

А. А. ДОНЦОВ, А. Г. ПРОИЧЕВА, Б. А. ДОГАДКИН

**О РОЛИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАУЧУКА
С ФРАГМЕНТАМИ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СЕРНЫХ ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ
СТРУКТУР**

(Представлено академиком К. А. Андриановым 1 II 1972)

В последнее время широко обсуждается вопрос о возможности образования и активности промежуточных соединений каучука с вулканизирующей системой (ПСКВ) и об их роли в реакциях образования собственно поперечных связей (1-3).

Выделение ПСКВ в случае обычных высоконасыщенных каучуков затруднено. Удобным объектом изучения в этом отношении является этилен-пропиленовый каучук (СКЭП), вследствие пониженной реакционной

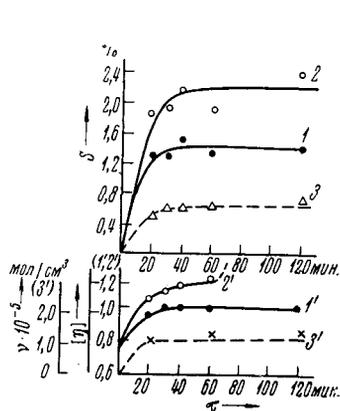


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика присоединения серы (1, 2, 3), изменения характеристической вязкости (1', 2') и образования поперечных связей (3') в процессе нагревания СКЭП при 160° С в смесях состава (вес.ч): 1, 1' — 7,0 ДБТД, 2,0 ПДК; 2, 2' — 7,0 ДБТД, 2,0 ПДК, 1,33 S; 3, 3' — 2,0 ПДК, 1,33 S

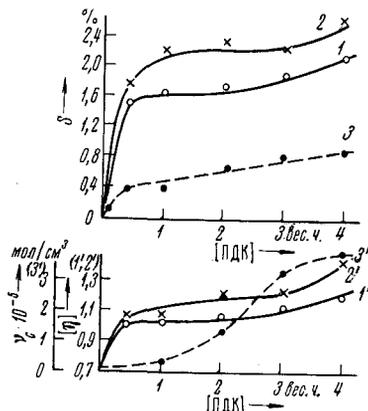


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества связанной серы (1, 2, 3), изменения характеристической вязкости (1', 2') и количества образовавшихся поперечных связей (3') от концентрации ПДК при 160° С в смесях на основе СКЭП состава (вес.ч): 1, 1' — 7,0 ДБТД; 2, 2' — 7,0 ДБТД, 1,33 S; 3, 3' — 1,33 S

способности его полимерной цепи из-за отсутствия двойных связей. Для получения ПСКВ мы нагревали СКЭП с дибензотиазилдисульфидом (ДБТД) или с комбинацией ДБТД и серы в присутствии перекиси дикумила при 160°. Как видно из рис. 1, присоединение серы (фрагментов ускорителя и элементарной серы) к СКЭП заканчивается раньше, чем начинается заметное гелеобразование системы. Некоторое увеличение характеристической вязкости ПСКВ связано, по-видимому, с изменением полярности полимера при модификации, так как оно коррелирует с присоединением серы (рис. 2). Сопоставляя данные рис. 1 и 2, можно заклю-

чить, что ПСКВ представляют собой молекулы каучука, к которым пр соединены бензотиазильные радикалы а) полисульфидной цепочкой — случае комбинации ДБТД и серы — или б) 1—2 атомами серы при мод фикации одним ускорителем. Этот вывод подтверждается исследование ультрафиолетовых спектров ПСКВ.

Для исследования дальнейших химических превращений ПСКВ и граванием 40 мин. при 160° были приготовлены продукты реакций СКЭ с 7 вес. ч. ДБТД и 4 ч. ПДК (ПСКД) и СКЭП с 7 ч. ДБТД, 1,33 ч. сер

