

Министерство образования и науки Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

Е.М. Галимова

ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА СК
СЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ К КУРСУ ЛЕКЦИЙ

Нижекамск
2012

УДК 678.028

Г 15

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Нижекамского химико-технологического института (филиала)
ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

Рецензенты:

Софронова О.В., кандидат химических наук;
Назмиева И.Ф., кандидат технических наук.

Галимова, Е.М.

Г 15 Применение и переработка СК. Серная вулканизация каучуков :
учебное пособие к курсу лекций / Е.М. Галимова. - Нижнекамск :
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ
ВПО «КНИТУ», 2012. - 80 с.

Рассмотрены основные механизмы серной вулканизации без ус-
корителя и серной вулканизации в присутствии разных типов ускорит-
телей.

Предназначено для студентов специальностей «Химическая тех-
нология высокомолекулярных соединений», «Технология переработки
пластических масс и эластомеров» и направления бакалавриата «Хи-
мическая технология» по профилю «Технология и переработка поли-
меров»

Подготовлено на кафедре химической технологии Нижекамско-
го химико-технологического института.

УДК 678.028

© Галимова Е.М., 2012

© Нижекамский химико-технологический
институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ. Общие сведения	4
2. СЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ БЕЗ УСКОРИТЕЛЕЙ.....	24
3. УСКОРИТЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ.....	29
3.1. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ.....	39
3.2. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИУРАМСУЛЬФИДОВ.....	41
3.3. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИТИОКАРБАМАТОВ.....	45
3.4. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ КЛАССА ТИАЗОЛОВ.....	49
3.5. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ УСКОРИТЕЛЕЙ АМИННОГО ТИПА.....	55
3.6. ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФЕНАМИДОВ.....	57
4. АКТИВАТОРЫ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ.....	64
5. ЭФФЕКТИВНЫЕ ВУЛКАНИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ.....	70
6. ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПОДВУЛКАНИЗАЦИИ.....	72

1. ВВЕДЕНИЕ

Общие сведения

Вулканизацией называют технологический процесс резинового производства, при котором происходит превращение каучука в эластичную резину.

Резины — продукты вулканизации каучуков. Отличительная особенность резин — их способность к большим обратимым, так называемым высокоэластическим деформациям. Резины получают из **р е з и н о в ы х с м е с е й**, которые, помимо каучука, содержат следующие ингредиенты:

- 1) вулканизирующие агенты;
- 2) ускорители вулканизации, активаторы вулканизации, а в некоторых случаях и замедлители подвулканизации;
- 3) наполнители;
- 4) пластификаторы;
- 5) стабилизаторы — главным образом, антиоксиданты, а также антиозонанты, свето- стабилизаторы, противоутомители, антирады;
- 6) мягчители.

Кроме перечисленных ингредиентов, в некоторые смеси вводят красители, одоранты, пластики и др.

Резиновые смеси изготовляют в резиносмесителях или на вальцах.

Выбор типа каучука и ингредиентов, их количественное соотношение в смеси определяется назначением резины.

В зависимости от назначения резины делят обычно на следующие основные группы:

Резины общего назначения, работающие в интервале температур от -50 до 150°C . Эти резины изготовляют на основе натурального, синтетических изопреновых, стереорегулярных бутадиеновых, бутадиен-стирольных, хлоропреновых каучуков, бутилкаучука и их комбинаций. Основные области применения резины общего назначения — производство шин,

некоторых резино-технических изделий (например, конвейерных лент, приводных ремней), резиновой обуви и других бытовых изделий.

Т е п л о с т о й к и е р е з и н ы, предназначенные для длительной эксплуатации при 150-200°C (основа — этиленпропиленовые каучуки, бутилкаучук). Резины, эксплуатируемые при более высоких температурах, изготавливают из элементоорганических каучуков, например, кремнийорганических, наполняемых специально обработанной двуокисью кремния, из фторсодержащих каучуков, а также из неорганических полимеров типа полифосфонитрилхлорида.

М о р о з о с т о й к и е р е з и н ы, пригодные для длительной эксплуатации при температурах ниже -50 °С. Основа этих резин — каучуки с низкой температурой стеклования, например, стереорегулярные бутадиеновые, кремнийорганические.

М а с л о - и б е н з о с т о й к и е р е з и н ы, длительно эксплуатируемые в контакте с нефтепродуктами, растительными маслами и др. Эти резины получают из бутадиеннитрильных, полисульфидных, уретановых, хлоропреновых, винилпиридиновых, фторсодержащих каучуков.

Р е з и н ы, с т о й к и е к д е й с т в и ю р а з л и ч н ы х а г р е с с и в н ы х с р е д (кислото- и щелочестойкие, озоностойкие, паростойкие и др.), изготавливают на основе бутилкаучука, бутадиеннитрильных, кремнийорганических, фторсодержащих, хлоропреновых, акрилатных каучуков, хлорсульфированного полиэтилена.

Э л е к т р о п р о в о д я щ и е р е з и н ы, применяемые в токопроводящих полимерных покрытиях и других проводниках, которые эксплуатируются в условиях многократных деформаций. Для их получения используют в основном полярные бутадиеннитрильные каучуки.

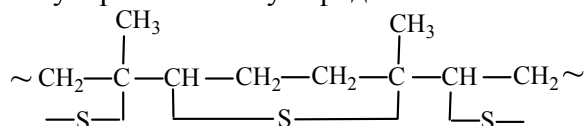
Д и э л е к т р и ч е с к и е (кабельные) р е з и н ы, которые характеризуются малыми диэлектрическими потерями, стой-

костью к действию высоких напряжений. Эти резины, применяемые главным образом для изоляции кабелей, изготавливают на основе кремнийорганических, этилен-пропиленовых, изопреновых и других каучуков с использованием неорганических наполнителей.

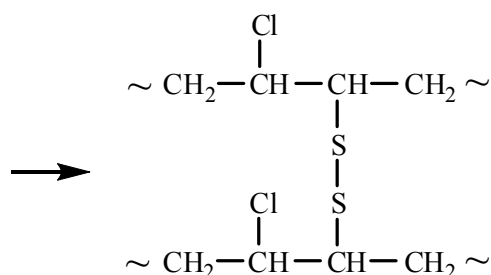
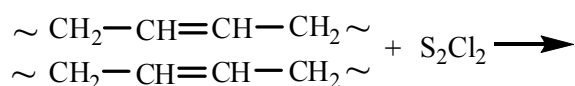
Р а д и а ц и о н н о с т о й к и е р е з и н ы (рентгенозащитные и другие), из которых изготавливают детали рентгеновских аппаратов, защитную одежду для работы с радиоактивными изотопами и др. Основа таких резин — фторсодержащие, бутадиен-нитрильные, бутадиен-стирольные каучуки; наполнители — оксиды свинца или бария.

Помимо перечисленных резин, различают также вакуумные, вибро-, водо-, огне-, светостойкие, оптически активные, фрикционные, медицинские, пищевые резины и др.

Различают горячую и холодную вулканизацию. Вулканизация, осуществляемая нагреванием смеси каучука с серой обычно при температуре 130-160⁰С, называется горячей вулканизацией, при этом основная часть серы присоединяется в виде внутримолекулярных полисульфидов:



Холодная вулканизация протекает при комнатной температуре под действием хлористой серы S₂Cl₂:



При этом образуется дисульфидная поперечная связь.

Наиболее широко применяется горячая вулканизация, обеспечивающая получение изделий с ценными свойствами.

В процессе вулканизации происходит соединение макромолекулы каучука поперечными химическими связями в пространственную вулканизационную сетку. Пространственная сетка образуется в результате активизированных теплом химических реакций между макромолекулами каучука и компонентами вулканизирующей группы (вулканизирующие агенты, ускорители, активаторы).

Правильный выбор агента вулканизации очень важен, поскольку при переходе от одного метода вулканизации к другому можно в широких пределах менять свойства резин на основе одного и того же каучука. Так, серноускорительные вулканизирующие системы позволяют получать резины с хорошими динамическими свойствами. Под действием пероксидов получают резины с повышенной теплостойкостью, а радиационные вулканизаты отличаются улучшенными диэлектрическими характеристиками. Методы вулканизации, разработанные для диеновых каучуков непригодны для каучуков специального назначения.

При выборе агента вулканизации необходимо учитывать также приемлемый *способ ее проведения*. Ряд изделий вулканизуется при комнатной, а другие при высокой (140-200°C) температурах. Кроме того, при вулканизации резиновые заготовки могут контактировать с металлом, паром, горячей водой и расплавами солей. Приведем основные способы проведения вулканизации.

Способы вулканизации

1. Вулканизация в горячем воздухе.

Применяется для непрерывной вулканизации шприцованных изделий в туннельных и камерных аппаратах при атмосферном давлении и температуре 200-320°C. В основном используется для второй стадии вулканизации изделий из резин на основе насыщенных каучуков в термостатах при 150-250°C для улучшения их эксплуатационных свойств (снижения остаточной деформации сжатия при термическом старении).

Недостатками является плохая теплопередача, снижение плотности пространственной сетки (реверсия), а также ухудшение технических свойств резин на основе непредельных каучуков (вследствие термического окисления).

2. Вулканизация в поле токов высокой частоты.

Обогрев тепловой энергией, генерируемой переменным электрическим полем сверхвысокой частоты равномерно по всей массе изделия, применяют для непрерывной вулканизации шприцованных изделий, предварительного нагрева заготовок формовых изделий, а также с целью интенсификации процесса вулканизации. Полярность резиновой смеси – необходимое условие быстрого разогрева заготовки изделия. Таким образом, резиновые смеси для данного способа вулканизации содержат полярные каучуки (например, хлоропреновый, бутадиен-нитрильный и др.) и ингредиенты, как правило, активный печной технический углерод.

В неполярные резиновые смеси добавляют полярные каучуки (например, до 25 массовых частей хлоропренового каучука в смеси на основе этилен-пропиленового термоэластопласта).

3. Вулканизация в псевдооживленном слое.

Используется для непрерывной вулканизации шприцованных изделий в среде стеклянных шариков (диаметром 0,15-0,25 мм) или кварцевого песка (размером частиц 0,2-0,3 мм), поддерживаемых во взвешенном состоянии горячим воздухом (150-250°C), продуваемым с определенной скоростью.

Этот способ предпочтителен для получения полых резиновых профилей сложной конфигурации и пористых профилей.

4. Вулканизация в расплаве солей.

Применяется для непрерывной вулканизации шприцованных изделий в среде расплава солей при температуре расплава 170-300°C.

Достоинства: хорошая теплопередача от расплава к изделию, высокая скорость вулканизации, отсутствие термического окисления.

Недостатки: ограничение размера изделий по сечению, унос теплоносителя изделием и необходимость его рекуперации.

Продолжительность вулканизации 1-10 минут.

5. Динамическая вулканизация.

Сшивание макромолекул каучука в процессе его смешения с термопластами, позволяющее получать материалы со свойствами термоэластопластов (ТЭП).

Каучук, термопласт и другие компоненты смешивают в закрытом смесителе в течение 2-6 минут, затем добавляют 0,5-1 масс.ч. вулканизирующего вещества (органические перекиси).

Композиция может содержать и другие традиционные ингредиенты резиновой смеси. После достижения максимальной вязкости, проводят выгрузку при 180-200°C. После обработки горячей смеси на вальцах, ее гранулируют или листуют.

Конечный продукт - сшитые частицы каучука, равномерно распределенные в расплаве термопласта. При оптимальном соотношении компонентов материал имеет технологические и технические свойства, присущие ТЭП. При недостаточном содержании каучука сохраняются свойства термопласта, а при его избытке исчезает текучесть при переработке. Обычно содержание каучука составляет не менее 50%. В качестве термопластов обычно используют ПП, ПЭ, ПС, а каучуков – БК, бутадиен-нитрильный каучук, бутадиен-стирольный каучук, акриловый каучук.

Предпочтительны термопласты с высокой степенью кристаллизации.

Температура смешения зависит от типа термопласта: ПП (185-190°C), ПЭ (160-180°C). Температура формования должна превышать температуру смешения на 20-40°C.

6. *Высокотемпературная вулканизация* проводится при температуре 180-240°C. Применяется при непрерывных методах вулканизации, литье под давлением и для интенсификации вулканизации в гидравлических прессах. При повышении температуры резко снижается плотность вулканизационной сетки резин на основе НК, ухудшается эффективность использования серы, возрастает ее расходование на модифицирование молекулярных цепей каучука (образование внутримолекулярных сульфидных групп) в ущерб образованию поперечных связей. При использовании обычной вулканизирующей системы вначале образуются полисульфидные поперечные связи, которые в ходе дальнейшей вулканизации при высокой температуре разрушаются, сера расходуется на образование дисульфидных и моносульфидных поперечных связей и циклических внутримолекулярных сульфидных групп. В результате распада полисульфидных поперечных связей и модифицирования молекулярных цепей НК ухудшаются физико-механические показатели резин.

Для высокотемпературной вулканизации необходимо использовать эффективные вулканизирующие системы (ЭВС)(см. главу 5).

Широкое разнообразие каучуков и способов вулканизации привело к разработке большого числа агентов вулканизации. Для вулканизации диеновых каучуков используют серу с применением ускорителей вулканизации. Эластомеры, содержащие в молекулярных цепях функциональные группы, вулканизируются с помощью соединений, реагирующих с этими группами. Так, карбоксилатные каучуки могут вулканизоваться оксидами металлов и диаминами, а уретановые- диизоцианатами. Вулканизация может осуществляться также под действием излучений высокой энергии (радиационная вулканизация).

Изменение свойств каучука при вулканизации

Наиболее характерными являются следующие изменения свойств:

1. Вулканизованный каучук легко восстанавливает свою форму после прекращения действия внешних сил: он обладает эластичностью, в отличие от сырой резиновой смеси для которой характерен наибольший вклад пластической (необратимой) деформации.
2. Каучук теряет способность растворяться: он лишь ограниченно набухает в растворителях.
3. Резко повышается прочность при растяжении. (Натуральный каучук после обработки на вальцах имеет предел прочности при растяжении 1-1,5 МПа (10-15 кгс/см²), после вулканизации его предел прочности при растяжении повышается до 35 МПа.
3. Повышается стойкость к старению.
4. Изменяются влаго- и газопроницаемость, диэлектрическая проницаемость, теплопроводность, температура стеклования.
5. Улучшаются динамические свойства материала.

