 1,2 (~6 ммол) вес.ч. на 100 ч. каучука.

Для сравнения изучены резины указанного состава с 1,2 вес.ч. N-морфолил-2-бензитиазолилсульфенамида (сульфенамид М) или N,N-диэтил-2-бензитиазолилсульфенамида (сульфенамид БТ), которые содержат аналогичные с БДФ амидные и бензитиазолильный радикалы, но не содержат фосфорный фрагмент. Взаимодействие БДФ с каучуком и серой изучено в смесях на основе СКД II, содержащих 55 $\text{моль}/\text{м}^3$ БДФ, или 55 $\text{моль}/\text{м}^3$ БДФ и 80 $\text{моль}/\text{м}^3$ серы в расчете на каучук. Параметры вулканизационной структуры исследованы в смесях из СКД II, содержащих 80 $\text{моль}/\text{м}^3$ серы, эквимолекулярные количества БДФ или сульфенамидов (55 $\text{моль}/\text{м}^3$), 5 вес.ч. окиси цинка и 1 вес.ч. стеариновой кислоты на 100 ч. каучука.

Оптимальная продолжительность вулканизации резин для СКС-30 АРКМ-15 при 151°, для СКД II при 143° и их механические показатели при разрыве определены

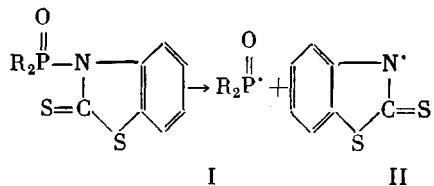
по ГОСТ 12535-75 и ГОСТ 270-75, сопротивление разрастанию трещин и сопротивление знакопеременному изгибу — по ГОСТ 9983-74 и ГОСТ 10828-74. ИК-спектры вулканизатов получены на спектрометре ИКС-14 А с приставкой многократного нарушенного полного внутреннего отражения для пленок толщиной $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Продукты, образующиеся из БДФ при вулканизации, выделены из ацетоновых экстрактов резин методом тонкослойной хроматографии (активированная окись алюминия, элюент хлороформ — петролейный эфир (1 : 6), далее пятью вещества помещали в микропробивную колонку с окисью алюминия и выделяли нисходящим методом с использованием хлороформа) и идентифицированы по ИК-спектрам (спектрометр UR-20 растворы в CCl_4 , концентрация $40 \text{ M}/\text{л}$) и УФ-спектрам (спектрометр Specord UV VIS, растворы в диоксане, концентрация $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$). Молекулярную структуру ненаполненных вулканизатов в оптимуме характеризовали концентрацией активных цепей M_{ca}^{-1} , долей активной части сетки V_a , степенью сшивания γ , рассчитанных по данным золь-гель-анализа [7, 8]. Концентрацию полисульфидных связей определяли путем обработки вулканизатов трифенилfosфином [9].

Распределение БДФ и сульфенамида в каучуке (3 вес.ч. на 100 ч. СКС-30) определяли на универсальном микроскопе МБИ-6 (проходящий свет, фазово-контрастный объектив ПЛАН $40 \times 0,65 \text{ F}$; увеличение $\times 400$) на образцах в виде пленок толщиной $(0,1-0,2) \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Способность полимерных цепей к молекулярной ориентации при деформации оценивали по методу [10] с использованием эффекта анизотропии смачивания одноосно деформированных эластомеров [11]. Сущность метода заключается в определении по данным смачивания критического поверхностного напряжения γ и истинного напряжения σ в зависимости от одноосной деформации растяжения с последующим расчетом коэффициента ориентации b , численно равного изменению γ вследствие деформации, вызванной напряжением $0,1 \text{ MPa}$; либо можно рассчитать, какое напряжение необходимо приложить к образцу, чтобы его поверхностное напряжение изменилось на 1 mN/m .