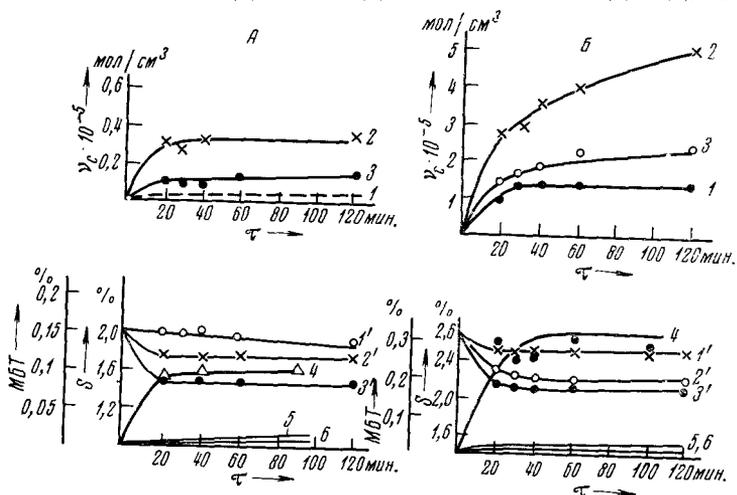


Рис. 3. Кинетика образования поперечных связей (1, 2, 3), отщепления связанной серы (1', 2', 3') и накопления МБТ (4, 5, 6) при вулканизации ПСКД (А) и ПСКДС (Б) без добавок (1, 1', 4), в присутствии ZnO (5 вес.ч) (3, 3', 5) и BaO₂ (10 вес.ч) (2, 2', 6)

и 4 вес.ч. ПДК (ПСКДС). Оба продукта экстрагировали 100 час. ацето ном и подвергали повторному нагреванию в прессе при 160° без добавок (термовулканизация) и после смешения с 5 вес.ч. окиси цинка и эквива лентными количествами окиси (7,5 вес.ч.) и перекиси (10 вес.ч.) бария Термовулканизация ПСКД протекает с большим трудом (рис. 3А). После 2 час. нагревания количество шитого продукта достигает лишь 41,9%. В случае ПСКДС термовулканизация (рис. 3Б) позволяет получить вул канизаты с довольно густой сеткой *. Особенностью процесса является обра зование полисульфидных поперечных связей, отщепление связанной серы только в виде МБТ и появление в среднем одной молекулы МБТ на каждую поперечную связь (табл. 1). Появление МБТ в продуктах реак ции свидетельствует о ее радикальном механизме. Поскольку мерканто бензотиазильные радикалы дегидрируют насыщенные цепи (4) только при 190—200°, в условиях реакции возможен разрыв только активиро ванных С—Н-связей, в первую очередь С—Н-связей в α-положении к атомам серы в подвесках (5). В связи с этим термовулканизация возмож на только, если несколько подвесков находятся в непосредственной близос ти друг к другу. Это весьма вероятно, так как подвески полярны и мож но ожидать их ассоциации для уменьшения свободной энергии, как это описано для ряда других случаев (6—9).

Введение окислов металлов увеличивает количество поперечных свя зей в случае как ПСКД, так и ПСКДС (рис. 3). Учитывая высокую тер мическую стабильность подвесков в ПСКД, это наблюдение можно объяс нить лишь их активацией в результате сорбции на полярной поверхности (10). Существенным фактором, по-видимому, является сближение подвес ков, собирающихся на поверхности гетерогенной фазы окисла. При окис-

* Константу Хиггинса во всех случаях рассчитывали в соответствии с (7).

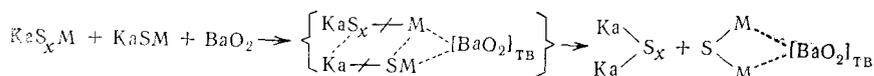
При вулканизации ПСКДС перекись бария и окись бария оказались эффективнее с точки зрения увеличения степени сшивания, чем окись цинка. В продуктах реакции ПСКДС с BaO₂ не обнаружен МБТ, а образованию каждой поперечной связи соответствует отщепление 3 атомов серы. Учитывая также, что сульфидность поперечных связей в вулканизатах ПСКДС с BaO₂ и в термовулканизатах близка (табл. 1), можно предло-

Таблица 1

Анализ ПСКДС, вулканизованного при 160°С

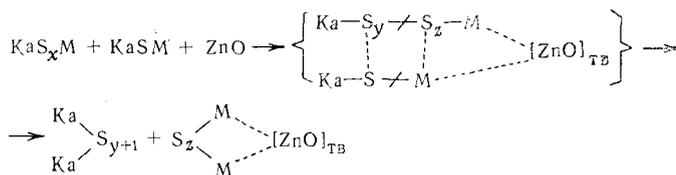
Метод вулканизации	Колич. атомов серы, отщепившихся при образовании 1 поперечной связи во время вулканизации					Колич. молекул МБТ, отщепив. на 1 поперечн. связь при вулканизации в течение 40 мин.	Сульфидность связи по результатам обработки тиол-аминым реагентом вулканизатов, полученных в течение 40 мин.
	за 20 мин.	за 30 мин.	за 40 мин.	за 60 мин.	за 90 мин.		
Термовулканизация	2,04	1,72	1,83	2,01	2,38	0,97	9,50
Окись цинка	4,93	8,56	8,9	6,9	7,65	0,00	3,42
Перекись бария	3,1	3,33	3,81	2,83	2,37	0,00	7,60

жить следующую схему реакции сшивания (где М — бензотиазильный радикал, Ка — молекула каучука):



Основываясь на предыдущих кинетических данных⁽¹⁰⁾, мы склонны считать перегруппировку подвесков в поперечные связи гомолитическим процессом.