Количество поперечных связей, образующихся при вулканизации, определяет степень сшивания или *степень вулканизации*.

С увеличением степени сшивания монотонно повышается твердость вулканизатов. Зависимость прочности при растяжении от плотности поперечных связей проходит через максимум.

На рисунке 1 показан график изменения прочности резины на основе натурального каучука от количества присоединенной серы.

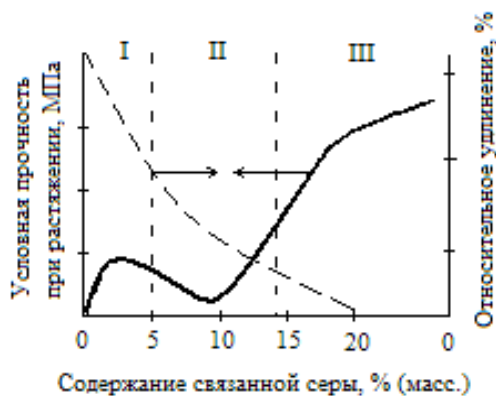


Рисунок 1 - График изменения прочности

При вулканизации серой НК в зависимости от содержания присоединенной серы (1,5 – 3%), сначала происходит увеличение прочности при растяжении, а при дальнейшем увеличении серы (9-10%) прочность снижается и материал становится жестким. Если содержание серы еще больше увеличить, то прочность снова возрастет, и резина превратится в твердый эбонит. Таким образом, повышение прочности на I участке объясняется увеличением числа молекулярных цепей при достижении определенной степени сшивания, а на втором участке понижение прочности обусловлено снижением ориентации молекулярных цепей вследствие уменьшения расстояния между некоторыми узлами сетки. Дальнейшее увеличение прочности на третьем участке связано с переходом от высокоэластичной деформации к упругой.

При увеличении степени сшивания уменьшаются относительное, остаточное удлинение и гистерезисные потери, а также наблюдается повышение способности вулканизатов проявлять высокоэластические свойства при пониженных температурах. Кроме того, равновесная степень набухания уменьшается с увеличением степени вулканизации.

Современная теория вулканизации объясняет образование между молекулами поперечных химических связей. Это могут быть химические связи посредством атомов серы, кислорода или валентные химические связи атомов углерода отдельных цепей (углерод-углеродные связи). Кроме того, в результате вулканизации увеличивается межмолекулярное взаимодействие. Установлено, что в серных вулканизатах существуют следующие виды химических связей между молекулярными цепями пространственной сетки:

Моносulfидные	- C - S - C -
Дисulfидные	- C - S - S - C -
Полисulfидные	- C - S _x - C -
Углерод-углеродные	- C - C - .

Наиболее прочной является связь - C - C - , наименьшей прочностью обладают полисulfидные связи - C - S_x - C -, поэтому термическая устойчивость вулканизата зависит от того, каково соотношение и концентрация этих связей в пространственной сетке.

В ряду поперечных связей полисulfидные связи наиболее подвижны, поэтому при деформировании легко перегруппировываются и обеспечивают этим повышенные прочность, эластичность, усталостную выносливость вулканизатов. Углерод-углеродные и моносulfидные связи способствуют улучшению термостойкости и теплостойкости вулканизатов. Кроме того, они снижают остаточные деформации при сжатии и растяжении ре-

зин, что важно для уплотнителей, уменьшают теплообразование при многократных деформациях, снижают склонность смесей к реверсии при вулканизации. Дисульфидные связи обеспечивают усредненные свойства вулканизатов.

Влияние состава вулканизирующей группы на тип поперечных связей в вулканизатах.

Большое влияние на тип химических связей в вулканизате оказывают применяемые при вулканизации *ускорители*. Например, в присутствии тиурама образуются преимущественно моносulfидные связи и связи - С - С -, которые обладают наибольшей термической устойчивостью. Серные вулканизаты, полученные без ускорителя, содержат главным образом полисульфидные связи.

Ускорители вулканизации и их комбинации подбирают с учетом преимущественных условий работы изделия, но зачастую применяют вулканизирующую группу, обеспечивающую комплекс поперечных связей. Например, в шинные каркасные смеси вводят серу с комбинацией альтакса, обеспечивающую высокую термостойкость резины, и сульфенамиды, придающие ей высокие прочностные показатели. Сульфенамидные ускорители характеризуются длительным накоплением сульфидирующих комплексов и их замедленной реакцией с каучуком. Поэтому вулканизация с их участием описывается S-образными кривыми с заметно выраженным начальным индукционным периодом.

Большинство прочих ускорителей (тиазолы, гуанидины и т.д.) приводят к монотонному росту степени сшивания, присоединения серы, удовлетворительно описываемому уравнением реакции первого и даже дробного порядка:

$$\frac{dS}{dt} = K(S_0 - S_t)^n,$$

где S_0 - начальное содержание серы,

S_t — количество серы, прореагировавшее ко времени t ,

n - порядок реакции (колеблется от 0,6 до 1,0 и зависит от типа ускорителя и вида каучука),

K - кинетическая константа, линейно возрастающая с увеличением концентрации ускорителя.

Основные факторы процесса вулканизации

1. Вулканизирующая среда.

В качестве вулканизирующей среды применяют чаще всего насыщенный водяной пар под избыточным давлением от 0,2 до 0,8 МПа, так как он имеет ряд преимуществ по сравнению с другими средами:

- а) обеспечивает высокий коэффициент теплоотдачи и быстрое нагревание изделия;
- б) не оказывает вредного влияния на каучук;
- в) позволяет легко регулировать температуру путем изменения его давления.

Горячий воздух в качестве вулканизационной среды применяют редко, так как он оказывает неблагоприятное влияние на каучук, вызывая его окисление и связанные с этим нежелательные изменения его структуры. Кроме того горячий воздух является плохим проводником тепла, при его использовании трудно обеспечить равномерное и быстрое нагревание изделия.

2. Температура.

Резиновые изделия небольших размеров на основе СКС,СКД и других синтетических каучуков могут вулканизоваться при температуре около 200 °С, при этом значительно ускоряется процесс вулканизации и сокращается расход ускорителей и серы. Для обеспечения высокой температуры вулканизации используют электрический обогрев.

3. Продолжительность вулканизации.

Время вулканизации, требуемое для достижения необходимой степени вулканизации, зависит от:

- а) коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости смеси;
- б) толщины и формы изделия;
- в) характера теплообмена в примененной системе;
- г) вулканизационных характеристик смеси.

На нее влияют, состав резиновой смеси, температура вулканизации, размеры резинового изделия, а также способ нагревания и природа вулканизационной среды. Чем толще изделие, тем более низкую температуру приходится применять для обеспечения равномерной вулканизации и тем продолжительнее должна быть вулканизация.

4. Влияние давления, действующее на изделие.

Давление оказывает значительное влияние на качество вулканизируемых изделий, повышая монолитность резины. Кроме того, давление на поверхность вулканизуемого изделия увеличивает прочность связи резины с тканью, так как резина глубже проникает в ткань не только между отдельными нитями, но и между отдельными волокнами. Недостаточное давление при вулканизации в формах приводит к недопрессовыванию изделия, образованию пор и пузырей, а также к получению изделий несколько большей высоты по сравнению с заданной.

Кинетический анализ процесса вулканизации и закономерности формирования вулканизационной структуры

Кинетическая кривая вулканизации представляет собой график зависимости величины какого-либо показателя от времени вулканизации при определенной температуре. Характер изменения напряжения при определенном удлинении в процессе вулканизации представлен на рисунке 2 .



Рисунок 2 – Зависимость напряжения при заданном удлинении от продолжительности вулканизации

Итак, если рассматривать зависимость напряжения при заданном удлинении от продолжительности вулканизации, можно установить 3 стадии: индукционный период, формирование вулканизационной сетки, перевулканизация (реверсия). Рассмотрим их.

Вначале кинетика вулканизации характеризуется *индукционным периодом* (АВ) (рисунок 2). Длительность этого периода определяется стойкостью резиновой смеси к преждевременной вулканизации (подвулканизации).

Подвулканизация, или преждевременная вулканизация (скорчинг) – это необратимое изменение пласто-эластических свойств резиновой смеси при ее изготовлении, технологической обработке (каландровании, шприцевании и др.) или хранении. Процесс этот нежелателен, так как сопровождается падением пластичности, повышением вязкости и эластического восстановления резиновой смеси. Вследствие этих изменений затрудняется, а иногда даже становится невозможной дальнейшая переработка смеси в изделие.

Причин подвулканизации много. В случае применения серу-содержащих вулканизирующих систем подвулканизация обуслов-

лена взаимодействием каучука с серой, при этом степень изменения пласто-эластических свойств смеси определяется количеством серы, присоединенной к каучуку. Так, полная потеря пластичности при нагревании (120°C) ненаполненной смеси из бутадиен-стирольного каучука наблюдается при присоединении $\sim 0,5\%$ серы. В присутствии высокодисперсных саж смесь теряет пластичность при связывании $\sim 0,3\%$ серы, что объясняется участием сажи в сшивании макромолекул.

Стабильность пласто-эластических свойств смесей на основе каучуков, вулканизуемых серой, определяется главным образом типом применяемых ускорителей вулканизации. А они, в свою очередь, оказывают влияние на длительность индукционного периода, и, следовательно, на стойкость к подвулканизации. Сульфенамидные ускорители характеризуются самым длительным индукционным периодом, а значит, большей стойкостью к подвулканизации, в отличие от других ускорителей вулканизации.

Большое влияние на подвулканизацию оказывают также наполнители. Склонность саженаполненных смесей к подвулканизации повышается с увеличением рН водной суспензии сажи. При близких значениях рН склонность к подвулканизации возрастает с увеличением структурности и степени дисперсности сажи. Эти эффекты связаны с влиянием сажи на процесс серной вулканизации и с возникновением химических связей сажа – каучук в результате механохимических воздействий. Одним из эффективных способов защиты резиновых смесей от подвулканизации являются применение эффективных вулканизирующих систем и замедлителей подвулканизации. Более подробно механизм действия замедлителей подвулканизации будет рассмотрен в следующих главах.

Склонность резиновых смесей к подвулканизации определяют в лабораторных условиях на вискозиметрах, фиксируя время, в течение которого нагреваемая при данной температуре (обычно $100-125^{\circ}\text{C}$) смесь сохраняет требуемые пласто-эластические

свойства. Например, при использовании вискозиметра Муни определяют величину t_5 , т.е. время в минутах, за которое вязкость образца, нагреваемого при определенной температуре, превысит минимальную на 5 усл.ед. Муни.

Вернемся к индукционному периоду (АБ), определяющему длительность нахождения резиновой смеси в вязкотекучем состоянии от начала нагрева резиновой смеси до момента, когда скорость вулканизации становится заметной. Для технолога-резинщика очень важно знать продолжительность индукционного периода каждой резиновой смеси, так как практически каждая технологическая операция резинового производства проводится при повышенной температуре. Если индукционный период окажется слишком коротким, то тогда из-за подвулканизации резиновая смесь частично потеряет свои пластические свойства, что может сказаться в конечном итоге на качестве готового изделия. В свою очередь, слишком длительный индукционный период тоже нежелателен, поскольку удлинится цикл вулканизации, и, следовательно, понизится производительность вулканизационного оборудования.

Вслед за индукционным периодом - *главный период* (БВ), в котором происходит поперечное сшивание, скорость которого зависит от температуры, типа применяемого ускорителя и вулканизирующего агента, состава резиновой смеси. Это период - характеризующий продолжительность вулканизации от начала смешения до момента оптимума вулканизации. Результатом этой стадии является формирование вулканизационной структуры резины. Для получения изделия с оптимальными свойствами необходимо, чтобы главный период был очень коротким, так как по достижении оптимальной степени присоединения серы и структурирования начинают преобладать деструктивные процессы, приводящие к снижению прочности вулканизата. Завершению формирования вулканизационной структуры соответствует *оптимум вулканизации*.

Наименьшая продолжительность вулканизации, обеспечивающая при прочих одинаковых условиях (температура, состав резиновой смеси) наилучшие физико-механические и технические свойства вулканизата, называется *оптимумом вулканизации* (точка В).

Оптимум вулканизации определяют часто по изменению прочности при растяжении вулканизата. С этой целью образцы резиновой смеси вулканизуют в течение разных промежутков времени при прочих одинаковых условиях, а затем определяют прочность при растяжении. Минимальное время вулканизации, обеспечивающее наилучшую прочность при растяжении, является оптимумом. В оптимуме вулканизации максимальными или лучшими являются прочность и модуль при растяжении, сопротивление истиранию, устойчивость вулканизатов к старению.

При определении оптимума вулканизации синтетических каучуков обращают также внимание на характер изменений других физико-механических показателей вулканизата: условного напряжения при заданном удлинении, относительного и остаточного удлинений.

Достигнув оптимального значения, физико-механические свойства вулканизата в процессе дальнейшей вулканизации ухудшаются не сразу. Продолжительность периода вулканизации, в течение которого сохраняются высокие физико-механические показатели, достигнутые при оптимуме, называется *плато вулканизации* (ВГ). При вулканизации может наблюдаться как широкое, так и узкое плато вулканизации. Плато вулканизации, так же как и оптимум, зависит от температуры вулканизации, природы каучука, от свойств ускорителя вулканизации, от природы и количества противостарителя и технического углерода. Ширина плато вулканизации служит *мерой теплостойкости*, так как она показывает влияние теплоты вулканизации на физико-механические свойства.

В технологическом плане предпочтительно широкое плато, так как в этом случае уменьшается опасность перевулканизации резины (*реверсии*). При вулканизации толстых массивных изделий часто происходит неравномерное нагревание. Ввиду низкой теплопроводности резины внутренние части изделия всегда прогреваются и вулканизируются значительно медленнее, чем наружные. В этих условиях и возникает опасность перевулканизации наружных частей и недовулканизации внутренних частей изделия. При наличии широкого плато вулканизации высокие физико-механические показатели, достигнутые в наружных частях изделия, сохраняются некоторое время, которого оказывается достаточно для вулканизации внутренних частей.

Реверсия обусловлена наложением друг на друга реакций двух типов: реакции образования поперечных связей и реакции деструкции под влиянием температуры. С увеличением температуры скорость реакции деструкции повышается быстрее, чем скорость сшивания. По этой причине склонность к реверсии становится тем сильнее, а плато тем уже, чем выше выбранная температура вулканизации.

