

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. ДОГАДКИН и З. ТАРАСОВА

**ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ВУЛКАНИЗАЦИОННЫХ СТРУКТУР  
ДЕФОРМИРОВАННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
РАЗЛИЧНЫЕ УСКОРИТЕЛИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 29 V 1952)

Согласно развиваемым нами представлениям, вулканизированный каучук является системой, в которой молекулярные цепи соединены локальными молекулярными и химическими связями неодинаковой интенсивности. Концентрация, распределение и энергия этих связей определяют важнейшие физико-механические свойства вулканизата. По этой причине изучение структуры вулканизата имеет первостепенное практическое значение.

Выяснение характера связей в вулканизате химическими методами встречает большое затруднение вследствие, главным образом, невозможности разделения идентичных химических групп, входящих в состав отдельных молекулярных цепей и в состав тех связей между цепями, которые обуславливают возникновение пространственных образований. С этой точки зрения большой интерес представляет описываемый ниже термомеханический метод, основанный на изучении релаксации напряжения при различных температурах. Как было показано Б. Догадкиным и М. Резниковским (<sup>1</sup>), медленная релаксация напряжения вулканизата при температурах до 70° обуславливается разрывом локальных межмолекулярных связей и перегруппировкой структурных элементов полимерных цепей без нарушений химических связей между ними. По этой причине после некоторого времени при указанных температурах устанавливается практически равновесное значение напряжения, зависящее от числа оставшихся более прочных связей. При температурах выше 70° происходит уже распад химических связей между цепями, идущий с тем большей скоростью, чем меньше энергия активации процесса распада данного типа связи. В частности, в случае серных вулканизатов можно предполагать наличие следующих видов связей между цепями каучука: а) — С — С —, возникающих вследствие полимеризационных (конденсационных) процессов; б) — С — S — С — моносульфидных; в) — С — S — S — С — дисульфидных и г) — С — S<sub>n</sub> — С — полисульфидных, возникающих в результате непосредственного участия вулканизирующего агента — серы — в процессе соединения молекулярных цепей. Энергия этих связей может быть оценена примерно в 62,7 ккал/моль для С — С, в 54,5 ккал/моль для С — S и в 27,5 ккал/моль для связи — S — S —\*.

\* Энергия связи — S — S — оценивается различно в зависимости от вида соединений с атомами S групп. Мы пользуемся данными Эйринга для полисульфидных соединений.

Естественно, что термическая устойчивость вулканизата будет зависеть от того, какой из указанных типов связи в нем превалирует.

Для решения поставленной задачи нами совместно с М. М. Резниковским был разработан динамометр, позволяющий исследовать релаксацию напряжения образцов в атмосфере инертного газа (азота). Динамометр построен на применении в качестве деформирующего механизма поплавка, вес которого и величина деформации определяются глубиной погружения его в ртуть, что в свою очередь регулируется сифонным устройством (рис. 1).

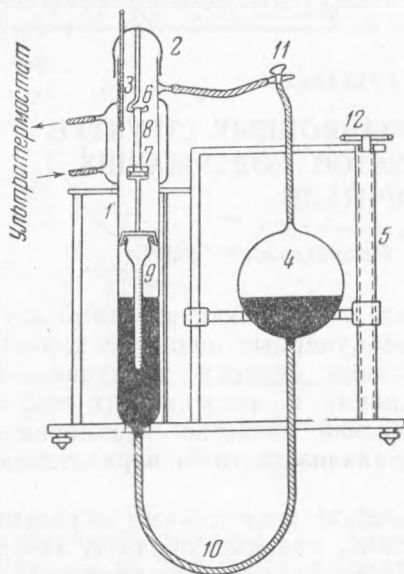


Рис. 1. Схема поплавкового динамометра: 1 — толстостенный цилиндр из молибденового стекла; 2 — притертая крышка; 3 — термометр; 4 — уравнительный баллон, перемещаемый ходовым винтом 5; 6 — верхний держатель и 7 — нижний держатель для кольцевого образца 8; 9 — поплавок со шкалой; 10 — толстостенный шланг; 11 — трехходовый кран для эвакуирования и заполнения прибора азотом; 12 — головка ходового винта

В качестве объекта исследования брались вулканизаты из натурального и бутадиенстирольного каучука четырех типов: 1) с одной серой без ускорителя; 2) без серы с тетраметилтиурамдисульфидом в качестве вулканизирующего агента; 3) с серой и ускорителем дифенилгуанидином и 4) с серой и ускорителем меркаптобензотиазолом. Такой состав вулканизатов обеспечивал предположительно широкий интервал по содержанию указанных выше типов связей.