При вулканизации ПСКДС окисью цинка сохраняются основные закономерности сшивания, отмеченные для действия перекиси бария (рис. 3), с тем отличием, что при образовании одной поперечной связи отщепляется до 8,5—8,9 атомов серы (табл. 1), а увеличение числа поперечных связей по сравнению с термовулканизацией не так заметно. Эти особенности удовлетворительно объясняются, если допустить активное участие окиси цинка в реакциях⁽¹¹⁾ бензотиазильных подвесков:



причем $y + z = x$.

Необходимым следствием развиваемых представлений о механизме процесса является допущение об ассоциации поперечных связей между собой и с полярной поверхностью окисла с образованием полярных микрообластей (микрофазы). Отдельные серные поперечные связи в этих образованиях соединены межмолекулярными силами, которые разрушаются при повышении температуры, набухания или при определении равновесного модуля. Однако при неравновесных условиях испытания в полярных микрообластях, с одной стороны, облегчается перегруппировка полисульфидных связей, а с другой — даже если энергия полисульфидных связей высока^(12, 13), ослабляются межмолекулярные связи между поперечными связями в полярных микрообластях.

Нам представляется, что этот вывод справедлив для серной вулканизации любых эластомеров.

На основании полученных нами и литературных данных (⁸, ¹²⁻¹⁵), 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 вулканизирующей системы и каучуком вследствие как концентрационного эффекта, так и каталитического влияния поверхности. Результатом этих реакций является прежде всего химическое присоединение серы и ускорителя к каучуку в виде подвесков различной сульфидности. Подвески полярны и остаются сорбированными на поверхности активатора. Реакционная способность подвесков возрастает с увеличением их сульфидности.

В результате реакции подвесков ускорителя между собой и с каучуком образуются поперечные связи. Если последние менее полярны, чем подвески, то происходит десорбция поперечной связи и ее миграция в объем эластомера. Этот случай характерен для образования моно- и дисульфидных поперечных связей. Полисульфидные связи полярны и остаются сорбированными на поверхности активатора, образуя полярные микрообласти. Последние являются вулканизационными узлами, которые в существенной мере определяют поведение вулканизата в неравновесных условиях.

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

Поступило
31 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Догадкин, В. А. Шершнева, Усп. хим., **30**, 1013 (1961). ² В. Гофман, Вулканизация и вулканизирующие агенты М., 1968. ³ The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances, L. Bateman, Ed., London — N. Y., 1963. ⁴ А. А. Донцов, Е. А. Шевченко и др., Высокомолек. соед., **6**, 1748, 2015 (1964). ⁵ Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., **7**, 11, 1841 (1965). ⁶ С. С. Воюцкий, В. Я. Вакула, Механика полимеров **3**, 455 (1969). ⁷ L. A. Chandler, E. A. Collins, J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1585 (1969). ⁸ A. V. Tobolsky, P. F. Lyons, N. Hata, Macromolecules, **1**, № 6, 515 (1968). ⁹ G. M. Estes, S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Macromol. Sci., **C4**, 2, 313 (1917). ¹⁰ А. А. Донцов, А. Г. Проичева, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., **A12**, 1841 (1970); **B13**, № 9, 671 (1971). ¹¹ А. У. Соган, Rubber Chem. Technol., **37**, 679 (1964); **38**, 1 (1965). ¹² E. D. Fairlie, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 1127 (1970). ¹³ S. D. Gehman, Rubber Chem. Technol., **42**, 659 (1969). ¹⁴ А. Л. Зайдес, Э. А. Муринсон, Тез. докл. отчетной конфер. н.-и. инст. шинной пром. за 1966—67 г., М., 1968, стр. 29. ¹⁵ A. V. Tobolsky, P. F. Lyons, J. Polym. Sci., **A-2**, 6, 1561 (1969).