В зависимости от типа и дозировки ускорителей получают большую или меньшую теплостойкость и, следовательно, более или менее выраженную склонность к реверсии. Как правило, особенно быстродействующие ускорители (ультраускорители) в процессе вулканизации быстро дезактивируются, по этой причине они часто вызывают реверсию. Полученные вулканизаты характеризуются узким плато вулканизации. При использовании ускорителей, долго сохраняющих эффективность, или при применении очень малых количеств серы, при которых скорость образования поперечных связей примерно равна скорости их разрыва, можно получить плато, которое даже при продолжительном тепловом воздействии практически не меняется. При дальнейшем увеличении времени нагревания общее число мостиков уменьшается, при этом наблюдается реверсия, которая тем ярче

выражена, чем быстрее ускоритель вулканизации теряет свою эффективность и чем менее теплостойки образующиеся поперечные связи.

С технической точки зрения, реверсия является нежелательным процессом. Перевулканизованные резины менее прочны, имеют низкое сопротивление старению. В то же время в области слабой перевулканизации значения морозостойкости, устойчивости к набуханию, озоностойкости и эластичности выше, а гистерезисные потери, теплообразование при многократных деформациях, остаточные деформации при растяжении и сжатии низки.

Нельзя не рассмотреть воздействие реверсии на процесс старения вулканизатов, поскольку вследствие перевулканизации образуются вещества, ускоряющие дальнейшие реакции деструкции. Поэтому перевулканизованные изделия обнаруживают неудовлетворительные свойства при старении. На этом основании вулканизаты по возможности не следует нагревать очень сильно после достижения оптимума вулканизации, и тогда, когда они недостаточно защищены от старения. При вулканизации в присутствии кислорода (свободный нагрев, в горячем воздухе) помимо термической реверсии, приходится считаться еще и с реакциями эластомеров с кислородом. С повышением температуры при нагреве горячим воздухом наблюдается все более сильная тенденция к реверсии. Так, при вулканизации смесей на основе НК горячим воздухом при температуре больше 150°C реверсия так велика, что уже не достигается полной вулканизации. Тенденция к реверсии зависит и от давления, так при повышенном давлении вследствие возрастания диффузии может оказать воздействие и большое количество кислорода.

В нашей стране для борьбы с реверсией применяют продукты на основе гексахлорпаракилола (гексол ХПИ и прочие), которые к тому же обладают свойствами антискорчинга и улучшают многие показатели вулканизатов. Гексахлорпаракилол выпускается отечественной промышленностью, но его применение

сдерживается опасениями, связанными с высоким содержанием хлора. Использование этого вещества, особенно в высоких дозировках, может вызывать коррозию оборудования.

Методы определения скорости и оптимума вулканизации

Скорость вулканизации может быть определена по времени достижения оптимума вулканизации. На основании анализа кинетических кривых определяют технический оптимум и плато вулканизации при данной температуре. Широко распространены методы определения скорости вулканизации по изменению вязкости резиновой смеси (на сдвиговых ротационных вискозиметрах) в зависимости от продолжительности прогрева резиновой смеси при температуре вулканизации. Существенное влияние на скорость вулканизации оказывает температурный коэффициент вулканизации, который определяют как отношение промежутков времени, необходимых для получения одинаковой степени вулканизации при двух температурах, отличающихся на 10°C .

Температурный коэффициент зависит от состава резиновой смеси и от температуры вулканизации, при которой он определяется, колеблется от 1,8 до 2,5.

2. СЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ БЕЗ УСКОРИТЕЛЕЙ

В процессе серной вулканизации происходит присоединение серы к каучуку. Наличие химического взаимодействия каучука с серой подтверждается следующими экспериментальными данными:

- 1) химически связанную серу не удастся извлечь из каучука даже путем продолжительного экстрагирования горячим ацетоном;
- 2) при вулканизации наблюдается тепловой эффект, пропорциональный количеству присоединенной серы;
- 3) температурный коэффициент скорости вулканизации близок к температурным коэффициентам скорости химических реакций; при повышении температуры на 10°C скорость вулканизации увеличивается примерно в два раза.

Еще в начале XX века Вебер установил, что при вулканизации не вся сера химически присоединяется к каучуку, небольшое количество ее всегда остается в свободном состоянии и может быть извлечено из вулканизата экстракцией ацетоном. В соответствии с этим серу, содержащуюся в вулканизате, подразделяют на связанную ($S_{\text{связ}}$) и свободную ($S_{\text{своб}}$). Сумма свободной и связанной серы называется общей серой. Общую серу в резине определяют количественным химическим анализом, свободную серу определяют путем экстрагирования ацетоном с последующим окислением ее до S^{6+} . Химически связанная сера может быть определена по разности: $S_{\text{об}} - S_{\text{своб}} = S_{\text{связ}}$.

Обычно содержание связанной серы составляет 40-95 % от ее общего количества в смеси. Но лучшую количественную характеристику процесса вулканизации дает коэффициент вулканизации K_B , равный выраженному в % количеству связанной серы, содержащейся в резине, по отношению к количеству каучука в резине:

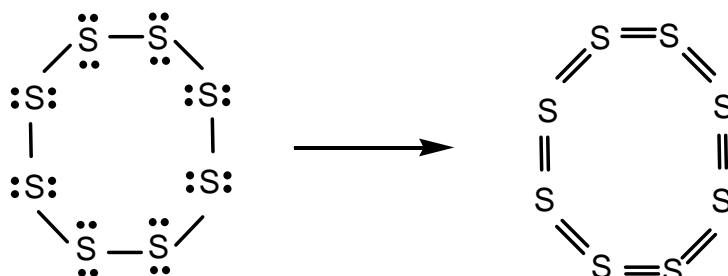
$$K_B = S_{\text{связ}} / A \cdot 100\%,$$

где $S_{\text{связ}}$ - количество связанной серы в резине, г;

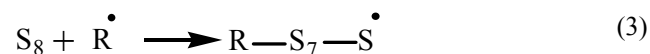
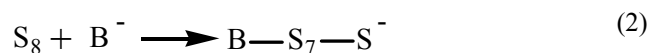
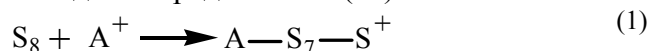
A - содержание каучука в резине, г.

У мягких резин $K_B=0,5 \pm 5\%$, у эбонитов - значительно выше.

Механизм образования поперечных связей при серной вулканизации очень сложный. Молекулы ромбической серы, растворяющейся в каучуке, имеют циклическое строение и состоят из 8 атомов.



Энергия связей S-S в кольце оценивается в 243-260 кДж/моль (58-62 ккал/моль). При температуре выше 140°C происходит термический распад 8-членного кольца серы с образованием линейной цепочки серы. Раскрытие кольца серы и перевод ее в реакционноспособную форму могут быть осуществлены также при взаимодействии ее с электрофильными (A^+) и нуклеофильными (B^-) реагентами и свободными радикалами (R^\bullet):



Сера реагирует с каучуком по временному закону нулевого порядка для широкого интервала ее концентраций, в то время как зависимость скорости от концентрации указывает на порядок ре-

акции в пределах 0,8-1,0. Зависимость констант скоростей реакции от температуры дает порядок реакции 0,6:

$$d[S_8]/dt = k[S_8]^{0,6} \quad (4)$$

где $[S_8]$ - концентрация серы; k - константа; t - время вулканизации.

Возможны два механизма раскрытия кольца серы: ионный и радикальный. При ионном расщеплении (реакции 1 и 2) электронная пара может остаться у одного атома серы, при этом на другом конце цепочки атом серы имеет недостаток электронов. Радикальный механизм расщепления (реакция 3) представляется наиболее вероятным, так как радикал присоединяет всегда один свободный е, поэтому легче каждому из концевых атомов серы присоединить один электрон.

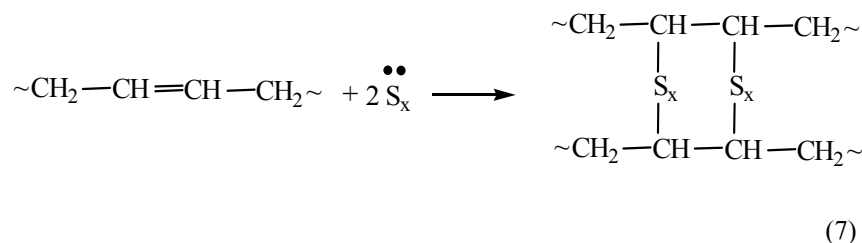


Восьмичленные циклы распадаются с образованием бирадикалов. Восьмичленные бирадикалы распадаются на более короткие:

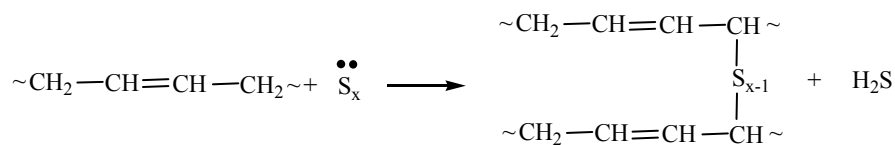


Затем бирадикалы серы взаимодействуют с макромолекулами каучука с образованием поперечных химических связей. Возможны следующие механизмы:

1) присоединение серы по двойной связи:

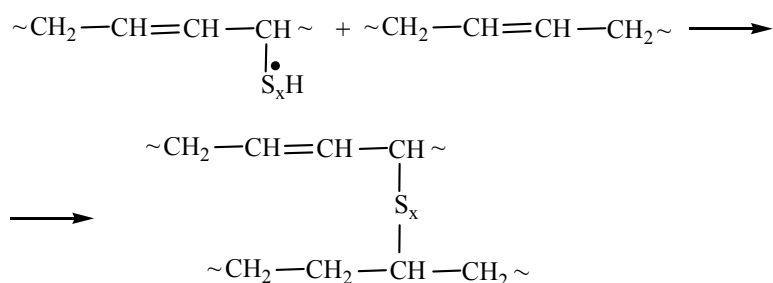
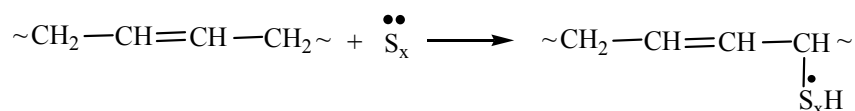


2) присоединение серы к атому углерода α -метиленовой группы с выделением сероводорода:



(8)

3) присоединение серы с образованием промежуточной персульфидрильной группы ($-\text{S}_x\text{H}$):



(9)

Как правило, с повышением температуры и увеличением продолжительности вулканизации уменьшается число атомов серы в поперечных связях. Скорость присоединения серы снижается с уменьшением содержания двойных связей в каучуке, поэтому бутадиеновые и изопреновые каучуки вулканизируются быстрее, чем сополимерные каучуки, например бутадиен-стирольные.

Более активно сера присоединяется по двойным связям в бутадиеновых группах, находящихся в положении 1,4, чем по двойным связям в боковых группах в положении 1,2.

3. УСКОРИТЕЛИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Ускорители вулканизации - это вещества, которые вводятся в резиновую смесь для ускорения процесса вулканизации. Вулканизация НК с помощью серы без ускорителей при 140°C протекает в течение 3-4 часов, а в присутствии ускорителей - за несколько минут.

Применение ускорителей позволяет уменьшить количество серы, необходимое для вулканизации, и тем самым устранить ее выцветание на поверхности резиновых изделий, уменьшить возможность перевулканизации, повысить сопротивление старению, а также улучшить физико-механические свойства резин. Выбором различных ускорителей можно влиять на скорость, оптимум, плато и температуру вулканизации, а также на сопротивление старению, теплостойкость и на физико-механические показатели вулканизатов. В настоящее время применяются неорганические, и особенно органические ускорители. Органические ускорители улучшают технические свойства вулканизатов, повышают сопротивляемость резиновых изделий старению, создают возможности получения однородных массивных изделий, сокращают продолжительность вулканизации, в результате чего уменьшается расход энергии, увеличивается производительность труда.

Технологические свойства ускорителей

К технологическим свойствам ускорителей относятся:

- 1) *активность*, то есть ее способность сокращать продолжительность вулканизации, необходимую для достижения наилучших физико-механических и технических свойств вулканизата;
- 2) *критическая температура действия* ускорителя и влияние на устойчивость резиновой смеси к преждевременной вулканизации;

3) *способность влиять на плато вулканизации, физико-механические показатели вулканизата и на сопротивление старению.*

По активности в смесях ускорители подразделяются на ультраускорители и ускорители высокой, средней и низкой активности.

В присутствии ультраускорителей оптимум вулканизации при 140-150°C достигается в течение 5-10 минут. В присутствии ускорителей высокой активности оптимум вулканизации достигается при 150°C в течение 10-30 минут, ускорителей средней активности - в течение 30-60 минут, ускорителей малой активности при той же температуре - в течение 60-120 минут. Из органических ускорителей вулканизации в качестве ультраускорителей чаще всего применяются: тиурамы, дитиокарбаматы, ускорителей высокой активности - тиазолы, ускорителей средней активности - гуанидины.

Дозировка ускорителей в резиновой смеси зависит от вида ускорителя и типа каучука, а также от природы и количества в резиновой смеси активных наполнителей, адсорбирующих ускоритель. Ультраускорители применяют в количестве 0,3-0,4 % от массы каучука, остальные ускорители - от 0,6-0,7 до 2,5 %.

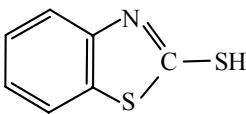
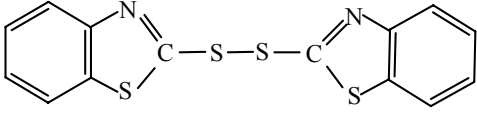
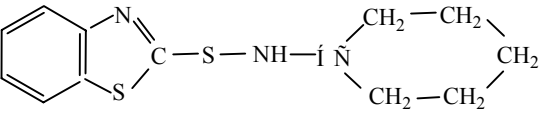
Критической температурой действия ускорителя называется температура, при которой он начинает проявлять свое активное действие. Критическая температура действия не является постоянной величиной, она зависит от продолжительности нагревания и концентрации ускорителя в резиновой смеси, от типа каучука, наличия активаторов и некоторых других ингредиентов резиновой смеси. Из применяемых ускорителей наиболее низкую критическую температуру действия имеет тиурам (105° - 125°C), а наиболее высокую - альтакс (126°C). С критической температурой действия ускорителя связана устойчивость резиновой смеси к преждевременной вулканизации.

