

Б. ДОГАДКИН, М. ФЕЛЬДШТЕЙН, А. ДОБРОМЫСЛОВА,
В. ШКУРИНА и М. КАПЛУНОВ

ЯВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 VI 1953)

Согласно развиваемым нами представлениям (1), сущность вулканизации сводится к образованию между молекулярными цепями каучука локальных химических, ван-дер-ваальсовых (поляризационных, ориентационных) и водородных связей. Эти связи возникают в результате химического взаимодействия каучука с вулканизирующим агентом, кислородом, ускорителями и другими компонентами вулканизуемой системы, содержащими функциональные группы. Основной тип химических связей состоит из атомных группировок вулканизирующего агента (в случае серных вулканизаторов — «мостичная сера»). Высказывались предположения о протекании при вулканизации полимеризационных процессов, инициируемых свободными радикалами, образуемыми вулканизирующим агентом, и приводящих к образованию —С—С— связей между молекулярными цепями каучука. Однако доказательств наличия таких процессов до сих пор получено не было; более того, ряд данных (например, данные спектрального анализа) говорили против такого допущения. Настоящая работа посвящена изложению опытов, вскрывающих наличие полимеризационных процессов радикального характера в вулканизуемых системах, содержащих ускорители класса дисульфидов и сульфенамидных соединений.

Б. Догадкиным и М. Фельдштейн было обнаружено вулканизирующее действие дибензотиазолдисульфидов и бензотиазолсульфендиэтиламида при нагревании различных каучуков в смеси с этими соединениями при температуре 143°. Вулканизирующее действие зависит от типа каучука; менее всего оно проявляется в случае натурального каучука; дибензотиазолдисульфид интенсивнее действует на натрий-бутадиеновый, бензотиазолсульфендиэтиламид — на бутадиен-стирольный каучук.

На рис. 1 в качестве примера представлена динамика изменения прочности и остаточной деформации при нагревании смеси, содержащей на 100 вес. частей натрий-бутадиенового каучука 50 в. ч. канальной сажи и 5 в. ч. дибензотиазолдисульфидов и аналогичной смеси, содержащей 2 в. ч. серы. Как видно, дибензотиазолдисульфид вызывает в этом случае более сильное вулканизирующее действие, чем классический вулканизирующий агент — сера.

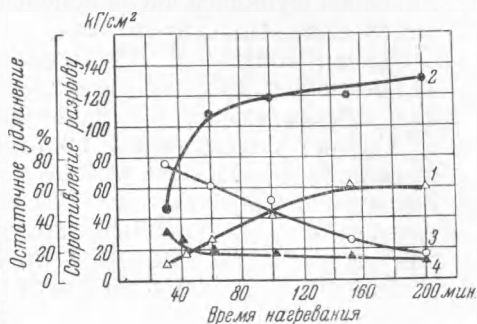


Рис. 1. Изменение сопротивления разрыву при нагревании сажевых смесей из натрийбутадиенового каучука, содержащих серу (1) и дибензотиазолдисульфид (2); изменение остаточного удлинения, соответственно (3) и (4)

Поскольку нагревание дибензотиазолдисульфида и бензотиазолсульфендиэтиламида не приводит к выделению элементарной серы, то естественно предполагать, что вулканизация в данном случае связана с распадом указанных соединений на свободные радикалы, вызывающие полимеризацию каучукового углеводорода. Подобное предположение находит подтверждение в том, что вулканизат содержит химически свя-

Таблица 1

Количество прореагировавшего бензотиазолсульфендиэтиламида (в % от исходного)

	Продолжит. нагревания в мин.		
	60	120	200
По связанной сере	19,5	42,3	41,0
По связанному азоту	23,6	34,9	43,1

занные серу и азот, не удаляемые длительной экстракцией ацетоном. Эти элементы могли вступить в молекулярные цепи каучука только в составе радикалов, образующихся из указанных соединений. Как видно из табл. 1, до 45% бензотиазолсульфендиэтиламида вступает в реакцию с каучуком при нагревании в продолжение 200 мин.