Изготовление смесей велось на вальцах, помещенных в герметизированный шкаф, заполненный азотом с целью устранения поглощения кислорода в момент смешения компонентов системы. Ингредиенты были дегазированы, вулканизация проводилась в азотной среде в прессе. Вулканизация доводилась до состояния, в котором все вулканизаты, вне зависимости от их состава, обладали практически равным значением равновесного модуля и предельной степени набухания. Другими словами, все вулканизаты имели одинаковую концентрацию химических связей между молекулярными цепями, равную  $7,0 \cdot 10^{19}$ — $8,0 \cdot 10^{19}$  связей в мл.

На рис. 2 представлена релаксация напряжения вулканизатов из натурального каучука при 70 и 100° для деформации в 100%. При температуре 70° падение напряжения протекает у всех вулканизатов с одинаковой скоростью, так как в этом случае релаксация осуществляется в результате нарушения молекулярных сил, в общем одинаковых для исследованных вулканизатов (рис. 2, 1). При 100° выявляется различие в поведении вулканизатов: вулканизаты не содержащие ускорителя или содержащие дифенилгуанидин, показывают практически полное падение напряжения, причем необратимая часть деформации составляет около 80%. Вулканизаты с тиурамдисульфидом релаксируют до 70% от исходного значения напряжения и в дальнейшем напряжение практически не меняется; необратимая деформация составляет не более 15% от исходной. Термическая устойчивость последних вулканизатов проявляется и при 130°: в этом случае разрыв образцов происходит раньше, чем напряжение релаксирует до нуля.

Термический распад химических связей, находящихся под напря-

жением, протекает по мономолекулярному механизму. Полагая, согласно современным теориям эластичности, что напряжение пропорционально числу узлов  $n$ , и принимая, что рекомбинация свободных радикалов, возникающих при распаде химических связей, происходит в узлах, не имеющих напряжений, в первом приближении можно записать:

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_1 \frac{dn}{dt} = k'(n_0 - x).$$

После интегрирования получаем  $\sigma_t = \sigma_0 e^{-kt}$ , где  $\sigma_0$  — начальное напряжение и  $\sigma_t$  — напряжение в момент времени  $t$ . Действительно, как видно из рис. 4,

при  $130^\circ \ln \frac{\sigma_t}{\sigma_0}$  в широком интервале наблюдений является линейной функцией от продолжительности релаксации. Кинетическая константа процесса релаксации напряжения при  $130^\circ$  для вулканизата без ускорителя равна  $2,34 \cdot 10^{-2}$ , для вулканизата с дифенилгуанидином  $8,05 \cdot 10^{-3}$  и с тиурамом  $1,035 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ . Различие в устойчивости связей проявляется также в том, что в условиях строгой изоляции от кислорода вулканизаты без ускорителя полностью растворяются в синтине при температуре  $180-190^\circ$ , в то время как вулканизаты с тиурамом не растворяются при нагревании при температуре  $230^\circ$  в течение 60 час.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что вулканизаты с тиурамом содержат преимущественно моносulfидные связи  $-C-S-C$  и связи  $-C-C-$  между молекулярными цепями каучука. Это находится в согласии с предполагаемым механизмом вулканизации при помощи тетраметилтиурамдисульфида, который при своем распаде, очевидно, выделяет атомарную серу, способную образовывать только связи  $-C-S-C-$ , или же осуществляет радикальный механизм полимеризации с образованием связей  $-C-C-$ . Вулканизаты, полученные в присутствии дифенилгуанидина или без ускорителя, содержат преимущественно полиsulfидные связи. Наличие полиsulfидных связей было установлено нами извлечением серы из экстрагированных ацетоном вулканизатов посредством нагревания их в  $10\%$  растворе сульфата натрия. Такой, извлекаемой «полисуль-

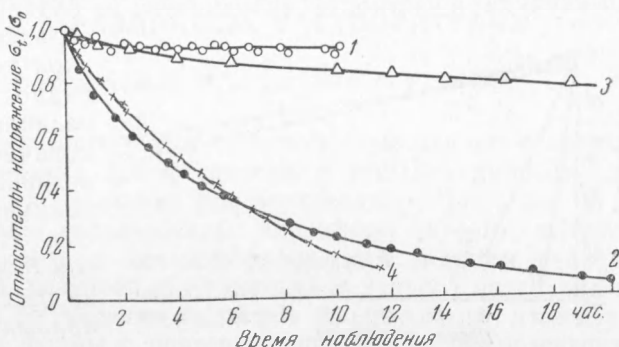


Рис. 2. Релаксация напряжения при нагревании в атмосфере азота: 1 — всех вулканизатов при  $70^\circ$ ; 2 — вулканизата с дифенилгуанидином при  $100^\circ$ ; 3 — с тиурамом при  $100^\circ$ ; 4 — без ускорителя при  $100^\circ$