Некоторые ультраускорители (например, дитиокарбаматы) имеют критическую температуру действия около 20 °С. Такие ускорители нельзя вводить в резиновую смесь, применяя обычные способы их обработки. Так как температура резиновой смеси на вальцах, каландрах и шприц-машинах находится в пределах от 40 до 110 °С, следует применять такие ускорители вулканизации, критическая температура действия которых лежит значительно выше температуры, развивающейся в резиновой смеси при ее обработке, чтобы не произошло преждевременной вулканизации.

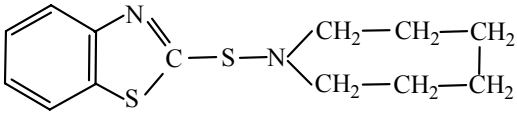
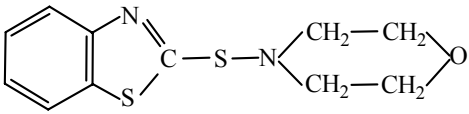
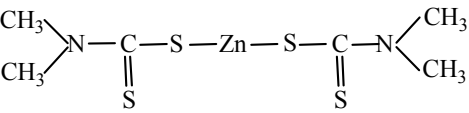
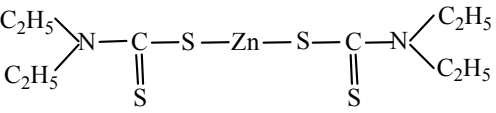
Неравномерное распределение серы и ускорителей в резиновой смеси благоприятствует преждевременной вулканизации.

В таблице 1 приведены наиболее распространенные ускорители серной вулканизации.

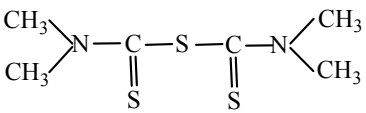
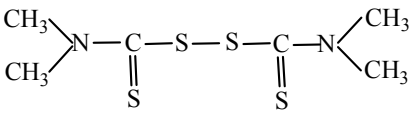
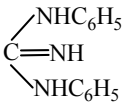
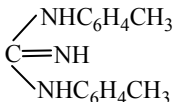
Таблица 1 - *Наиболее распространенные ускорители серной вулканизации*

Название и химическая формула	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Торговые марки
1	2	3	4
Тиазолы			
2-Меркаптобензтиазол 	1,41	170-179	Каптакс, МБТ
Ди-(2-бензтиазолил)дисульфид 	1,45	170-175	Альтакс, ДБТД
Сульфенамиды			
N-Циклогексил-2-бензтиазолилсульфенамид 	1,27	94-103	Сульфенамид Ц, сантокюр

продолжение таблицы 1

1	2	3	4
<p><i>N</i>-Гексаметилен-2-бензтиазолилсульфенамид</p> 	-	≥92	Сульфенамид 6, сантокюр 7
<p><i>N</i>-Оксидиэтилен-2-бензтиазолилсульфенамид</p> 	1,31	≥80	Сульфенамид М, сантокюр-МОР
Дитиокарбаматы			
<p>Диметилдитиокарбамат цинка</p> 	1,70	240- 250	метилцимат
<p>Диэтилдитиокарбамат цинка</p> 	1,47	178	этилцимат

продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Тиурамы			
Тетрамелтилтиураммоносульфид 	1,38	110	Тионекс, ТМТМ
Тетрамелтилтиурамдисульфид 	1,40	≥145	Тиурам Д, ТМТД
Гуанидины			
N,N'-Дифенилгуанидин 	1,13	144- 145	Дифенилгуа- нидин, ДФГ
N,N'-Ди-о-толилгуанидин 	1,10	170	ДОТГ

Большинство ускорителей вулканизации выпускают в форме гранул или чешуек, пригодных для транспортирования по автоматизированным системам подачи ингредиентов к смесительному оборудованию. Применение ускорителей вулканизации в этих выпускных формах способствует также улучшению санитарно-гигиенических условий труда. Некоторые ускорители вул-

канизации для лучшего их распределения в резиновой смеси обрабатывают различными маслами или поверхностно-активными веществами. Для латексных изделий ускорители вулканизации изготавливают в виде водных паст, дисперсий или растворов. Применяемые в качестве ускорителей вулканизации летучие соединения (например, амины) выпускают адсорбированными на цеолитах.

Наиболее широкое распространение получили **сульфенамидные ускорители**, поскольку при их использовании резиновые смеси имеют длительный индукционный период (т.е. долго остаются в текучем состоянии), а вулканизаты приобретают высокие механические свойства. Сегодня сульфенамиды являются почти единственными ускорителями для шинных резин и применяются в большинстве резин иного назначения. Ассортимент сульфенамидных ускорителей в России очень узок: производится (в ОАО «Азот», г. Кемерово) только сульфенамид Ц (международная аббревиатура - CBS), он же и наиболее распространен.

В резинах, где необходимо более замедленное начало вулканизации, используется сульфенамид М, запрещенный к применению в Европе и Америке из-за канцерогенности продуктов его распада. Использование сульфенамида М обусловлено также и тем, что его присутствие обеспечивает более высокую прочность связи резин с металлокордом, по сравнению с другими ускорителями. В мировой практике этот ускоритель сравнительно давно (еще в XX веке) был заменен на два других представителя этого же семейства - сульфенамиды Т и 2Ц (соответственно TBBS и DCBS). В России производство обоих этих сульфенамидов было освоено Волжским заводом Оргсинтеза (ВЗОС), однако отрасль к новым для себя продуктам интереса не проявила, и завод прекратил производство ускорителей вулканизации. Таким образом, наиболее массовым ускорителем в России остается сульфенамид

Ц, а сульфенамид М и, в меньшем количестве, сульфенамид Т завозятся из-за рубежа.

Широкое использование **тиазолов** на сегодняшний день практически закончилась с применением сульфенамидов; но полностью исключить использование тиазолов не получится, потому что они (в частности, 2-меркаптобензтиазол) являются полупродуктами производства сульфенамидов.

Соответственно, они столь же доступны, но более дешевы, почему и используются в резиновых смесях, нетребовательных к режиму переработки в качестве самостоятельного или вторичного ускорителя. Товарное производство тиазолов прекратилось с остановкой ВЗЭС.

Тиурамы отличаются от предыдущих ускорителей малым индукционным периодом и очень высокой скоростью вулканизации, что делает их использование затруднительным в большинстве случаев. Зато это практически единственный тип ускорителя, который был допущен к применению в пищевых и медицинских резинах. Несмотря на то что в последние десятилетия была выявлена опасность тиурамов и показана возможность использования других видов ускорителей, традиция сохраняется, и в резинах, контактирующих с пищевыми продуктами, рекомендуется использовать тиурамы.

Вулканизация тиурамами без серы или с небольшими ее количествами применяется для получения теплостойких изделий, а небольшие их добавки позволяют значительно увеличить скорость вулканизации обычных резин, поэтому ускорители этого класса довольно широко распространены в резинотехнической промышленности и могут использоваться и в некоторых шинных резинах. В России тиурамы выпускает ОАО «Бератон» (г. Березники).

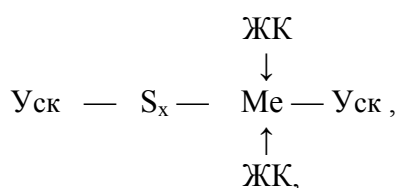
Дитиокарбаматы занимают особое место среди ускорителей вулканизации из-за того, что способны действовать при температурах ниже 100 С, вследствие чего они используются для из-

готовления особо тонких изделий, вулканизуемых горячей водой (резиновые перчатки, бельевая резинка и т.п.).

Гуанидины применялись в технологии резины с 1920-х годов и постепенно вышли из употребления, поскольку уступали другим ускорителям вулканизации. Вторично интерес к дифенилгуанидину (ДФГ) возник в конце XX века, когда оказалось, что при его применении существенно улучшаются свойства резин, наполненных белой сажей. Поскольку сейчас белая сажа с каждым годом используется в шинной промышленности все шире – значит вскоре вырастет спрос и на ДФГ. Этот ускоритель производится Новочебоксарским ОАО «Химпром», причем по качеству не уступает импортным аналогам.

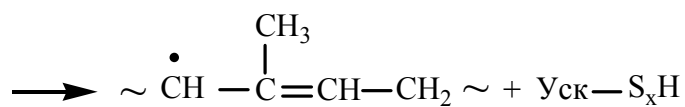
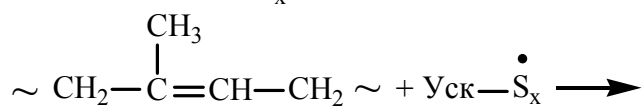
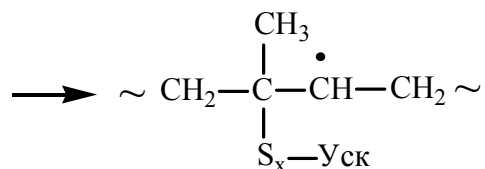
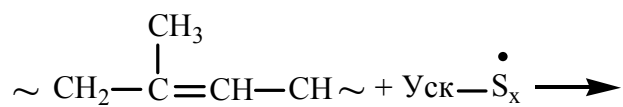
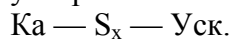
Механизм действия

Нет единой теории, объясняющей действие ускорителей. Предполагают, что в результате взаимодействия серы, ускорителей и активаторов вулканизации образуются промежуточные соединения (сульфидирующий комплекс), и присоединение серы к цепи каучука происходит за счет дальнейших превращений этих соединений. Природа промежуточных соединений и механизм процесса различаются для ускорителей разного типа. Наиболее быстрой стадией вулканизации является реакция образования сульфидирующего комплекса, строение которого схематически можно представить следующим образом:



где Уск - ускоритель, Ме - активатор, ЖК - жирная кислота.

Сульфидирующий комплекс взаимодействует с двойной связью или с α -метиленовой группой макромолекулы каучука с образованием полисульфидных подвесок, содержащих фрагменты ускорителя:

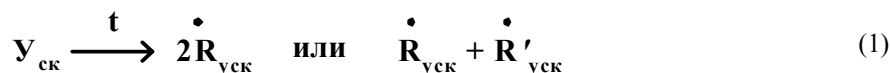


В результате реакций полисульфидных подвесок с макрорадикалами каучука или друг с другом образуются поперечные связи, причем при их образовании существенную роль играют свободные ускорители и активаторы вулканизации.

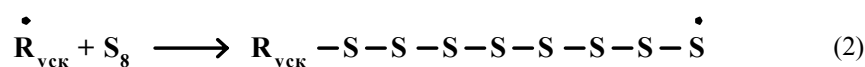
3.1 ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ

Рассмотрим механизм вулканизации серой в присутствии ускорителей разных групп, схему во многом единую для всех ускорителей.

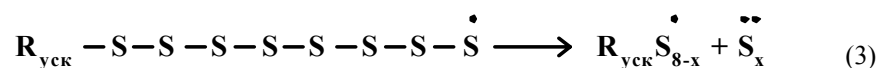
На первой стадии при нагревании происходит распад органического ускорителя с образованием радикалов:



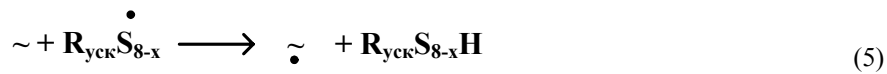
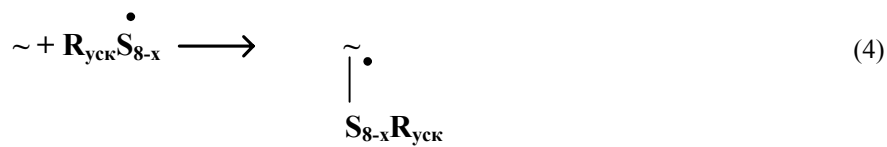
Термораспад молекулы ускорителя требует меньшей энергии активации, чем термораспад цикла серы, поэтому скорость появления радикалов ускорителя значительно выше, по сравнению со скоростью появления радикалов серы. Далее радикал ускорителя относительно легко раскрывает восьмичленный цикл серы:



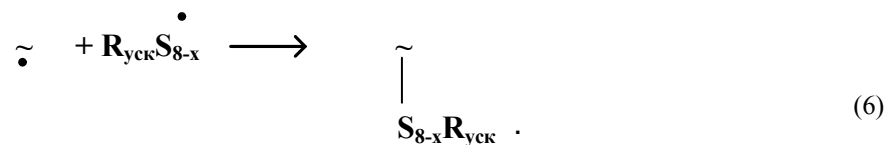
Образовавшаяся линейная цепочка является неустойчивой и распадается в свою очередь на:



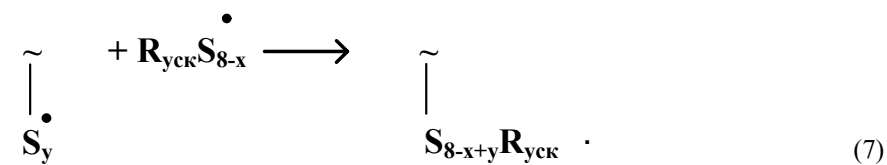
Радикалы $R_{\text{уск}} \dot{S}_{8-x}$, также как и бирадикалы серы, достаточно легко взаимодействуют с макромолекулами каучука по α -метиленовому углероду и по месту двойной связи (реакция 4). При отрыве атома водорода от макромолекулы полимера, образующийся макрорадикал (реакция 5) при рекомбинации может привести к появлению углерод-углеродных поперечных связей, число которых впрочем, немного, по сравнению с серосодержащими поперечными связями.