Изучение механических свойств резин с БДФ и сульфенамидами (таблица) показывает, что при сопоставимых скорости вулканизации, прочностных показателях при разрыве, степени поперечного сшивания (по данным равновесного набухания в бензole), применение БДФ обеспечивает увеличение усталостной выносливости: в 3–6 раз увеличивается сопротивление разрастанию трещин, и в 2–3 раза — сопротивление знакопеременному изгибу при одновременном снижении теплообразования на $10-30^\circ$.

Улучшение усталостно-прочностных свойств резин, содержащих БДФ, можно объяснить тем, что продукты диспропорционирования этих соединений на стадии смешения и вулканизации проявляют свойства ПАВ, солюбилизируя вулканизующий агент, улучшая смываемость действительных агентов вулканизации каучуком и способствуя адсорбции на них каучука [2, 3].

Исходя из особенностей структуры и электронного строения БДФ, можно предположить, что связь P—N бензтиазолинового радикала менее прочна, чем связь P—N амидных радикалов [12], вследствие чего при температурах вулканизации возможно диспропорционирование БДФ по схеме



Доказательством подобного механизма является наличие в экстрактах из вулканизатов, полученных при взаимодействии каучука с БДФ и с БДФ и серой, соответствующего фосфамида и бензтиазолин-2-тиона (БТТ), образующихся при акцептировании радикалами I и II водорода из α -метиленовых групп молекулярных цепей каучука. Методом тонкослойной хроматографии обнаружено в экстрактах присутствие фосфамида ($R, 0,67$) и БТТ ($R, 0,55$). Выделенные продукты идентифицированы по УФ-спектрам (для БТТ $\lambda_{\max} 325 \text{ nm}$ [13]) и ИК-спектрам (полоса поглощения тиамида I 1326 cm^{-1} , тиамида II — 1253 cm^{-1} и тиамида III — 1088 cm^{-1} для БТТ [14]; полосы поглощения при $1255 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{P=O}}$ и при $928 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{P-N}}$ для фосфамида [15, 16]). Кроме того, радикалы I и II

Свойства резин с бензтиазолинтиодамидофосфатами и сульфенамидными ускорителями

Показатели	СКГ-30 АРКМ-15				СКД П			
	сульфен-амид М	сульфен-амид БТ	БДФ-1	БДФ-2	сульфен-амид М	сульфен-амид БТ	БДФ-1	БДФ-2
Оптимальная продолжительность вулканизации, мин	25	30	25	25	25	30	25	30
Густота шивки	0,23	0,27	0,22	0,27	0,25	0,25	0,24	0,25
Напряжение при 300%-ном удлинении, МПа	14	17	15	17	9	8	9	9
Сопротивление разрыву, МПа	24	22	25	26	18	19	20	19
Относительное удлинение, %	450	400	450	480	490	500	520	500
Остаточное удлинение, %	12	14	12	14	10	12	12	10
Сопротивление разрастанию трещин $N \cdot 10^{-3}$, циклы до образования трещин 10 мм до разрушения	15,0 25,0	6,3 15,0	45,0 75,0	18,5 57,5	15,0 20,0	7,0 12,0	82,0 135,0	20,0 37,5
Выносливость при знакопеременном изгибе (степень растяжения 20%), мин.	85	65	225	190	50	48	140	105
Теплообразование (температура внутри образца), °С	108	114	97	98	150	159	125	137

взаимодействуют с двойными связями молекулярных цепей каучука, с вхождением фрагментов ускорителя в структуру вулканизата, что подтверждено ИК-спектрами (полосы поглощения при 1240 см^{-1} — $\nu_{\text{P=O}}$, при 1605 см^{-1} — плоскостные колебания связи $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца [15]).

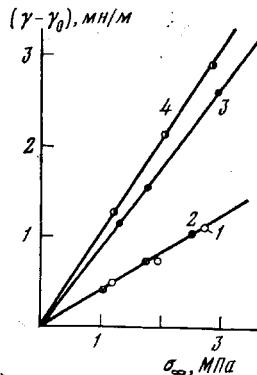
Наличие фосфамида в продуктах реакции БДФ, по-видимому, и обуславливает различия механизма действия БДФ и соответствующих сульфенамидов. Высокая вулканизационная активность амидов фосфорной кислоты, как показано ранее [17], связана с их действием как ПАВ, солюбилизирующих серу и активирующих гетерогенный процесс вулканизации.

