Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ХИМИЯ

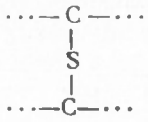
Г. А. БЛОХ и Л. Ф. ЧУПРИНА

О ПОДВИЖНОСТИ СЕРНЫХ СВЯЗЕЙ В РЕЗИНЕ И ЭБОНИТЕ

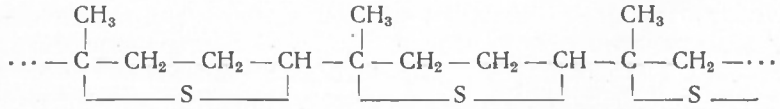
(Представлено академиком П. А. Ребиндером 1 VII 1954)

В многочисленных исследованиях как советских, так и зарубежных ученых вопросам серных и кислородных связей в вулканизатах уделяется значительное внимание. В Советском Союзе этому вопросу посвящены работы большой группы исследователей: Б. А. Догадкина, А. Д. Зайончковского, П. А. Ребиндера, А. П. Писаренко, А. С. Кузьминского и др.

Характер возникающих серных структур в мягких резинах зависит от ряда причин, в том числе от природы ускорителей. В работе [1] было показано, что серная вулканизация в отсутствие серусодержащих ускорителей приводит к образованию менее прочных полисульфидных связей. Мы полагаем, что при этом, повидимому, возникает набор различных полисульфидных связей за счет перехода 8-атомных кольцевых серных структур в открытые линейные серные радикалы. Для резин, в рецептуру которых входит сера и дифенилгуанидин, набор полисульфидных связей составляет, повидимому, отличительную особенность их вулканизационных структур. Известен также ряд резиновых изделий (в том числе кабельных и изоляционных резин), рецептура которых не включает серы как вулканизующего агента. В этом случае вулканизация осуществляется за счет распада тетраметилтиурамдисульфида (тиурамовая вулканизация). При этом возникают более прочные межмолекулярные моносульфидные серные связи за счет атомарной серы, выделяющейся при распаде тиурама:



Совершенно иной характер имеют серные структуры в случае эбонита [2,3]. Структура эбонита из натурального каучука изучалась методом пиролиза. Исследование продуктов пиролиза эбонита показало, что в эбоните сера связана внутримолекулярно с третичным атомом углерода, т. е. атом серы связывает не два соседних атома углерода, а отстоящие друг от друга через две метиленовые группы, образуя в структуре эбонита тиофеновые группировки:



Структура серных связей в эбонитах из синтетических каучуков не изучена.

Различия в структурах серных связей резин и эбонитов должны найти свое отражение и в характере подвижности этих связей. В работе ([4]) мы при помощи радиоизотопа серы показали, что вулканизаты из натурального каучука (НК) и синтетических каучуков (СКБ, СКС-30), полученные с одной радиосерой или серой и ДФГ, характеризовались наличием подвижной полисульфидной серы. Радиовулканизаты, освобожденные от свободной серы длительной экстракцией ацетоном, в дальнейшем кипятились в спиртовых и ксилольных растворах различных нерадиоактивных ускорителей (каптакс, альтакс, тиурам, карбамат натрия, сульфенамид и др.). Изученные в дальнейшем указанные ускорители становились радиоактивными, что свидетельствовало о наличии обменных реакций. Эти результаты были интерпретированы нами как доказательство того, что полисульфидные связи при термическом воздействии разрушаются с выделением серы, которая и участвует в обменных реакциях (процент обмена колебался в широких пределах и доходил до 12). Было показано, что вулканизаты, в которых полисульфидные связи были разрушены длительным кипячением в 10% растворе сульфита натрия, не участвовали в обменных реакциях.

Данное сообщение посвящено изучению подвижности связанной серы в тиурамовых резинах и эбоните.

Исследование тиурамовых резин. Были приготовлены тиурамовые резины (на 100 г СКБ было введено 6 г тиурама). Вулканизаты были подвергнуты 50-часовой экстракции ацетоном с целью удаления серусодержащих продуктов распада тиурама. Неудаление серусодержащих продуктов распада из вулканизата могло бы привести к ложным выводам относительно подвижности моносульфидно связанной серы, так как эти продукты распада тиурама могли бы участвовать в обменных реакциях. В работах ([5], [6]) было показано, что атомы серы, входящие в структуру тетраметилтиурамдисульфида, интенсивно обмениваются как со свободной серой, так и с серой меркаптогруппы каптакса. Был синтезирован меченый в сульфгидрильной группе меркаптобензотиазол (каптакс) по методике, описанной в работе ([7]). В этой же работе было впервые экспериментально доказано, что подвижностью обладает только сульфгидрильная сера каптакса. Сера тиазолового кольца неподвижна. Наши выводы были повторены и подтверждены в более поздней работе ([8]).