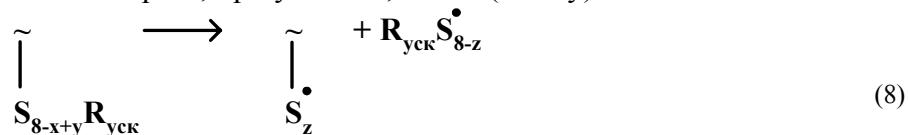
Радикал $\text{R}_{\text{уск}}\dot{\text{S}}_{8-x}$ может также легко рекомбинировать с макрорадикалами каучука:



Данная реакция может рассматриваться как побочная, приводящая к уменьшению плотности сшивания. Также побочной является и рекомбинация с серусодержащим макрорадикалом:

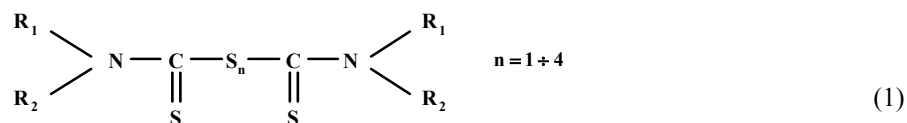


В образующейся полисульфидной подвеске, в случае малого числа атомов серы, может произойти отщепление остатка ускорителя с образованием серусодержащего макрорадикала с числом атомов серы z , при условии, что $z < (8-x+y)$.



3.2 ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ ТИУРАМСУЛЬФИДОВ

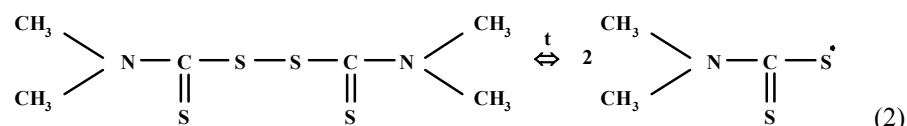
Тиурамы - это ускорители общей формулы:



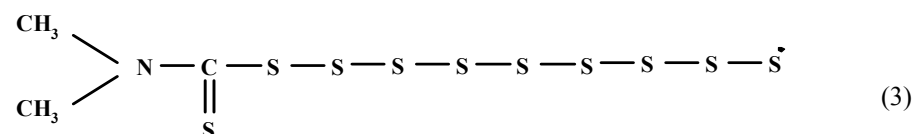
Наибольший практический интерес для вулканизации диеновых каучуков имеют тиурамдисульфиды.

По скорости вулканизации тиурамдисульфиды в зависимости от заместителя при азоте располагаются в ряд: тетраметилтиурамдисульфид > тетраэтилтиурамдисульфид > тетраизопропилтиурамдисульфид. Природа каучука также влияет на скорость тиурамовой вулканизации. В соответствии со скоростью вулканизации каучуки располагаются в ряд: бутадиен-нитрильный > бутадиен-стирольный > *цис*-бутадиеновый > натуральный.

При нагревании тиурам претерпевает гомолитический распад по связи S-S с образованием двух тиильных радикалов:



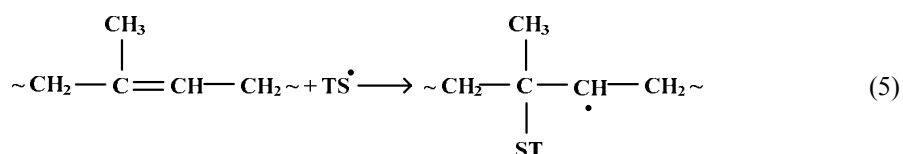
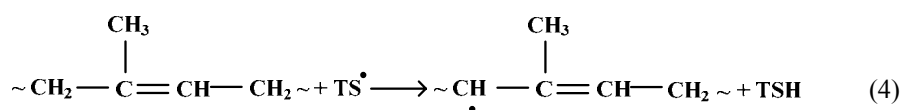
Тиильные радикалы /TS•/ при действии на серу раскрывают восьмичленный цикл:



Данное соединение нестабильно и распадается на более

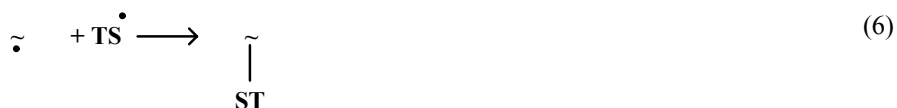
мелкие серные бирадикалы, которые вызывают основные реакции сшивания.

Тиольные радикалы могут также отрывать наиболее подвижный атом водорода от макромолекулы каучука или присоединяться по месту двойной связи:



Рекомбинация этих макрорадикалов приводит к появлению небольшого количества углерод-углеродных поперечных связей.

Для тиольных радикалов весьма характерно присоединение к полимерным радикалам, а также взаимодействие с молекулами тиурама, что вызывает их индуцированный распад:



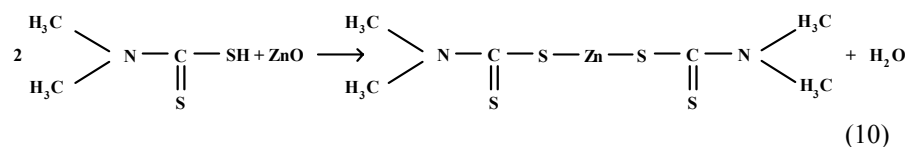


Макромолекула с дисульфидной подвеской при взаимодействии с макромолекулой каучука приводит к образованию моносульфидной поперечной связи и дитиокарбаминовой кислоты:



Образование дитиокарбаминовой кислоты может существенно затруднить вулканизацию. Объясняется это тем, что в результате термического распада дитиокарбаминовой кислоты образуются сероуглерод CS_2 и диметиламин $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, под действием которого распадаются серные поперечные связи и наблюдается сильная реверсия. Недопустить осложнение процесса вулканизации возможно влиянием оксида цинка.

Избыток дитиокарбаминовой кислоты в присутствии оксида цинка связывается в стабильный дитиокарбамат цинка, являющийся эффективным антиоксидантом и также ультраускорителем.



При переработке резиновые смеси, содержащие тиурамсульфиды, склонны к подвулканизации. Стойкость к подвулкани-

зации у смесей с тиураммоносульфидами выше, чем с ди- и тетрасульфидами. Кинетика вулканизации резиновых смесей тиурамсульфидами с серой характеризуется практически отсутствием индукционного периода и высокой скоростью в главном периоде. При температуре вулканизации не выше 140° С наблюдается широкое плато вулканизации. Необходимо присутствие активаторов вулканизации, из которых наибольшей активностью обладают оксиды Zn и кадмия. Тиурамсульфиды пригодны для вулканизации в любой среде, не изменяя окраску цветных резин. При вулканизации с серой их содержание в смесях составляет 0,3 - 1,5 масс.ч. Особенностью тиурамди- и тетрасульфидов является их способность к вулканизации непредельных каучуков без серы. Вулканизация тиурамди- и тетрасульфидами без серы применяется для получения теплостойких резин.

3.3 ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ ДИТИОКАРБАМАТОВ

Применение этих ускорителей вулканизации позволяет вулканизовать резиновые смеси в течение короткого времени при сравнительно низких температурах (110 -125°C); повышение температуры вызывает резкое сужение плато вулканизации. Смеси с дитиокарбатами не стойки к подвулканизации. Рекомендуемые количества этих ускорителей вулканизации— 0,25— 1,0 мас. ч. при 2,5—1,0 мас. ч. серы.

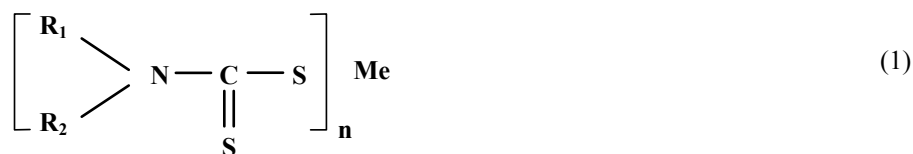
Наиболее широко применяют дитиокарбаты цинка, которые по вулканизационной активности могут быть расположены в ряд: пентаметилен->дибутил->диэтил-> этилфенил >диметилдитиокарбамат. Эти ускорители вулканизации не придают резинам запаха и вкуса, не изменяют их окраску. Поэтому они применяются для изготовления белых и цветных резиновых изделий. Их используют также при получении кабельных резин, прорезиненных тканей, резиновой обуви, латексных изделий, резиновых клеев.

Чаще всего дитиокарбаты цинка используют как вторичные ускорители вулканизации в сочетании с тиазолами. Применение таких систем способствует повышению модуля и прочности при растяжении вулканизатов. Самостоятельно эти ускорители вулканизации применяют, главным образом, при получении изделий, которые вулканизируют в среде теплоносителя, например, горячего воздуха или водяного пара.

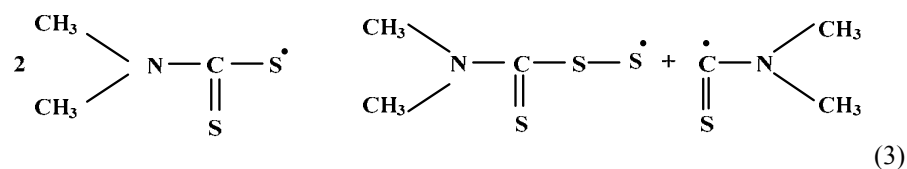
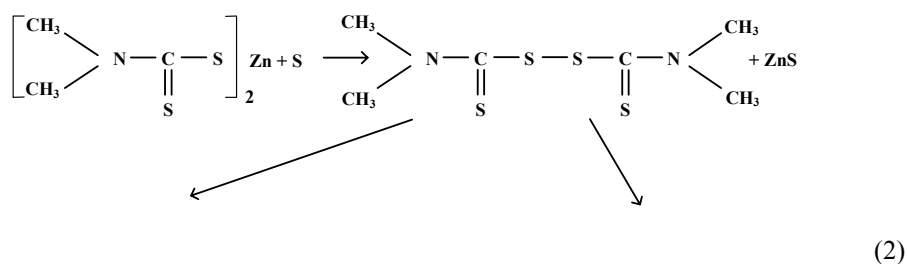
Практическое применение получили также дитиокарбаты Pb, Cu, Cd. Для солей Pb и Cd характерно более замедленное действие в начале вулканизации, чем для солей Zn, и более резкое увеличение скорости сшивания при повышении температуры вулканизации. Последнее особенно важно при непрерывной вулканизации кабельных резин.

Наиболее высокой вулканизационной активностью среди дитиокарбаматов обладают соли натрия и аммония — водорастворимые соединения, вызывающие сильную подвулканизацию и используемые в основном при получении латексных изделий и резиновых клеев. Дитиокарбаматы /ДТК/ относятся к группе ультраускорителей и по своей активности превосходят даже тиурамы.

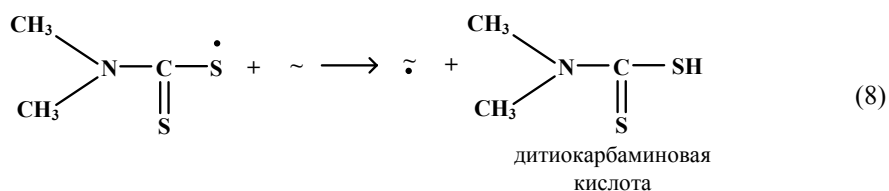
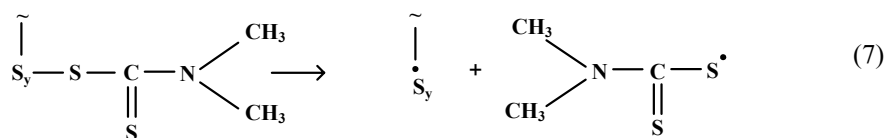
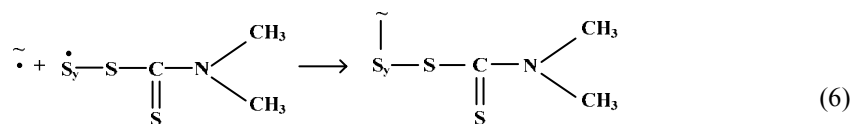
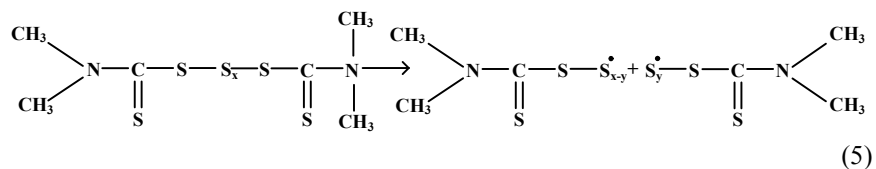
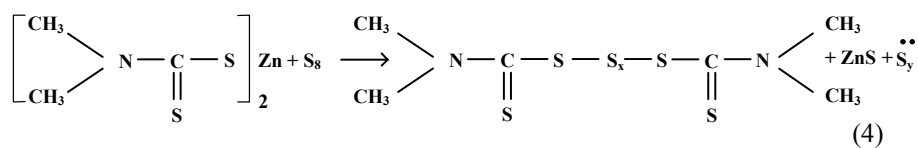
Дитиокарбаматы — это соли дитиокарбаминовой кислоты общей формулы:



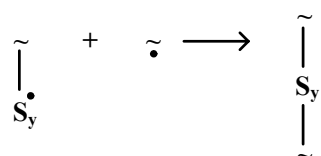
Чаще всего в промышленности применяют диалкилдитиокарбаматы цинка: диметилдитиокарбамат цинка (метилцимат) и диэтилдитиокарбамат цинка (этилцимат). Для активирования цинковых солей дитиокарбаминовых кислот необходимо применение оксида цинка. Ускоряющее действие цимата объясняют его переходом в ТМТД (тетраметилтиурамдисульфид) с последующим распадом на свободные радикалы:



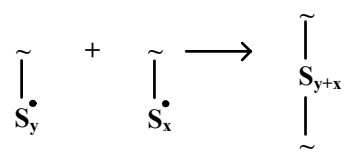
При взаимодействии с 8-членным циклом серы может образовываться полисульфидное соединение тиурама, которое является источником непрерывного выделения активных фрагментов серы, вулканизирующих каучук:



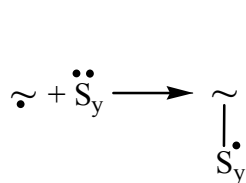
Затем следуют реакции сшивания:



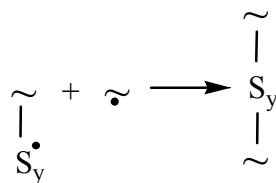
(9)



(10)



(11)



(12)

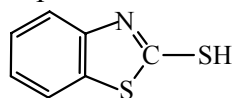
При использовании дитиокарбаматов в основном образуются полисульфидные поперечные связи, степень сульфидности которых постепенно снижается со временем вулканизации.

3.4 ВУЛКНИЗАЦИЯ СЕРОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ КЛАССА ТИАЗОЛОВ

Эти соединения относятся к ускорителям вулканизации, обуславливающим широкое плато вулканизации. Для резин, полученных с применением тиазолов, характерно высокое сопротивление старению.

