

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. ТАРАСОВА, М. КАПЛУНОВ и Б. ДОГАДКИН

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В ВУЛКАНИЗОВАННОМ КАУЧУКЕ

(Представлено академиком В. А. Коргиным 22 VI 1954)

В одной из предыдущих работ ⁽¹⁾ нами было показано, что вулканизационные структуры содержат моно-, ди- и полисульфидные связи между молекулярными цепями каучука. Концентрация, соотношение и распределение этих связей зависят от типа каучука и условий вулканизации, главным образом от характера вулканизирующей группы. Поскольку вулканизирующие структуры в существенной степени определяют физико-химические и механические свойства вулканизата, весьма важны различные методы, позволяющие определять тип сульфидных связей в вулканизате. Из химических методов для этой цели применяются реакции взаимодействия вулканизата с сульфитом натрия ⁽¹⁾ и иодистым метилом ⁽²⁾.

Большой интерес для исследования природы серных связей в вулканизатах представляет метод обменных реакций с радиоактивной серой вследствие того, что сера, как показывают многочисленные опыты, легко диффундирует в каучук, что обеспечивает возможность проведения обменных реакций без перевода вулканизата в раствор.

Работами Е. Н. Гурьяновой с сотр. ⁽³⁾ показано, что сера, находящаяся в среднем положении в полисульфидных соединениях ($R - S - S - S - S - C - R$), при 100—120° легко вступает в изотопный обмен с меченой серой. С другой стороны, атомы серы, связанные непосредственно с атомами углерода, в реакции обмена в этих условиях не вступают. Подвижность атомов серы зависит от типа соседних групп.

По аналогии с указанным явлением можно было ожидать, что сера в полисульфидных связях вулканизованных каучуков будет более или менее легко вступать в изотопный обмен с радиоактивной серой, в то время как сера, находящаяся в моно- и дисульфидных связях, не будет обмениваться. Таким образом по интенсивности обмена связанной серы в вулканизате можно получить сведения об относительном содержании серы, находящейся в полисульфидных связях.

Принятая нами методика проведения обменных опытов сводилась к следующему.

В ампулы загружался измельченный вулканизат в количестве 0,35 г и радиоактивная сера с таким расчетом, чтобы отношение неактивной серы вулканизата к вводимой активной сере в параллельных сериях опытов составляло 1 : 62; 1 : 3,1; 1 : 1,25. Вулканизат предварительно экстрагировался холодным ацетоном в течение 100 час. для удаления свободной серы. Ампулы откачивались до остаточного давления $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст. Затем в ампулу засасывалось 15 мл обезгаженного и насыщенного азотом толуола, после чего она запаивалась и нагревалась в масляном термостате при $130 \pm 1^\circ$ в течение различного времени.

В указанных условиях при нагревании в течение 10 час. при 130° в раствор переходило не более 2,7% вулканизата. Затем в образцах определя-

лось содержание связанной серы по Кариусу и ее активность в виде сульфата бензидина.

Исследование проводилось на двух вулканизатах из бутадиенстирольного каучука, из которых один в качестве вулканизирующей группы содержал серу (4 в. ч. на 100 в. ч. каучука), дифенилгуанидин (1 в. ч.) и окись цинка (5 в. ч.), а другой — тетраметилтиурамдисульфид (3 в. ч.) и окись

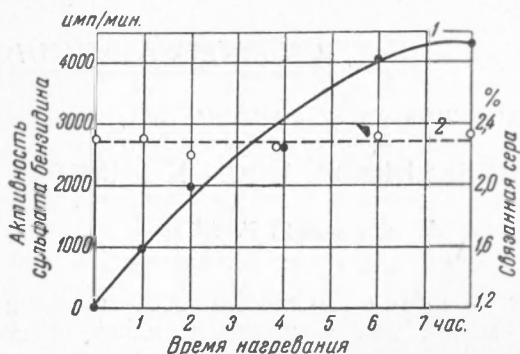


Рис. 1. Кинетика обмена (1) и присоединения серы (2) в вулканизате с дифенилгуанидином

