

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Л. И. ЛЮБЧАНСКАЯ

**О ПРОЦЕССАХ, ВЫЗЫВАЕМЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ РАСПАДОМ  
СЕРНЫХ СВЯЗЕЙ ВУЛКАНИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 III 1953)

В предыдущих работах (1-3) нами был подробно изучен распад молекулярных цепей каучуков под действием кислорода, высоких температур, механических напряжений и некоторых других факторов. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский обратили наше внимание на возможность термического распада также и серных полисульфидных связей, образующих сетку вулканизатов. Б. А. Догадкин и З. Н. Тарасова (4) наблюдали распад полисульфидных связей вулканизатов под действием механических напряжений при температурах 100 и 130°, а также при растворении вулканизатов в синтине при 180—190°. Все опыты проводились авторами в отсутствие кислорода.

В литературе нет каких-либо указаний о поведении свободных радикалов, образующихся в результате распада серных связей. Настоящая работа посвящена исследованию этого важного вопроса.

Опыты\* проводились с вулканизатами трех типов: 1) моносульфидным (преимущественный тип межмолекулярных связей —C—S—C); 2) полисульфидным (преимущественный тип межмолекулярных связей —C—S<sub>n</sub>—C—); 3) термовулканизатом (связи —C—C—)\*\*. Режим вулканизации подбирался таким образом, что все перечисленные вулканизаты имели приблизительно одинаковый равновесный модуль.

В предыдущих сообщениях было указано, что свободная сера, растворенная в каучуке, является ингибитором его окисления. На рис. 1 представлены кривые окисления термовулканизата (1), полисульфидного вулканизата (2), а также термовулканизата, содержащего свободную серу (3) (все указанные вулканизаты не содержат фенол-β-нафтиламина). Как видно, ингибирующими свойствами отличается не только свободная, но и связанная полисульфидная сера. Действительно, скорость окисления полисульфидного вулканизата меньше, чем скорость окисления термовулканизата, приблизительно в 15—20 раз.

\* В экспериментальной части принимал участие С. И. Басс.

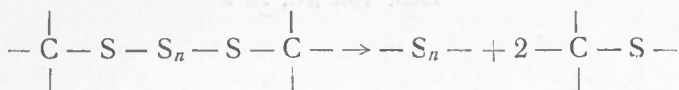
\*\* Моносульфидный вулканизат получен по рецепту: каучук 100 в. ч., фенол-β-нафтиламин 1,0, стеариновая кислота 2,0, окись цинка 5,0, тетраметилтиурамдисульфид 3,0. Вулканизация при 143° в течение 90 мин.

Полисульфидный вулканизат получен по рецепту: каучук 100 в. ч., фенол-β-нафтиламин 1,0, стеариновая кислота 2,0, окись цинка 5,0, сера 6,0, дифенилгуанидин 1,0. Вулканизация при 143° в течение 20 мин.

Термовулканизат получен по рецепту: каучук 100 в. ч., стеариновая кислота 2,0, фенол-β-нафтиламин 1,0. Вулканизация при 220° в течение 60 мин.

Все вулканизаты изготовлялись на основе натрий-бутадиенового каучука. Полное удаление из вулканизатов антиоксидантов, свободной серы, ускорителей и продуктов их распада осуществлялось при холодной экстракции вулканизатов ацетоном в среде азота в течение 50 час. В некоторых опытах антиоксидант и сера вводились в экстрагированный вулканизат при набухании в ксилольных растворах. Вулканизаты испытывались в виде пленок толщиной 180—200 м. Исследование окисления вулканизатов и расхода ингибитора в этом процессе проводилось по методикам, описанным прежде (5, 6).

При термическом распаде полисульфидных связей, например, по схеме:



образующиеся радикалы  $-S_n-$  рекомбинируют с радикалами окислительных цепей, давая эффект ингибирования.