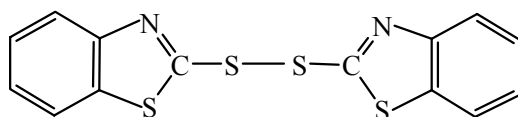
Ди-(2-бензтиазолил)дисульфид вызывает меньшую опасность подвулканизации при температурах технологической обработки смесей (110—130°C), чем 2-меркаптобензтиазол и его цинковая соль. Поэтому в склонных к подвулканизации смесях из натурального каучука 2-меркаптобензтиазол часто применяют вместе с ди-(2-бензтиазолил)дисульфидом. Эффект сшивания при вулканизации каучуков (особенно синтетических стереорегулярных) в присутствии тиазолов сравнительно невысок: вулканизаты имеют низкий модуль. Для увеличения степени сшивания тиазолы применяют в сочетании с гуанидинами. Такие двойные системы обладают синергическим действием. Полученные с их применением вулканизаты имеют сравнительно высокие прочностные свойства и превосходят вулканизаты с одним из этих ускорителей по эластичности и выносливости при многократных деформациях.

К ускорителям класса тиазолов относятся 2-меркаптобензтиазол и его производные:



2-меркаптобензтиазол (каптакс)

(1)



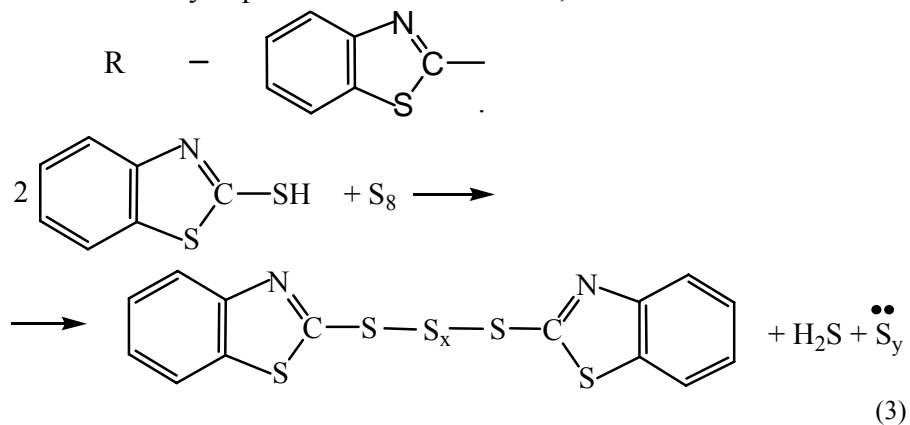
ди-(2-бензтиазолил)дисульфид (альтакс)

(2)

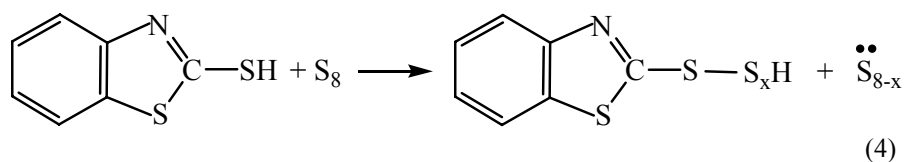
Механизм серной вулканизации в присутствии тиазолов рассмотрим вначале на примере каптакса.

Активность каптакса как ускорителя связана с наличием сульфгидрильной группы –SH.

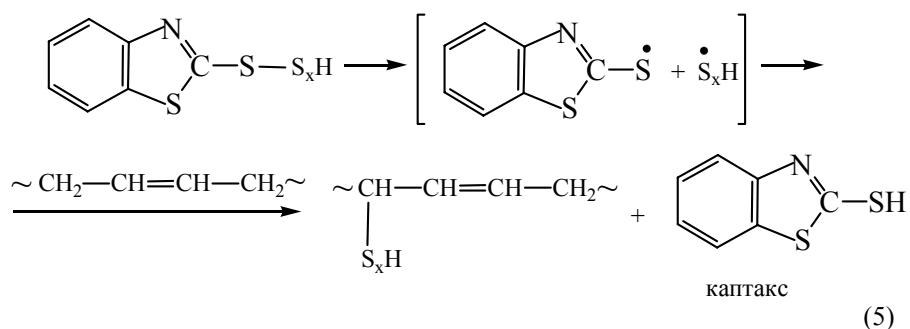
Без активаторов в реагирующей системе меркаптобензтиазол взаимодействует с серой по молекулярному механизму с образованием полисульфидов RSS_xSR и RSS_xH , где



или

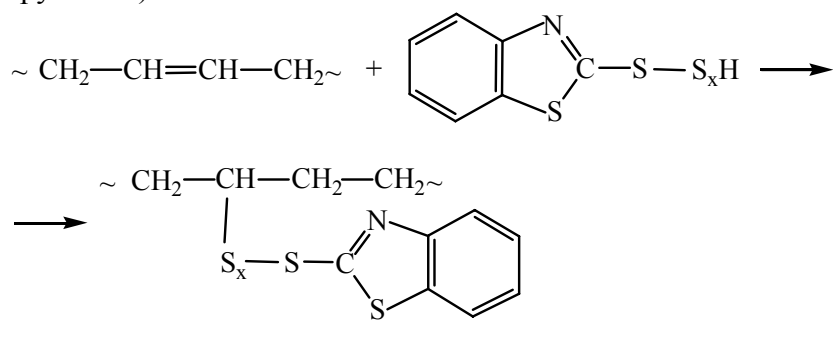


Далее полисульфид типа RSS_xH расщепляется и при взаимодействии с каучуком приводит к образованию подвесок CaS_xH :



Образующиеся подвески далее могут вступать во внутримолекулярные реакции, что может привести к модификации молекулярных цепей каучука циклическими сульфидными группами.

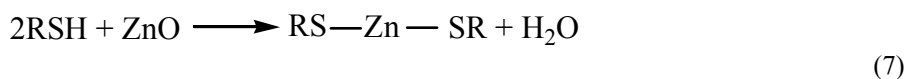
Также полисульфид типа RSS_xH может присоединяться по двойным связям каучука (подобно другим реагентам с меркаптогруппами):



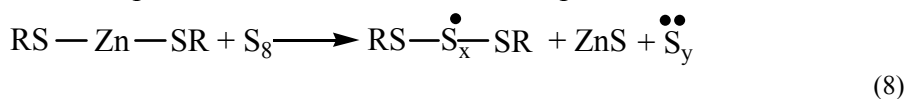
В реакцию не вступает меркаптобензтиазол, так как ускоритель вновь регенерируется при вулканизации и его общее содержание в конце процесса близко начальному содержанию. Реакции (5) и (6) нежелательны, так как приводят к сокращению индукционного периода вулканизации.

В присутствии активаторов (ZnO и стеариновой кислоты) механизм первых стадий меняется. Меркаптобензтиазол взаимо-

действует с активатором с образованием соответствующей соли-бензтиазолилмеркаптида цинка:



Затем происходит взаимодействие с серой



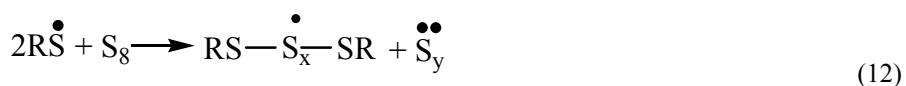
Образовавшиеся полисульфиды являются источниками выделения активных фрагментов серы, что наряду с бирадикалами серы приводит к сшиванию макромолекул каучука.

Энергия активации взаимодействия каучука с серой в присутствии каптакса составляет ~88 кДж/моль.

Начальным актом серной вулканизации в присутствии *альтакса* (ди-(2-бензтиазолил)дисульфида) является диссоциация ускорителя на радикалы по связи S-S:



Свободная сера является ингибитором радикальных реакций, потому что быстро взаимодействует с активными радикалами $\overset{\bullet}{\text{RS}}$, переводя их в стабильные RSS_{x} .

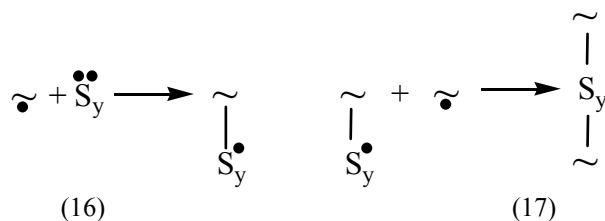
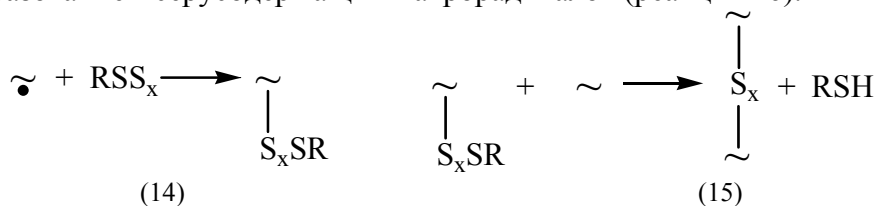


Образующийся полисульфид легко распадается на сульфидные радикалы $R\dot{S}S_x$, которые и приводят к сшиванию (реакции 14,15).

В смесях без активатора образуется меркаптобензтиазол (каптакс)



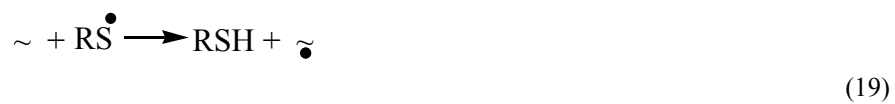
Рекомбинация макромолекулярных радикалов в присутствии серы осуществляется редко. Более часто происходит взаимодействие с сульфидными радикалами $R\dot{S}S_x$ с образованием полисульфидных подвесок (реакция 14) или бирадикалами серы с образованием серусодержащих макрорадикалов (реакция 16).



В результате взаимодействия полисульфидных подвесок с макромолекулами каучука (реакция 15) или серусодержащих макрорадикалов с макрорадикалами (реакция 17) образуются поперечные связи различной степени сульфидности.

Альтакс может проявлять также и вулканизирующее действие в отсутствие серы.

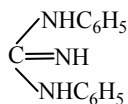




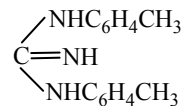
При этом образуются прочные С-С связи (хотя их и очень мало), характеризующиеся повышенной термостойкостью и теплостойкостью.

3.5 ВУЛКАНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ УСКОРИТЕЛЕЙ АМИННОГО ТИПА

К ним относятся амины, гуанидины. Из гуанидинов широкое распространение получили N,N'-дифенилгуанидин и N,N'-Ди-*o*-толилгуанидин:



N,N'-дифенилгуанидин

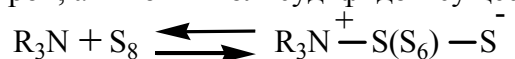


N,N'-Ди-*o*-толилгуанидин

Гуанидины – медленно действующие ускорители вулканизации, применяемые главным образом как вторичные для активации тиазолов. N, N' – ди-(*o*-толил)-гуанидин незначительно превосходит по вулканизационной активности N, N'– дифенилгуанидин. Эти ускорители вулканизации изменяют окраску резин, поэтому их вводят в смеси только для темных изделий (шин, резино-технических и кабельных изделий, резиновой обуви). Применение гуанидинов снизилось в связи с расширением использования сульфенамидов.

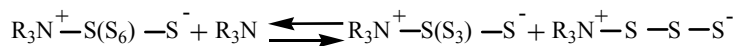
В отличие от ранее описанных классов ускорителей, гуанидины не взаимодействуют непосредственно с каучуком и не вызывают его сшивания. Время вулканизации смесей с гуанидиновыми ускорителями достаточно велико, но зато достигается высокая степень сшивания, которая дополнительно повышается при хранении вследствие довулканизации.

Промежуточными соединениями в случае ускорителей аминного типа являются полисульфиды амина, образующиеся в результате реакции органических оснований с серой. Между серой, амином и полисульфидом существует равновесие:

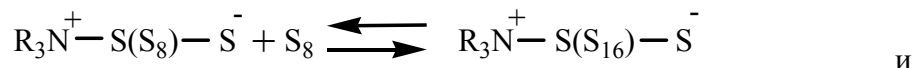
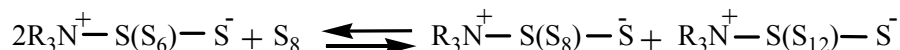


Получение подобного соединения облегчается наличием свободной электронной пары у азота.

При избытке амина содержание серы в полисульфиде будет меньше:

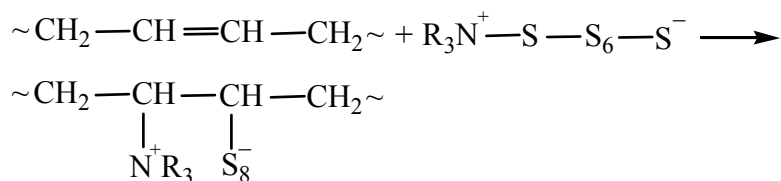


чем при избытке серы:



т.д.

Образовавшийся полисульфид взаимодействует с реакционноспособными участками углеводородной цепочки каучука, как правило, в случае диеновых каучуков по месту двойной связи, с образованием активных продуктов присоединения и затем поперечных связей:

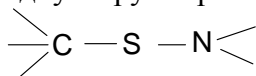


В присутствии аминных ускорителей получают вулканизаты, содержащие большое число полисульфидных поперечных связей.

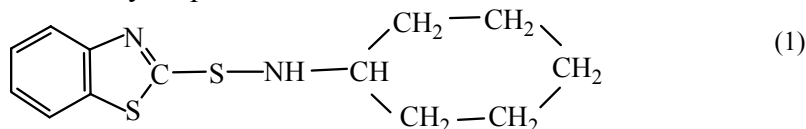
Кинетика присоединения серы в присутствии дифенилгуанидина протекает по уравнению дробного порядка ($n = 0,75-0,85$). Энергия активации в случае натурального каучука составляет 121,5 кДж/моль.

