

Г. А. БЛОХ

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА

### ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА РАДИОИЗОТОПОМ СЕРЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 16 VI 1953)

В ранее опубликованных работах (<sup>1, 2</sup>) был рассмотрен вопрос о механизме взаимодействия ускорительных и вулканизирующих агентов в процессе вулканизации каучука. Было показано, что в процессе вулканизации натурального и натрий-бутадиенового каучука ускорители типа меркаптобензотиазола (каптакса) и тетраметилтиурамдисульфида (тиурама) вступают в обменные реакции с вулканизирующим агентом — серой.

Однако оставалось неясным участие в обменных реакциях с ускорителями химически связанной с каучуком серы, или так называемой «мостичной» серы. Как указывают Б. А. Догадкин и З. Н. Тарасова (<sup>3</sup>), в случае серных вулканизаторов могут иметь место следующие виды связей между цепями каучука:

а) —С—С—, возникающие вследствие полимеризационных или конденсационных процессов (энергия связи 62,7 ккал/моль);

б) —С—S—С—, моносульфидные, возникающие при тиурамовой вулканизации (энергия связи 54,5 ккал/моль);

в) —С—S—S—С—, дисульфидные;

г) —С—S<sub>n</sub>—С—, полисульфидные, возникающие при вулканизации с элементарной серой в отсутствие серосодержащих ускорителей (энергия связи 27,5 ккал/моль).

Указанные выше авторы установили наличие полисульфидных связей путем извлечения серы из экстрагированных холодным ацетоном вулканизаторов посредством нагревания их в 10% растворе сульфита натрия. Такой извлекаемой «полисульфидной» серы оказалось 10—20% от общего количества связанной серы, в то время, как вулканизаты с тиурамом совершенно не содержат серы, извлекаемой сульфитом натрия.

С целью изучения обменных реакций между серосодержащими ускорителями и химически связанной или «мостичной» серой и было предпринято настоящее исследование.

### Экспериментальная часть\*

Исследовались вулканизаты на натуральном и натрий-бутадиеновом каучуке. В очищенный светлый креп (НК) и натрий-бутадиеновый (СКБ) каучук было введено по 2% радиоактивной серы (S<sup>35</sup>). Активность 1 мг исходной серы составляла 940 имп/мин. Указанные выше смеси: НК — сера, СКБ — сера были подвергнуты длительной вулканизации в течение 300 мин. при 145° в гидравлическом прессе с электрообогревом. Таким путем были получены тончайшие вулканизованные пленки из НК и СКБ,

\* В экспериментальной части участвовала З. П. Кормильцева.



Кипячение радиосерных вулканизатов в спиртовых растворах ускорителей продолжалось 80 час., ксилольных растворов ускорителей — 40 час. Через определенные промежутки времени из реакционной системы брались пробы раствора ускорителя, которые в дальнейшем испытывались на радиоактивность на торцовом счетчике.

При кипячении вулканизатов в ксилольных растворах ускорителей последние деструктурировались и переходили в раствор. Поэтому во взятых пробах предварительно необходимо было отделить вулканизат, что достигалось путем осаждения его спиртом, после чего спиртовая часть, в которую переходил ускоритель, исследовалась на радиоактивность.

Если сера, входящая в структуру вулканизата, т. е. химически связанная с каучуком, участвует в обменных реакциях с серой, входящей в структуру ускорителя, то очевидно, что извлекаемые пробы ускорителей должны обладать радиоактивностью, а радиоактивность пленок вулканизата после обработки растворами ускорителей должна упасть.

Одновременно с измерениями активности ускорителей мы проверили радиоактивность вулканизованных пленок из натурального и синтетического каучука после 60—80 час. кипячения их в спиртовых растворах ускорителей (меркаптобензотиазола, тиурама и др.). Средняя активность этих пленок составляла 2793 имп/10 мин. Радиоактивность необработанных пленок составляла 2804 имп/10 мин. Аналогичные данные были получены для вулканизата СКБ, содержавшего 5% радиоактивной связанной серы (нагрев 9 час., 145°). В табл. 1 приведены результаты измерений радиоактивности ускорителей.

Как видно из приведенных данных, обмен атомами серы в наших условиях колебался для различных ускорителей в пределах до 8,0% (80 час., 78°), 6,0% (31 час., 120°), 6,6% (28 час., 138°).

Наблюдающийся малый обмен может быть объяснен тем, что часть полисульфидных связей в вулканизате при столь длительном термическом воздействии, которому подвергалась резина, разрушалась с выделением свободной серы (3). Эта свободная сера и участвует в обмене. Связанная с каучуком сера в обмене не участвует.

С целью дальнейшего изучения этого вопроса представлялось интересным изучить обменные реакции в радиовулканизате \* после того, как последний будет подвергнут кипячению в 5—10% растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . После такой обработки вулканизат не должен содержать полисульфидную связанную серу и, следовательно, обмен атомами серы должен отсутствовать. Поставленные опыты подтвердили это. Результаты проверки активности дали: активность исходной серы 4000 счетов/мг·мин.; активность

Таблица 1

Ускоритель	Продолжит. нагрева в час		Процент обмена
	Т	°	
Меркаптобензотиазол	5	78	3,3
	19	78	2,5
	41	78	2,0
	50	78	0,2
	78	78	5,9
	10	138	6,0
	27	138	3,4
Тетраметилтиураммоносulfид	5	78	нет
	19	78	
	28	78	1,7
	50	78	2,4
	78	78	3,6
	96	78	1,6
Тетраметилтиурамдисульфид	16	138	4,4
	10	120	3,0
	25	120	5,0
	31	120	6,0
Диметилдитиокарбамат натрия	6	100	3,8
	28	100	3,0
Бензотиазилсульфенилциклогексиламид	16	78	3,6
	80	78	8,0
	28	138	6,6

\* Радиовулканизаты были приготовлены на базе натурального каучука (НК) и дивинил-стирольного каучука (СКС-30) с введением 7% радиосеры. В рецептуру смеси кроме того входили: дифенилгуенидин (ДФГ), окись цинка ( $\text{ZnO}$ ) и стеариновая кислота. Вулканизация: при 145° и 30, 60, 90, 120 мин.

серы в каптаксе после 2-, 4-, 10-часового кипячения радиовулканизата в ксилольном растворе каптакса (радиовулканизат предварительно 102 часа экстрагировался ацетоном и 100 час. обрабатывался 10% раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) — 25 счетов/мг · мин., что находилось на уровне показателей фона счетчика.

Таким образом, после разрушения полисульфидных связей основная масса связанной мостичной серы, прочно вошедшей в структуру вулканизата, по видимому, в обменных реакциях не участвовала. Дальнейшее изучение этого вопроса имеет существенное значение для изучения проблемы регенерации резины.

Следовательно, приведенные экспериментальные данные и расчеты свидетельствуют о том, что в режимных условиях технической вулканизации каучука, как это было показано ранее (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), в обменных реакциях с атомами серы, входящими в структуру ускорителей, участвует свободная, не связанная с каучуком сера.

Приношу благодарность чл.-корр. АН СССР проф. А. И. Бродскому за ценные указания и помощь в работе.

Киевский технологический институт  
легкой промышленности

Поступило  
6 II 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, **86**, № 3 (1952); ДАН, **90**, № 2 (1953). <sup>2</sup> Г. А. Блох, Л. П. Сазонова, Журн. легк. пром., **10** (1952).  
<sup>3</sup> Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, **85**, № 5, (1952). <sup>4</sup> Б. А. Догадкин, Б. Кармин, А. Стукалова, Физика и химия каучука и резины, М.—Л., 1952.