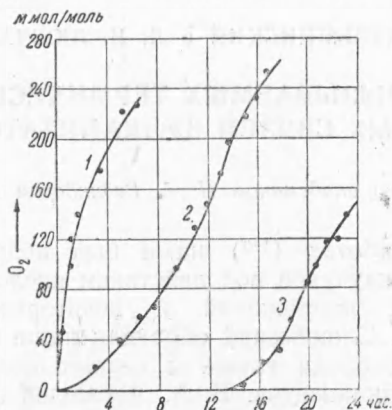


Рис. 1. Кинетика окисления вулканизатов при температуре 130°. 1 — термовулканизат; 2 — серный вулканизат без свободной серы (3% связанной, преимущественно полисульфидной серы); 3 — термовулканизат со свободной серой (3% серы введено набуханием).  $O_2$  — количество поглощенного кислорода в ммоль/моль

В отдельной серии опытов исследовалось влияние полисульфидной серы на скорость расхода фенил- $\beta$ -нафтиламина при окислении вулканизатов (рис. 2).

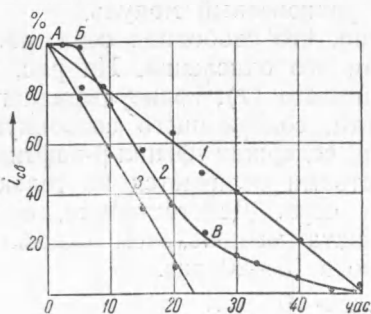


Рис. 2. Влияние свободной серы на кинетику расхода фенил- $\beta$ -нафтиламина. Температура окисления 130°. 1 — термовулканизат; 2 — вулканизат с 0,155% свободной серы (3% общей серы); 3 — вулканизат с 3% связанной серы (преимущественно полисульфидной);  $i_{св}$  — свободный фенил- $\beta$ -нафтиламин в %

Как известно, свободная сера препятствует расходу фенил- $\beta$ -нафтиламина (участок АБ кривой 2). Молекулы свободной серы, присоединяясь к перекисным радикалам каучука, создают новые малоактивные радикалы, неспособные отрывать водород от молекулы ингибитора, и, таким образом, парализуют его действие. Вследствие этого ингибитор не расходуется и в его присутствии развивается интенсивный автокаталитический процесс (7).

Совершенно иная картина наблюдается в вулканизатах, содержащих связанную полисульфидную серу (участок БВ кривой 2 и прямая 3). В процессе окисления указанных вулканизатов скорость расхода ингибитора значительно превышает скорость его расхода в термовулканизате (прямая 1).

Можно было предположить, что свободные радикалы, образующиеся при распаде полисульфидных связей вулканизатов, реагируют с ингибитором и, следовательно, вызывают увеличение скорости его расхода по сравнению с термовулканизатом. Если

такое предположение справедливо, то при нагревании полисульфидного вулканизата в азоте должен был бы наблюдаться расход ингибитора.

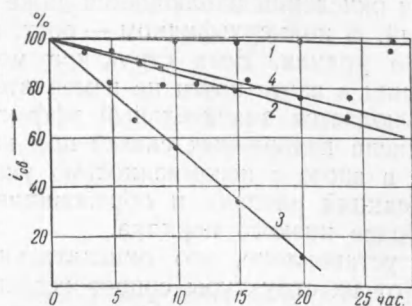


Рис. 3. Кинетика расхода фенол- $\beta$ -нафтиламина в вулканизатах, отличающихся природой поперечных связей. Температура окисления  $130^\circ$ . 1 — вулканизат с преимущественным содержанием полисульфидной серы (азот); 2 — вулканизат с преимущественным содержанием моносульфидной серы (кислород); 3 — вулканизат с преимущественным содержанием полисульфидной серы (кислород); 4 — термовулканизат (кислород);  $i_{св}$  — свободный фенол- $\beta$ -нафтиламин в %

Специально поставленные нами опыты (прямая 1 рис. 3) показали, что расхода ингибитора в азоте не происходит. Следовательно, радикалы, образующиеся при термическом распаде полисульфидных связей, малоактивны для реакции с ингибитором. Совершенно очевидно, что увеличение скорости расхода ингибитора происходит в результате реакции его с радикалами, образованными при взаимодействии продуктов распада полисульфидной серы с кислородом или продуктами окисления каучука.