Вулканизаты с БДФ и с сульфенамидаами различаются по структуре. В частности, при одинаковых величинах доли активной части сетки для обоего типа резин ($V_a \sim 97\%$), концентрация активных цепей выше в случае вулканизатов с БДФ: M_{ca}^{-1} для резин с БДФ составляет $33\text{--}35 \text{ моль}/\text{м}^3$ ($\gamma = 10\text{--}12$), а для вулканизатов с сульфенамидаами — $25\text{--}27 \text{ моль}/\text{м}^3$ ($\gamma = 7\text{--}8$). Увеличение концентрации активных цепей сетки способствует диссипации местных перенапряжений и облегчает ориентацию главных цепей в режиме действия динамических нагрузок [2, 3], что увеличивает усталостную выносливость резин. В этом плане положительное влияние оказывает и увеличение концентрации полисульфидных связей резин с БДФ (~75%) по сравнению с резинами, содержащими сульфенамиды (~63%). Вследствие ассоциации полисульфидных поперечных связей между собой и с полярной поверхностью окисла образуются полярные области дисперской фазы в среде каучука [18]. При динамических нагрузках в таких микрообластях перегруппировка полисульфидных связей облегчена.

Увеличение способности к молекулярной ориентации при деформации полимерных цепей вулканизатов с БДФ, иллюстрируется данными рис. 1, из которого видно, что коэффициент b , т. е. угол наклона прямых в координатах $(\gamma - \gamma_0) - \sigma$ в 2–3 раза больше для резин с БДФ, чем для резин с сульфенамидаами. Таким образом, для изменения поверхностного напряжения на $1 \text{ мн}/\text{м}$ необходимо приложить напряжение $0,8 \text{ МПа}$ для резин с БДФ-2, $1,2 \text{ МПа}$ — для резин с БДФ-1 и $2,7 \text{ МПа}$ — для резин с сульфенамидаами М и БТ. Эти данные свидетельствуют о большей податливости структур к перестройке и ориентации цепей в процессе деформации резин, содержащих БДФ.

Более высокая молекулярная ориентация полимерных цепей при деформации резин с БДФ облегчается также за счет более равномерного в виде мелкой дисперсии (размер капель БДФ $30 \times 70 \text{ мкм}$, сульфенамида — $270 \times 150 \text{ мкм}$) распределения БДФ в каучуке по сравнению с сульфенамидами (рис. 2), что, как известно [1], приводит к более глубокому проникновению ПАВ в поверхностные слои надмолекулярных образований. Последнее, увеличивая общую долю неупорядоченной части структу-

Рис. 1. Зависимость изменения критического поверхностного натяжения от напряжения растяжения резин из СКС-30 АРКМ-15 с сульфенамидом М (1), сульфенамидом БТ (2), БДФ-1 (3) и БДФ-2 (4)



ры эластомера, ускоряет релаксационные процессы при многократных деформациях.

Таким образом, из бензтиазолинтиодиамидофосфатов при переработке и вулканизации смесей образуются поверхностно-активные вещества, которые инициируют гетерогенный процесс серной вулканизации и приводят