Зависимость модуля вулканизованной смеси от количества прореагировавшего бензотиазолсульфендиэтиламида (рис. 2) выражается

прямой линией, что находится в качественном согласии с современными теоретическими представлениями, согласно которым модуль является линейной функцией числа поперечных связей между молекулярными цепями вулканизата. Это значит, что в описываемом процессе число актов сшивания молекул каучука пропорционально числу прореагировавших молекул бензотиазолсульфендиэтиламида. Однако описываемый процесс вулканизации в известной степени мог происходить в результате взаимодействия каучука с молекулярным кислородом или перекисными соединениями, содержащимися в исходных технических продуктах (2). Чтобы избежать осложняющего действия кислорода, были проведены опыты с очищенным натрий-бутадиеновым каучуком, путем нагревания толуольных растворов его в запаянных ампулах в среде азота. В качестве агента вулканизации в ряде опытов применялся специально синтезированный препарат *, содержащий радиоактивную серу S^{35} . Ход синтеза обеспечивал наличие радиоактивной серы в дисульфидном мостике в соответствии с формулой:

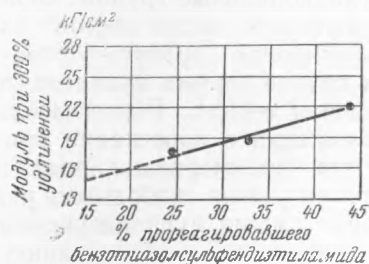
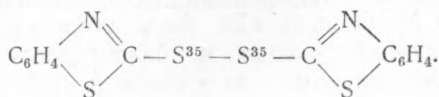


Рис. 2. Зависимость модуля наполненного вулканизата из бутадиен-стирольного каучука от количества прореагировавшего бензотиазолсульфендиэтиламида



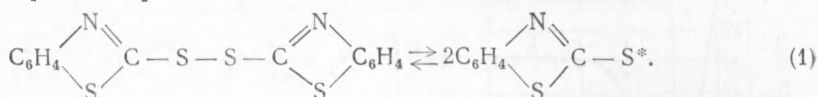
Эффект вулканизации наблюдался по изменению вязкости раствора и по содержанию серы в каучуке. Одновременно измерялось уменьшение содержания неизменного дибензотиазолдисульфида и накопление меркаптобензотиазола. Полученные результаты изображены на рис. 3 и 4.

Изменение приведенной вязкости раствора каучука (рис. 3) показывает типичную картину вулканизации: первоначальное падение вязкости

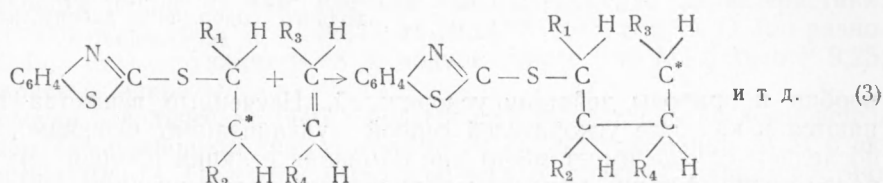
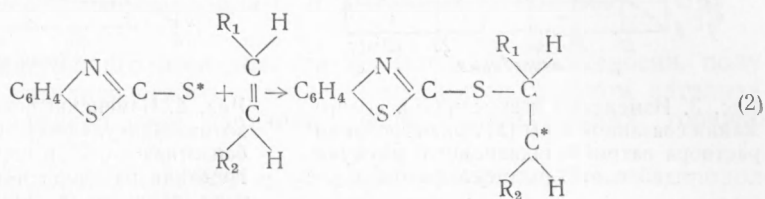
* Синтез осуществлялся М. Я. Каплуновым под руководством Е. Н. Гурьяновой в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова.

происходит вследствие соединения цепей внутри молекулярного клубка и образования изолированных разветвленных молекул. Когда отдельные молекулы соединяются в пространственную сетку, характерную для вулканизата, обладающего конечным значением равновесного модуля, наступает повышение вязкости.