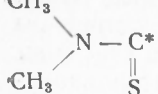
бодной) серы 1:6,2. Проводимый параллельно анализ связанной серы показал, что присоединения серы к вулканизату в условиях опыта не происходит. Таким образом, возрастающая активность серы вулканизата объясняется исключительно реакцией обмена вулканизационных серных структур с меченой серой. Кинетика обмена подчиняется уравнению первого порядка⁽⁵⁾, но наблюдающаяся зависимость (см. табл. 1) кинетической константы от концентрации активной серы указывает на более сложный механизм реакции. Количество связанной серы, вступающей в изотопный обмен, не зависит от соотношения активной и неактивной серы и составляет в среднем 33,9%. Эта величина совпадает с количеством серы, извлекаемой из исследуемых вулканизатов при кипячении с 10% водным раствором сульфита натрия⁽¹⁾. Такое совпадение служит хорошим указанием на то, что как в реакции обмена, так и в реакции с сульфитом натрия вступают средние атомы полисульфидных связей типа $R-C-S-S-S-C-R$.

Иная картина наблюдается при взаимодействии меченой серы с вулканизатом, полученным при применении в качестве вулканизирующего агента тетраметилтиурамдисульфида. В этом случае возрастание активности по мере нагревания вулканизата идет параллельно с присоединением меченой серы к вулканизату. Между количеством присоединившейся серы и активностью серы вулканизата наблюдается линейная зависимость (см. рис. 2 и 3). Таким образом, в тиурамовом вулканизате не содержится серы такого вида, которая вступала бы при 130° в изотопный обмен с элементарной серой. Это также находится в полном согласии с ранее проведенным исследованием⁽¹⁾, согласно которому тиурамовые вулканизаты не содержат полисульфидной серы, а содержат моносουλфидные связи $R-C-S-C-R$ и, возможно, дисульфидные $R-C-S-S-C-R$. Отсутствие обмена меченой серы с тиурамовыми вулканизатами позволяет также сде-

Таблица 1

Отнош. связ. и активн. серы	Кинетич. константа при 130° $K \cdot 10^3$ в мин ⁻¹	Обмен в %
1:6,2	1,58	32,4
1:3,1	1,12	37,2
1:1,25	0,537	32,2
Средн . .		33,9

лать предварительное заключение о том, что при распаде тиурама в условиях вулканизации вопреки данным Грейга (4), радикалы типа



или не образуются вовсе, или присоединение их по

месту двойных связей к молекулам каучука приводит к стабилизации атома серы. Известно, например, что диэтилдитиокарбамат никеля не способен обмениваться с элементарной серой при 140° (3).

Обмен атомов серы происходит не только между элементарной свободной серой и вулканизационными структурами, но и в самих вулканизационных структурах. Следующие опыты демонстрируют это явление. Изготавливались вулканизаты, содержащие в качестве ускорителя дифенилгуанидин, причем в одном случае применялась меченая сера, в другом — обычная. Вулканизаты экстрагиро-

вались ацетоном для полного удаления свободной серы. После этого пластинки вулканизатов, содержащих меченую серу, складывались с пластинками вулканизатов с обычной серой и зажимались вместе струбциной

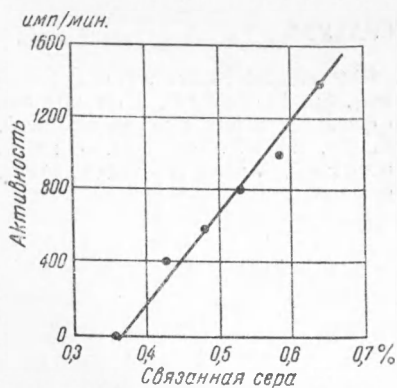


Рис. 3. Зависимость возрастания активности от количества присоединенной серы в вулканизате с тиурамом

ся полисульфидных группировок различных вулканизатов (3), либо в результате отщепления серных радикалов и их перемещения с последующим внедрением в вулканизационную структуру.