Мы не входим сейчас в обсуждение механизма реакций между ингибитором и активными центрами вулканизата. Обратим лишь внимание на тот чрезвычайно интересный факт, что продукты, образующиеся при присоединении свободной серы к окисляющемуся вулканизату и при распаде его полисульфидных связей, ведут себя по-разному с ингибитором — первые уменьшают, а вторые увеличивают скорость расхода ингибитора.

На рис. 3 сопоставлены прямые расхода ингибитора в процессе окисления поли-, моносульфидного вулканизатов (прямые 2, 3, 4) и термовулканизата. Как видно, моносульфидные связи не влияют на скорость ингибированного окисления вулканизата. Очевидно, при  $130^\circ$  моносульфидные связи достаточно устойчивы.

На рис. 4 приведены кривые изменения равновесных модулей поли- и моносульфидного вулканизатов в процессе нагревания в различных средах. Как и следовало ожидать, скорость струк-

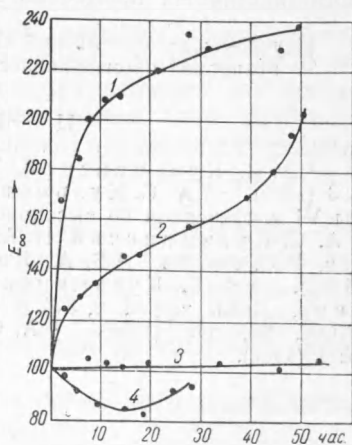


Рис. 4. Кинетика изменения высокоэластического равновесного модуля при нагревании вулканизатов в различных средах. 1 — 2 — вулканизат с преимущественным содержанием полисульфидной серы: 1 — азот, 2 — кислород; 3 — 4 — вулканизат с преимущественным содержанием моносульфидной серы: 3 — азот, 4 — кислород.  $E_{\infty}$  — равновесный модуль в % к исходному

турных изменений в полисульфидном вулканизате значительно выше, чем в моносulfидном.

Интересно, что при окислении наблюдается даже различный характер структурных изменений. В полисульфидном — рост, а в моносulfидном вулканизате — падение модуля. Если структура моносulfидного вулканизата при нагревании в азоте почти не изменяется, то в полисульфидном вулканизате наблюдается значительный эффект структурирования. Резкое возрастание числа поперечных связей при нагревании полисульфидного вулканизата в азоте с несомненностью указывает на одновременное протекание реакций распада и образования новых поперечных sulfидных связей более низкого порядка.

Ранее нами было установлено, что окислительная деструкция всех каучуков независимо от их структуры сопровождается реакциями полимеризации. Учитывая новые данные, можно считать установленным, что одновременное протекание деструкции и структурирования является общей закономерностью реакций в полимерах, развивающихся за счет свободных радикалов. Снижение скорости структурирования полисульфидного вулканизата в кислороде по сравнению с азотом происходит вследствие наложения кислородной деструкции.

Полученные нами результаты относятся только к вулканизатам, находящимся в ненапряженном состоянии.

Как нами было показано <sup>(3)</sup>, растягивающее напряжение, прилагаемое к вулканизатам, резко меняет соотношение между деструкцией и структурированием.

Общий вывод из настоящей работы сводится к тому, что полисульфидные связи вулканизатов снижают их химическую стойкость по отношению к кислороду. При термическом распаде полисульфидных связей генерируются свободные радикалы, являющиеся источником инициирования различных процессов в вулканизатах.

Научно-исследовательский институт  
Резиновой промышленности

Поступило  
13 II 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, ЖПХ, 22, № 4, 423 (1949). <sup>2</sup> А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, Доклады VI конференции по высокомолекулярным соединениям АН СССР, 1949, стр. 117. <sup>3</sup> А. С. Кузьминский, И. А. Шохин, Тр. научно-техн. конф. ВНИТО резинщиков, 1952, стр. 60. <sup>4</sup> Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, 85, № 5, 1069 (1952). <sup>5</sup> А. С. Кузьминский, А. Л. Шанин, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, Колл. журн., 9, 374 (1947). <sup>6</sup> А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, ЖФХ, 24, 539 (1950). <sup>7</sup> А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, ДАН, 83, № 1 (1952).