3.6 ВУЛКНИЗАЦИЯ СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФЕНАМИДОВ

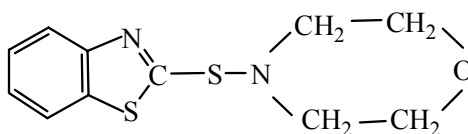
Сульфенамиды - это производные каптакса, содержащие сульфенамидную группировку:



Наиболее широко применяются следующие представители этого класса ускорителей:



N-циклогексил - 2 - бензтиазолилсульфенамид
(сульфенамид «Ц»)



N-оксидиэтилен -2- бензтиазолилсульфенамид⁽²⁾
(сульфенамид «М»)

Важная особенность этих ускорителей - замедленное сшивание при температурах изготовления и технологической обработки резиновых смесей, а также в начальной стадии вулканизации, что позволяет предотвратить подвулканизацию. Большинство сульфенамидов благодаря их сравнительно невысоким температурам плавления хорошо распределяются в резиновых смесях.

По интенсивности действия и влиянию на механические свойства резин сульфенамиды значительно превосходят 2-меркаптобензтиазол при вулканизации натурального каучука и смесь ди-(2-бензтиазолил)дисульфида с *N,N'*-дифенилгуанидином при вулканизации бутадиен-стирольного каучука. Напри-

мер, *N*-циклогексил- и *N*-оксидиэтилен-2-бензтиазолил-сульфенамиды (при их применении в эквимолярных количествах по отношению к тиазолам) увеличивают статические прочностные показатели резин примерно в 1,5 раза, а динамическую выносливость — более чем в 2 раза. Поэтому сульфенамиды широко применяют в производстве шин, пневмооболочек рессор железнодорожных вагонов и других изделий, эксплуатируемых при одновременно действующих больших статических и динамических нагрузках.

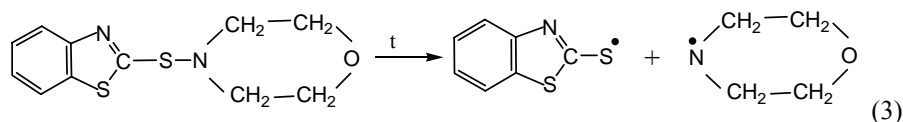
Сульфенамиды вводят обычно в резиновые смеси в количестве 0,6—1,2 массовых частей при 2—3 массовых частей серы на 100 мас. ч. каучука. Увеличение содержания ускорителя вулканизации мало сказывается на стойкости смесей к подвулканизации, но существенно повышает скорость и степень вулканизации. Это позволяет при увеличении количества сульфенамидов значительно уменьшать дозировку серы (до 1,0—1,5 мас. ч.). Для активации сульфенамидов в смесях с малым содержанием серы могут быть использованы дитиокарбаматы или тиурамы. Такие системы позволяют получать резины, которые отличаются от резин с большим содержанием серы пониженной реверсией, повышенной стойкостью к старению, меньшим теплообразованием и остаточной деформацией при растяжении и сжатии.

Для вулканизации в присутствии сульфенамидов характерны отчетливо выраженный индукционный период и последующее резкое возрастание скорости процесса, приводящее к быстрому достижению оптимума вулканизации. Небольшая начальная скорость вулканизации создает благоприятные условия для диффузии компонентов вулканизирующей группы, способствует получению более однородных вулканизатов, а также лучшей совулканизации резин, что приводит к повышению прочности связи в многослойных изделиях. Продолжительность индукционного периода вулканизации в присутствии сульфенамидных ускорителей вулканизации определяется тремя факторами: энергией

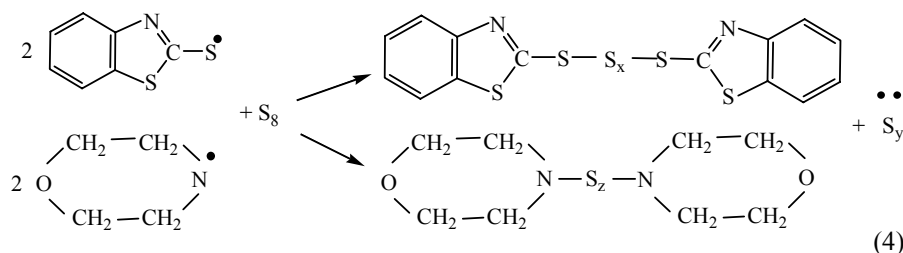
диссоциации ускорителя вулканизации на радикалы по связи S—N, зависящей, в частности, от характера заместителя у атома азота; реакционной способностью образующихся радикалов; протеканием реакций присоединения серы к ускорителю вулканизации.

Высокая скорость вулканизации в главном периоде обусловлена тем, что взаимодействие одной молекулы сульфенамида с макромолекулой приводит к образованию трех активных (по отношению к сере) группировок: макрорадикала и синергической системы ускорителей вулканизации, содержащей 2-меркаптобензтиазол и амин. При этом амины в большей степени повышают реакционную способность серы.

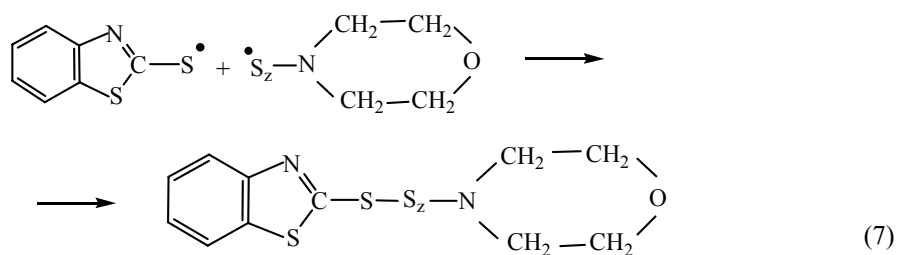
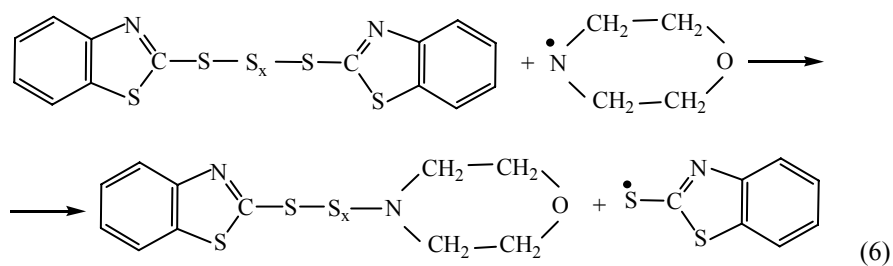
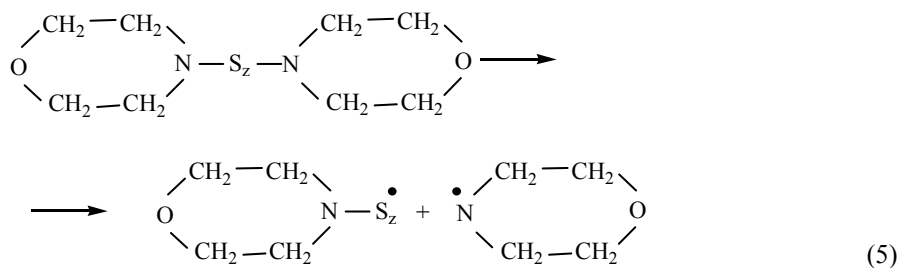
При температуре вулканизации сульфенамиды распадаются на бензтиазолильный и аминный радикалы. Рассмотрим на примере сульфенамида М:



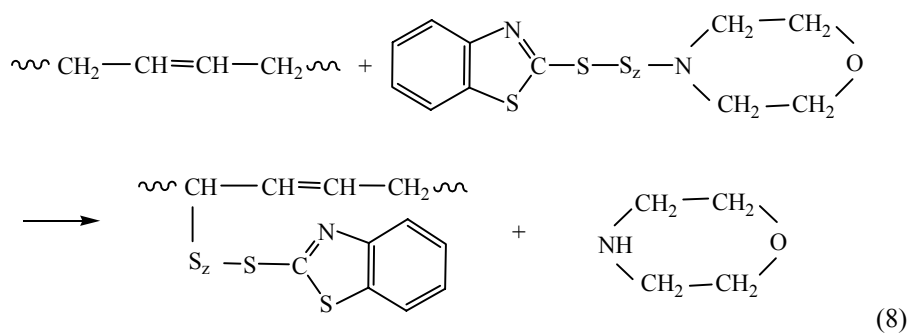
В присутствии серы оба радикала реагируют с ней с образованием симметричных полисульфидов:



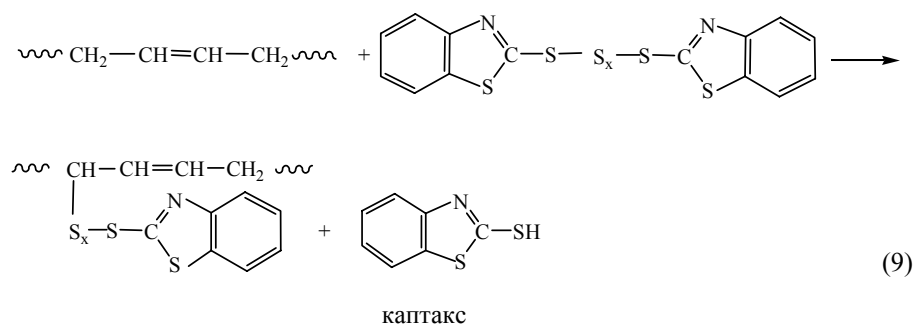
Данное соединение распадается на радикалы, которые взаимодействуют не с каучуком, а с более стабильным дибензтиазолилполисульфидом:



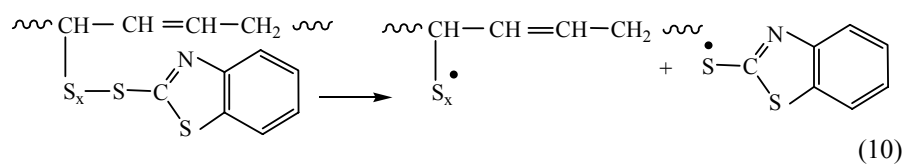
Лишь после такой дополнительной перегруппировки развиваются последующие реакции образования активных подвесков ускорителя:



Далее подвески типа Ка — S_x — Уск распадаются на свободные радикалы; при этом преобладающими становятся межмолекулярные реакции и эффективность сшивания резко возрастает.

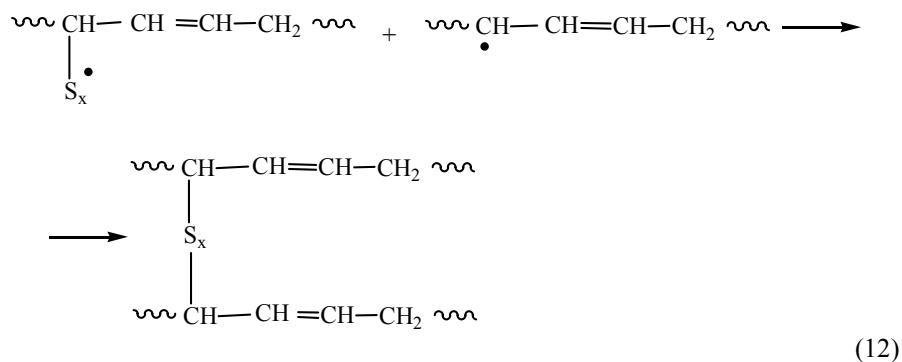
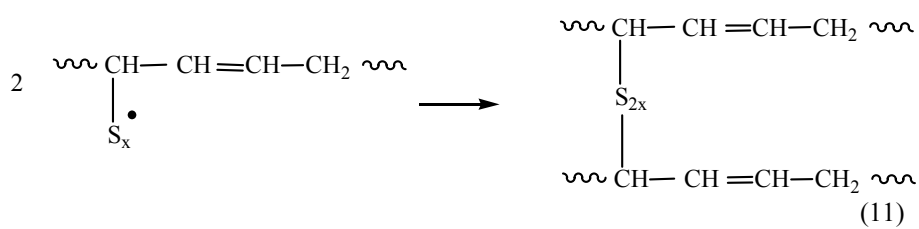


Если S много в цепи, то подвеска может распасться с образованием серусодержащего макрорадикала и бензтиазолилсульфидного радикала:

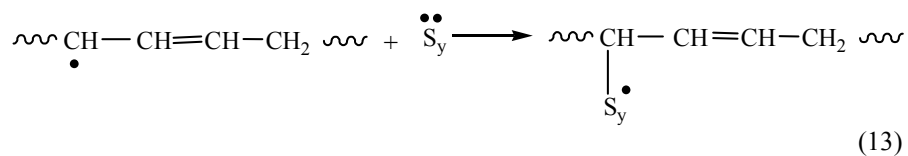


Серусодержащие макрорадикалы рекомбинируют друг с дру-

гом и с макрорадикалом полимера, образуя связи разной степени сульфидности:



Макрорадикалы при взаимодействии с бирадикалом серы образуют серусодержащие макрорадикалы, которые могут также рекомбинировать с образованием различных связей:



4. АКТИВАТОРЫ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

— это ингредиенты резиновых смесей, повышающие эффективность структурирования каучуков при вулканизации. Применение активаторов вулканизации в системах, содержащих *вулканизирующие агенты* и *ускорители вулканизации*, позволяет повысить модуль, прочность при растяжении, сопротивление раздиру и динамические свойства вулканизатов. Активаторы вулканизации используют, главным образом, при вулканизации каучуков серой и серосодержащими соединениями.

В качестве активаторов вулканизации применяют оксиды двухвалентных металлов (Zn, Mg, Ca, Cd), органические основания (моно-, ди- и триэтаноламины), комплексы мочевины и жирных кислот, смесь этиленгликоля со стеаратом аммония и др. Наибольшее значение в промышленности имеют оксиды металлов и особенно оксид цинка марки М-1, содержащий не менее 99,5% соединений Zn (в пересчете на ZnO) и не более 0,02% соединений Pb. На сегодняшний день ситуация осложняется тем, что оксид цинка постоянно дорожает из-за исчерпания цинковых месторождений, а так как он применяется в высоких дозировках (1,5-3%, а в некоторых резинах и до 6% масс.), это негативно сказывается на экономике резиновой промышленности. Лакокрасочная промышленность потребляет сегодня немного цинка, потому что цинковые белила вытеснены более практичными - титановыми, но огромное количество цинка расходуется на оцинковку стального листа, особенно в автомобильной промышленности.