Активность исходного меченого каптакса после сожжения по Кариусу, определенная в виде бензидинсульфата, составляла 600 имп/мг. Измельченная тиурамовая резина после экстракции ацетоном кипятилась в растворе меченого каптакса в ксилоле в течение 24, 48, и 72 час. В дальнейшем из ксилольного раствора выделялся каптакс и измерялась его активность. Активность извлеченного каптакса после 24-часового кипячения, определенная в виде бензидинсульфата, составляла 580 имп/мг, т. е. практически оставалась на уровне активности исходного каптакса. Это свидетельствовало о том, что моносульфидно связанная сера тиурамовой резины в обменных реакциях не участвует. Из ксилольных растворов после 48 и 72 час. кипячения вулканизатов каптакс извлечь не удалось, что указывало на возможную химическую связь между каптаксом и каучуком. Дальнейшие опыты подтвердили наши предположения. Был получен термовулканизат из СКБ (100 г) и радиоактивного каптакса (3 г). Нагрев проводился в электропрессе 120 мин. при 190°. Полученные пленки испытывались на радиоактивность через каждые 8 час. кипячения в свежих порциях спирта. Было осуществлено 12 спиртовых экстракций (при 78°) общей продолжительностью 104 часа и 2 экстракции бутиловым спиртом (при 117°) длительностью 32 часа. При этих условиях удалить каптакс из пленок за 136 час. не удалось, что вытекало из факта имевшейся остаточной радиоактивности указанных пленок.

Из данных табл. 1 видно, что основная масса каптакса была удалена

из пленок спиртовой экстракцией через 16 час. В дальнейшем активность пленок с учетом естественного распада практически значительно не изменялась. Таким образом, это свидетельствует о частичном связывании каптакса со структурой каучука.

Таблица 1

Продолжит. экстракции, часы	Радиоактивность пленки, имп/мг	Продолжит. экстракции, часы	Радиоактивность пленки, имп/мг
0	200	48	81
16	93	96	80
24	86	136	78

Исследование эбонитов. Исследовался образец стержневого ненаполненного эбонита, полученного после 11-часовой котловой вулканизации СКБ и серы. Общее содержание серы в эбоните, определенное по Кариусу, составляло 27,5%. Содержание серы в эбоните после 50-часовой экстракции ацетоном составляло 25,4%. Содержание серы в эбоните после 50-часовой экстракции ацетоном и последующего 54-часового кипячения в 10% растворе сульфита натрия составляло 22%. Образцы в виде эбонитовой пыли после экстракции ацетоном, а также после 50-часовой экстракции ацетоном и кипячения в 10% растворе сульфата натрия кипятились различное время в *о*-ксилольном растворе меченого каптакса (1,1314 г эбонита кипятилось в 150 мл ксилола, в котором растворено 300 мг радиокаптакса). В дальнейшем каптакс извлекался, сжигался по Кариусу, и его активность определялась в виде бензидинсульфата. Активность исходного каптакса составляла 600 имп/мг. Активность каптакса после 2-часового кипячения образцов эбонита после 50-часовой экстракции ацетоном составляла 440 имп/мг. Активность каптакса после 3-часового кипячения образцов эбонита, подвергнутых как 50-часовой экстракции ацетоном, так и 54-часовому кипячению в 10% растворе сульфата натрия, составляла 590 имп/мг.

Таблица 2

Условия опыта	Обмен в %
I. Эбонит после 50-часовой экстракции ацетоном	
1-е кипячение: 120 мин., 144°	26
2-е кипячение: 240 мин., 144°	9,9
3-е кипячение: 360 мин., 144°	8,0
II. Эбонит после 50-часовой экстракции ацетоном и 26-часового кипячения в 10% растворе сульфита натрия	
Кипячение 120 мин., 144°	6,6
III. Эбонит после 50-часовой экстракции ацетоном и 54-часового кипячения в 10% растворе сульфита натрия	
Кипячение 180 мин., 144°	1,6

Данные по обмену в эбонитах после 50-часовой экстракции ацетоном (см. табл. 2) могут быть истолкованы как результат участия в обмене полисульфидной серы, а также частично не удаленной свободной и адсорбционной серы. Последующее (54 часа) кипячение эбонита в 10% растворе сульфита натрия, повидимому, позволило практически полностью удалить серу из имевшегося набора полисульфидных связей, а также удалить из эбонита возможную свободную и адсорбированную серу, что привело к фактическому отсутствию обменных реакций. Следовательно, наряду с моносульфидными внутримолекулярными серными связями в эбоните содержатся и полисульфидные, подвижные серные связи.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что моносульфидно связанная сера как в тиурамовых резинах, так и в эбонитах является прочно связанной, неподвижной и в обменных реакциях не участвует.

Мы выражаем благодарность чл.-корр. АН СССР А. И. Бродскому за советы и помощь в работе.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступило
26 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, **85**, № 3 (1952). [2] T. Midgley, A. Henne, A. Shepard, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1326 (1934). [3] A. Kemp, F. Malm, Ind. Eng. Chem., **27**, 2 (1935). [4] Г. А. Блох, ДАН, **91**, № 5 (1953). [5] Г. А. Блох, Л. П. Сазонова, Ж. легк. пром., № 10 (1952). [6] Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, там же, № 7 (1953). [7] Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. П. Миклухин, ДАН, **86**, № 3 (1952). [8] Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, **28**, в. 1 (1954).