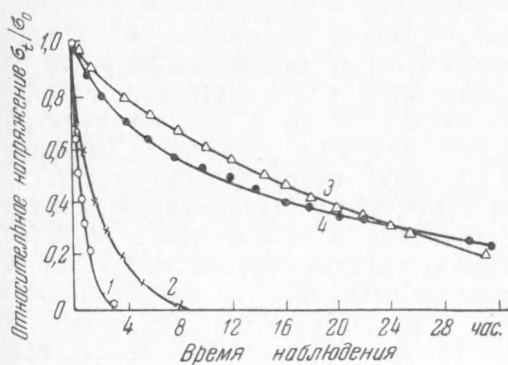


Рис. 3. Релаксация напряжения при нагревании в атмосфере азота при  $130^\circ$ : 1 — вулканизат без ускорителя; 2 — с дифенилгуанидином; 3 — с тетраметилтиурамдисульфидом; 4 — с меркаптобензотиазолом

вать только связи  $-C-S-C-$ , или же осуществляет радикальный механизм полимеризации с образованием связей  $-C-C-$ . Вулканизаты, полученные в присутствии дифенилгуанидина или без ускорителя, содержат преимущественно полиsulfидные связи. Наличие полиsulfидных связей было установлено нами извлечением серы из экстрагированных ацетоном вулканизатов посредством нагревания их в  $10\%$  растворе сульфата натрия. Такой, извлекаемой «полисуль-

фидной» серы в вулканизатах с дифенилгуанидином содержалось 10—20% от общего количества связанной серы, в то время как вулканизаты с тиурамом совершенно не содержат серы, извлекаемой сульфитом натрия. Наличие полисульфидных связей в вулканизатах, полученных при нагревании с элементарной серой, объясняется, очевидно, тем, что первоначальным актом вулканизации является раскрытие восьмичленного кольца  $S_8$  с последующим расщеплением его на радикалы, содержащие переменное количество атомов серы  $S_n$ . Именно эти полисульфидные радикалы и осуществляют соединение молекулярных цепей каучука.

Существенное значение для характера связей в вулканизате имеет тип каучука; в частности, вулканизаты из бутадиенстирольного каучука

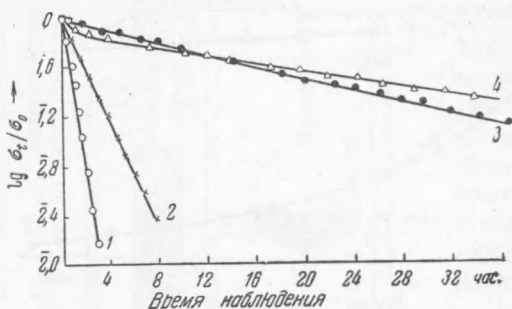


Рис. 4. Релаксация напряжения, представленная в координатах  $\ln \frac{\sigma_t}{\sigma_0} = f(t)$  при  $130^\circ$ .

Обозначения кривых, как на рис. 3

но повышается максимум набухания в бензоле, что свидетельствует об уменьшении числа поперечных связей между молекулярными цепями каучука. Вулканизаты из бутадиенстирольного каучука, за исключением полученных с тиурамом, после нагревания в напряженном состоянии показывают уменьшение максимума набухания. Это явление в основном связано с дальнейшим присоединением серы: анализ показал, что содержание связанной серы у вулканизатов с меркаптобензотиазолом после релаксации при  $130^\circ$  увеличилось с 2,0 до 3,73%, а у вулканизатов без ускорителя с 1,72 до 3,25%. В случае релаксации экстрагированных ацетоном вулканизатов максимум набухания возрастает.

Описанные в этом сообщении структурные изменения вулканизатов имеют многосторонний теоретический и практический интерес. Прежде всего, они выясняют основную причину термической устойчивости вулканизатов. Чисто термические изменения вулканизационных структур, несомненно, имеют место в процессах утомления, особенно в условиях деформации массивных резиновых изделий. Далее, в свете полученных данных о возможности термического распада вулканизационных структур необходимо расширить развиваемые нами (3) представления о причинах явления оптимума вулканизации, поскольку, наряду с деструктурирующим влиянием кислорода, при вулканизации следует учитывать процессы распада серных структур.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступило  
3 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. Догодкин, М. Резниковский, Колл. журн., 11, 314 (1950). <sup>2</sup> Б. Догадкин, Г. Бартенев, Н. Новиков, там же, 10, 94 (1948). <sup>3</sup> Б. Догадкин, Исследования по физике и химии каучука и резины, 1950, стр. 21.