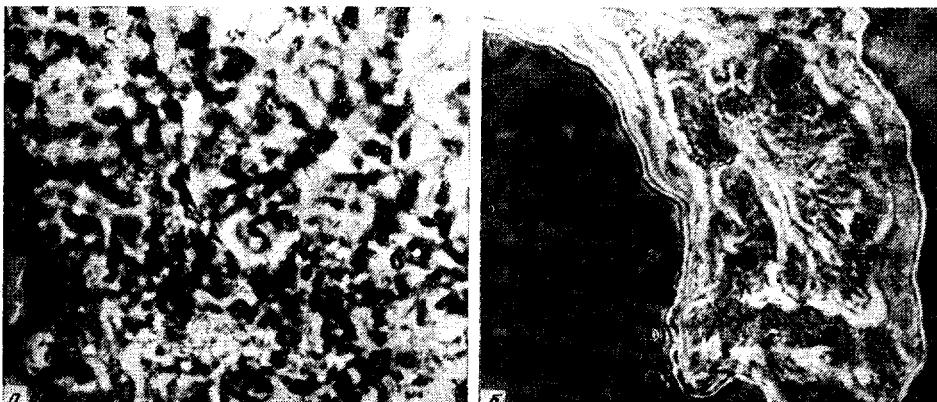


Рис. 2. Фотография ($\times 400$) распределения БДФ-2 (а) и сульфенамида БТ (б) в пленке из СКС-30

к образованию структур с повышенной концентрацией активных цепей и полисульфидных связей, обладающих по сравнению с вулканизационными структурами, полученными при взаимодействии каучука с сульфенамидами, большей способностью к молекулярной ориентации при деформации, что повышает усталостную прочность резин.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета
Ленинградский филиал
научно-исследовательского института
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
22 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, Г. М. Бартенев, Э. В. Гронская, В. Н. Никифоров, Н. А. Овруцкая, В кн. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 57.
2. З. Н. Тарасова, А. А. Донцов, В. А. Шершнев, И. Д. Хождаева, Каучук и резина, 1977, № 6, 18.
3. А. А. Донцов, А. А. Канаузова, В. А. Алаичев, Высокомолек. соед., А20, 106, 1978.
4. Т. В. Ратникова, Н. Ф. Орлов, Г. М. Шешина, В. Н. Лепилин, А. И. Гинак, Е. Н. Громова, Авт. свид. 556161, 1977; Бюлл. изобретений, 1977, № 16, стр. 36.
5. Т. В. Ратникова, Каучук и резина, 1977, № 12, 28.
6. И. Д. Хождаева, З. Н. Тарасова, Г. В. Инсарова, Каучук и резина, 1975, № 6, 16.
7. Л. С. Присс, Коллоидн. ж., 19, 607, 1957.
8. А. С. Лыкин, Коллоидн. ж., 26, 697, 1964.
9. D. S. Campbell, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1201, 1969.
10. Л. А. Акопян, Н. А. Овруцкая, В. П. Никифоров, Авт. свид. 657314, 1979; Бюлл. изобретений, 1979, № 14, стр. 174.
11. Г. М. Бартенев, Л. А. Акопян, Высокомолек. соед., Б12, 395, 1970.
12. Р. Хадсон, В кн. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», 1967, стр. 90.
13. М. О. Колосова, В. И. Славровская, Ж. органич. химии, 30, 3576, 1960.
14. R. Susuki, Bull. Chem. Soc. J. 35, 1286, 1962.
15. Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская, В кн. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, «Высшая школа», 1971, стр. 237, 256.
16. Е. И. Матросов, Ж. структ. химии, 7, 708, 1966.
17. Т. В. Ратникова, А. Д. Комкова, Г. М. Шешина, А. И. Гинак, В. В. Якшин, Высокомолек. соед., А19, 257, 1977.
18. А. А. Донцов, З. Н. Тарасова, В. А. Шершнев, Коллоидн. ж., 25, 211, 1973.

INFLUENCE OF BENZTHIOAZOLINE THIONEDIAMIDE PHOSPHATES ON THE STRUCTURE, MOLECULAR ORIENTATION AND FATIGUE PROPERTIES OF RUBBERS

Ratnikova T. V., Akopyan L. A., Bartenev G. M.,
Yakovlev V. I., Ginak A. I.

Summary

It has been shown that the surface-active compounds formed from benzthioazolinediamide phosphates initiate the process of sulfur vulcanization and promote the formation of structures with high content of active chains and polysulfide bonds. These structures have a higher capability to the molecular orientation at the strain than the products of sulfenamide vulcanization and this increases the fatigue strength of the rubber.