Для установления возможности последнего механизма был проведен следующий опыт. Между пластинками из радиоактивного и обычного вулканизата закладывалась прослойка из полиизобутилена различной толщины — от 0,2 до 0,9 мм. Наличие такого промежуточного слоя

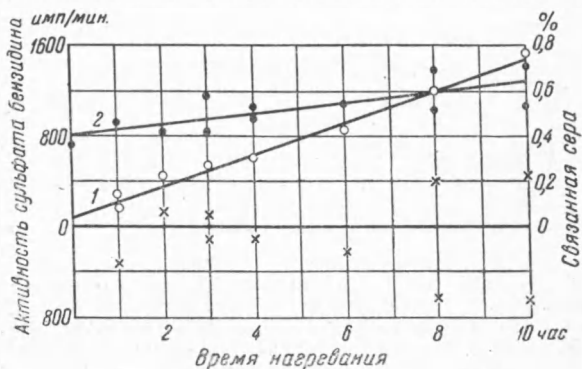


Рис. 2. Кинетика возрастания активности (1) и присоединения серы (2) в вулканизате с тиурамом. Точки • — активность связанной серы с поправкой на активность присоединенной серы

так, чтобы с границ контакта обеих пластинок по возможности был удален воздух. Сложенные пластинки нагревались в реакторе при температуре 130°. После нагревания пластинки разъединялись и определялась их активность как со стороны поверхности контакта, так и с противоположной стороны (для нерадиоактивного вулканизата) *. Как видно из данных, представленных на рис. 4, вулканизат обычной серы становится активным, причем нарастание этой активности со стороны контакта с радиоактивным вулканизатом (кривая 3) соответствует падению активности последнего (кривая 1) на этой стороне. Такой обмен атомами серы между обоими вулканизатами может происходить либо в результате межмолекулярных взаимодействий двух сталкивающихся

* Указанный прием описан в работе (6).

полиизобутилена толщиной до 0,9 мм не исключало полностью явления обмена в указанных выше условиях, хотя степень обмена резко снижалась и тем в большей степени, чем толще был промежуточный слой.

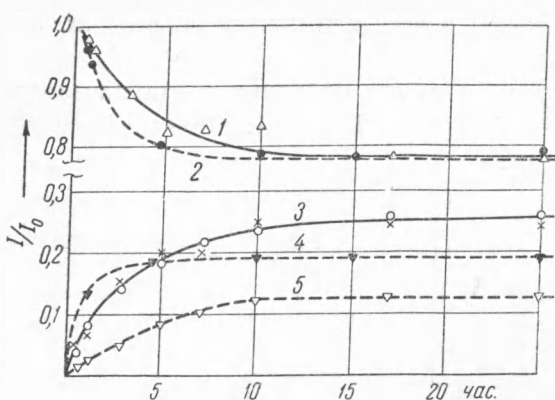


Рис. 4. Изменение активности вулканизата с дифенилгуанидином: 1 — активного; 3 — исходного со стороны контакта; 5 — исходного с наружной стороны. Изменение активности вулканизата, набухшего в растворе дифенилгуанидина: 2 — активного; 4 — исходного со стороны контакта

свидетельствуют о том, что обмен в основном протекает при непосредственном взаимодействии полисульфидных группировок. Диффузия серных группировок выражена незначительно.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступило
22 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Догадкин, З. Тарасова, ДАН, 85, 1069 (1952); Колл. журн., 15, 347 (1953). ² M. Selker, A. Kemp, Ind. Eng. Chem., 36, 16 (1944); Б. Догадкин, Б. Кармин, А. Стуколова, Исследование по физике и химии каучука и резины, М., 1950, стр. 59. ³ Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, 28, 67 (1954). ⁴ D. Graig, Rub. Chem. Techn., 24, 262 (1951). ⁵ А. И. Бродский, Химия изотопов, 1952, стр. 240. ⁶ С. Е. Бреслер, ЖТФ, 24, 4 (1954).