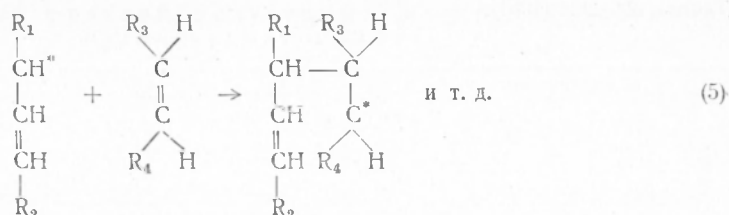
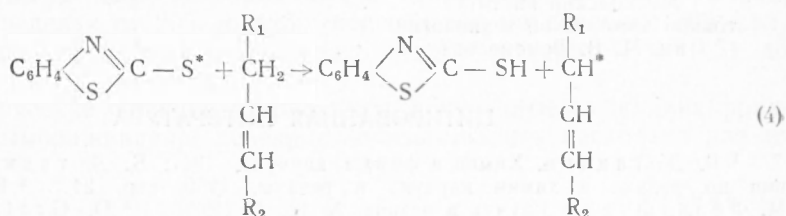
Уменьшение содержания дибензотиазолдисульфида, соединение продуктов его распада с каучуком (определяемое по присоединенному азоту и сере), а также накопление меркаптобензотиазола позволяют представить следующий механизм вулканизации. Происходит распад дибензотиазолдисульфида на радикалы по схеме:



Эти радикалы или реагируют с двойными связями молекул каучука, возбуждая полимеризационный процесс по схеме:



или акцептируют водород α -метиленовых групп молекулярных цепей каучука, превращаясь в молекулу меркаптобензотиазола и возбуждая полимеризационный процесс по схеме:



Последний окислительно-восстановительный механизм вулканизации подтверждается фактом образования меркаптобензотиазола, идущего параллельно уменьшению содержания дибензотиазолдисульфида (рис. 4).

В опытах с радиоактивным дибензотиазолдисульфидом было найдено содержание радиоактивной серы как в вулканизате, так и в ацетонном экстракте, притом с одинаковой интенсивностью излучения $\text{BaSO}_4 \approx \approx 100$ имп/мин. Такое распределение интенсивностей может быть объяснено распадом на указанные в схеме (1) радикалы и присоединением

последних к молекулам каучука. Аналогичным образом может быть представлен механизм вулканизации бензотиазолсульфендиэтиламидом, исхо-

дя из возможности образования из него радикала типа $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C-S^*$.

Описанное явление, помимо самостоятельного значения, представляет несомненный интерес с точки зрения выяснения механизма вулканизации

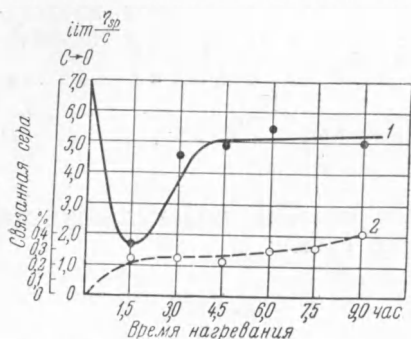


Рис. 3. Изменение вязкости (1) и содержания связанной серы (2) при нагревании раствора натрийбутадиенового каучука с дибензотиазолдисульфидом

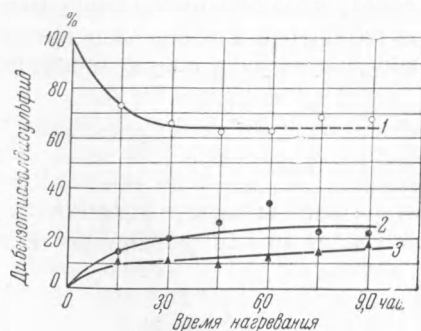


Рис. 4. Изменение содержания дибензотиазолдисульфид (1), меркаптобензотиазола (2) и серы (3) при нагревании раствора натрийбутадиенового каучука (в процентах от исходного содержания дибензотиазолдисульфид)

вообще и природы действия ускорителей. Изученные вещества применяются в качестве ускорителей серной вулканизации. Очевидно, что в последнем случае имеет место как обменная реакция с серой (3), так и рассмотренный выше механизм радикальной полимеризации.

Приносим благодарность Е. Н. Гурьяновой за консультацию и предоставление возможности пользоваться пересчетной установкой.

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

Поступило
5 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. Догадкин, Химия и физика каучука, 1947; Б. Догадкин, Исследования по физике и химии каучука и резины, 1950, стр. 21. ² Б. Догадкин, М. Фельдштейн, Каучук и резина, № 12, 12 (1939). ³ D. Graig, Rub. Chem. Techn., 24, 262 (1951).