Отечественная промышленность пыталась решить эту проблему - применением оксида цинка, в качестве так называемого БЦО, т.е. в виде тонкого слоя на поверхности инертного носителя, потому что в реакциях вулканизации участвует только тот ZnO, что находится на поверхности частиц, а внутренние слои пропадают зря и лишь загрязняют окружающую среду в составе резиновых отходов.

К сожалению, эта идея не получила должного развития из-за того, что не удалось получить БЦО с достаточно мелкими частицами и эффективность его действия существенно уступала обычному порошку ZnO. Тем не менее, к этому способу промышленность, скорее всего, еще вернется, поскольку дефицит цинка усугубляется с каждым годом.

В резиновые смеси ZnO обычно вводят в следующих количествах (масс. ч. на 100 масс. ч. каучука): цис-1,4-бутадиеновые и бутадиен-стирольные каучуки — 3, изопреновые каучуки (натуральный и синтетический) — 5. В ряде случаев в качестве активаторов вулканизации применяют одновременно оксиды двух металлов, например ZnO+MgO, что позволяет улучшить некоторые свойства резиновых смесей и вулканизатов (стойкость к подвулканизации, прочность связи в многослойных изделиях и др.). Характер и эффективность действия оксидов металлов как активаторов вулканизации определяются химической природой каучука, типом ускорителя вулканизации и наполнителя, температурой вулканизации. Для некоторых каучуков, например, карбоксилатных и хлоропреновых, оксиды металлов являются самостоятельными вулканизирующими агентами.

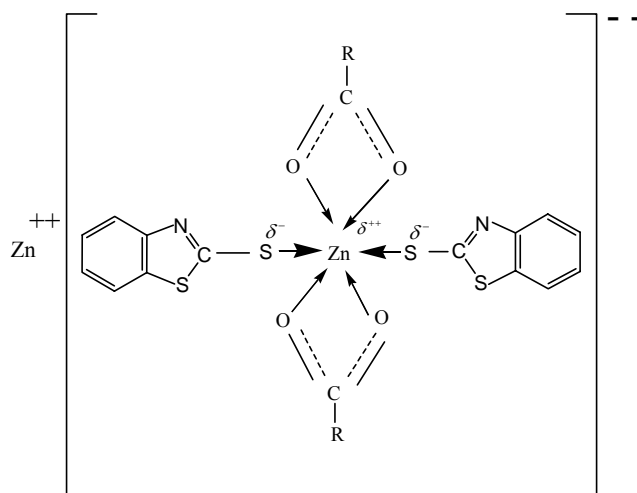
Органические активаторы вулканизации находят ограниченное применение при изготовлении светлых резин, содержащих минеральные наполнители с низким значением pH. В резиновых смесях на основе натурального каучука эти активаторы вулканизации менее эффективны, чем ZnO, однако позволяют проводить вулканизацию при температурах выше 143° С без ухудшения прочностных показателей вулканизатов. Для резиновых смесей, вулканизуемых малыми количествами элементарной серы (до 1,0 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) эффективно применять в качестве активаторов вулканизации соединений на основе тиомочевин или органических дисульфидов.

Механизм действия активаторов вулканизации сложен и окончательно не выяснен. Наибольшее число работ в этой облас-

ти посвящено изучению оксидов металлов, особенно ZnO. Принято считать, что ZnO взаимодействуя с ускорителями вулканизации, способствует ускорению реакции присоединения серы к каучуку, так как в результате взаимодействия ускорителей вулканизации с оксидом цинка образуются цинковые соли, по-видимому, более реакционноспособные, чем исходные ускорители.

Важным моментом в рассмотрении механизма действия активаторов является тот факт, что активирующее действие оксидов металлов повышается в присутствии высших жирных кислот - кислот ряда $C_{17}H_{35}$ (стеариновой, олеиновой), которые в образующемся промежуточном комплексном соединении играют роль переносчика цинка. Кроме того, такие кислоты действуют как диспергаторы ингредиентов резиновых смесей. Однако основная роль высших жирных кислот состоит в повышении эффективности ZnO в реакциях образования поперечных серных связей в вулканизате.

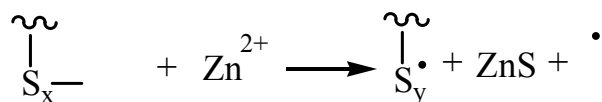
В случае тиазольных ускорителей образуется комплексное соединение следующего типа:



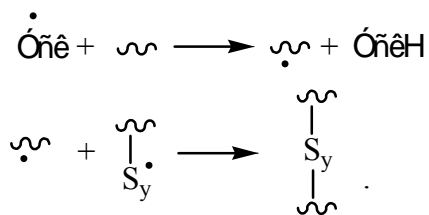
где R-радикал жирной кислоты.

Установлено, что в присутствии активаторов увеличивается концентрация поперечных связей при одном и том же количестве связанной серы. Это свидетельствует об увеличении доли межмолекулярных связей.

Увеличение степени сшивания в присутствии активаторов объясняется влиянием введенного активатора на реакции полисульфидных подвесок, образующихся при взаимодействии сульфидирующего комплекса с каучуком. В результате образуются активные радикалы ускорителя и серусодержащий макрорадикал, вызывающие дополнительную вулканизацию:

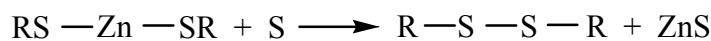
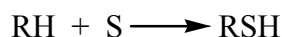


Образующийся активный радикал ускорителя при взаимодействии с макромолекулой каучука отщепляет атом водорода с образованием макрорадикала, который взаимодействует с серусодержащим макрорадикалом, образуя полисульфидную поперечную связь.



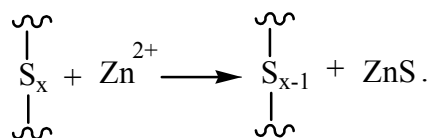
Также оксид Zn может принимать участие в формировании дисульфидных связей. Оксид цинка окисляет образующиеся в начальный период вулканизации высокомолекулярные меркаптаны (гидросульфиды каучука), превращая их в меркаптиды, ко-

торые затем легко реагируют с серой с образованием поперечных дисульфидных связей:



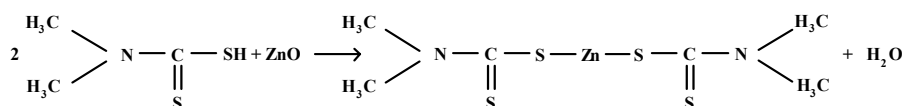
Экспериментально подтверждено образование ZnS , количество которого оказалось эквивалентным числу возникающих дисульфидных связей типа: R-S-S-R .

Действие активатора может заключаться и в снижении степени сульфидности вулканизаторов, что способствует улучшению эксплуатационных свойств резин, особенно при повышенных температурах.



Эффективность структурирования и характер вулканизационной сетки существенно зависят от типа оксида металла. Например, по эффективности действия на вулканизацию изопреновых каучуков оксиды металлов располагаются в следующем порядке: $\text{BeO} < \text{MgO} \ll \text{ZnO} < \text{CdO}$. Существует соответствие между эффективностью этих оксидов как активаторов вулканизации и их каталитическим действием в реакциях дегидрирования углеводородов; соединения CdO и ZnO , обладающие большим каталитическим действием, чем BeO и MgO , способствуют реакциям отщепления водорода от макромолекул каучука, что приводит к образованию большего числа поперечных связей.

Необходимо помнить, что активаторы вулканизации участвуют в ряде побочных реакций процесса вулканизации. Например, при применении MgO или CaO отмечается сильная реверсия вулканизации натурального каучука, в присутствии ZnO реверсия выражена незначительно. Причина реверсии, в частности, при вулканизации тетраметилтиурамдисульфидом — разложение образующейся дитиокарбаминовой кислоты на продукты, которые инициируют термоокислительную деструкцию каучука. ZnO предотвращает реверсию, связывая кислоту в стабильный дитиокарбамат цинка.



Поэтому активаторы вулканизации следует выбирать, исходя не только из их влияния на структурирование каучука, но и с учетом их участия в побочных реакциях, сопровождающих вулканизацию.

5. ЭФФЕКТИВНЫЕ ВУЛКАНИЗИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

При увеличении температуры вулканизации (выше 160 °С) резиновых смесей, содержащих серу и ускорители, наблюдается сильная перевулканизация, обусловленная распадом образовавшихся в начальный период структурирования полисульфидных поперечных связей. Предотвращение перевулканизации (реверсии) является одной из важнейших задач при разработке активных вулканизирующих систем для высокотемпературной вулканизации, особенно для резиновых смесей, перерабатываемых литьем под давлением.

Одним из способов создания активных вулканизирующих систем высокотемпературной вулканизации является использование «полуэффективных» и «эффективных» вулканизирующих систем. В «полуэффективных» вулканизирующих системах используется пониженное содержание ускорителя по отношению к сере. В «эффективных» вулканизирующих системах содержание серы уменьшается до 0,5 масс.частей или она совсем исключается при соответствующем увеличении содержания ускорителя вулканизации или доноров серы.

При разработке эффективных и полуэффективных вулканизирующих систем необходимо, чтобы они обладали высокой стойкостью к подвулканизации и обеспечивали высокую скорость структурирования. В качестве доноров серы в таких системах могут применяться тиурамди - и тиурамтетрасульфиды, а также некоторые специально разработанные ускорители вулканизации.

В качестве основных ускорителей вулканизации в эффективных вулканизирующих системах обычно используются сульфенамидные ускорители. Применение «эффективных» и «полуэффективных» вулканизирующих систем позволяет получать при высоких температурах вулканизаты с уменьшенным числом поли-

сульфидных связей, обладающие высокими прочностными и динамическими свойствами, высокой теплостойкостью и стойкостью к тепловому старению.

Таблица 2 - Характеристика вулканизирующих систем различного типа

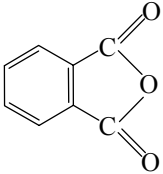
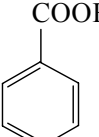
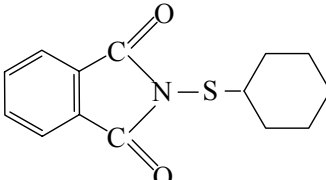
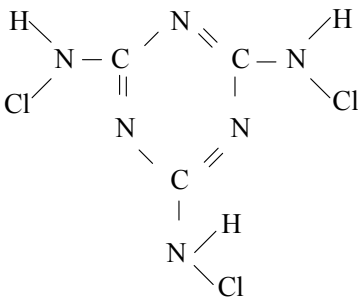
Тип вулканизирующей системы	Соотношение ускоритель/сера	Содержание серы, мас. Ч	Тип и количество поперечных связей, %	
			полисульфидные	углерод-углеродные или моносульфидные
ОВС (общепринятая вулканизирующая система)	$\leq 0,5$	2÷3,5	более 60	не более 30
ЭВС (эффективная вулканизирующая система)	3÷1,5	не более 0,5	-	не менее 80
ПЭВС (полуэффективная вулканизирующая система)	0,6÷2,5	0,5÷1,5	25 - 40	40 – 60

6. ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПОДВУЛКАНИЗАЦИИ

Основное требование к замедлителям подвулканизации – способность замедлять сшивание макромолекул при температурах переработки резиновых смесей, не оказывая при этом влияния на время достижения оптимума вулканизации и на физико-механические свойства вулканизатов. Вообще, с проблемой преждевременной вулканизации технологи сталкивались с момента изобретения ускоренной вулканизаций, но особенно актуальной она стала в условиях современного производства, с его интенсивными режимами переработки резиновых смесей и высокими температурами вулканизации. Хорошо известно, что в роли антискорчинга могут выступать многие вещества с кислой реакцией, однако они отрицательно сказываются на скорости самой вулканизации и на свойствах вулканизата. Ситуация долго оставалась без надежного решения, пока в конце 60-х годов фирмой Monsanto не был выпущен на рынок продукт Santogard PVI, который позволяет регулировать продолжительность индукционного периода при использовании любых ускорителей вулканизации и практически в любых разумных пределах. Santogard PVI долгое время производился только фирмой Monsanto и ее преемником фирмой Flexsys и по их лицензиям, причем стоил очень дорого. В СССР и потом в России неоднократно предпринимались попытки создать свой собственный высокоэффективный антискорчинг или получить аналог Santogard PVI, однако до сих пор эти попытки к успеху не привели.

К замедлителям подвулканизации относятся органические кислоты, их ангидриды и соли, производные тиофталимида, а также некоторые галогенсодержащие и нирозосоединения. Из них только немногие применяют в промышленности (таблица 3).

Таблица 3 - Замедлители подвулканизации для смесей, вулканизуемых серусодержащими вулканизирующими системами

Название	Химическая формула	Температура плавления, °С	Рекомендуемые количества, мас. ч.*
Фталевый ангидрид		130	0,1 – 1,0
Бензойная кислота **		122	0,5 – 1,0
N-циклогексилтиофталимид (сантогард PVI)		90	0,1-1,0
Трихлормеламин ***		-	0,1 – 1,0

* В расчете на 100 мас. ч. каучука.

** Пригодны для применения в резинах пищевого назначения.

*** Выпускают в виде смеси с инертным наполнителем (BaSO₄) в соотношении 1:3.

Таблица 4 - Эффективность действия органических кислот и их производных как замедлителей подвулканизации в смесях на основе натурального каучука *

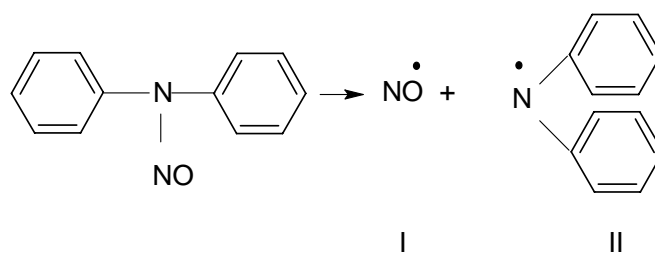
Показатели	Без замедлителя подвулканизации	Бензойная кислота – 0,48 мас. ч.	Салициловая кислота – 0,55 мас. ч.	Фталевый ангидрид – 0,3 мас. ч.
Пластичность (ГОСТ 415-75) исходная	0,60	0,73	0,73	0,63
после прогрева при 100°С				
10мин	0,55	0,63	0,69	0,63
20мин	0,14	0,59	0,68	0,65
30мин	0,00	0,14	0,67	0,62
Оптимум вулканизации при 143°С, мин	10 - 20	10 – 20	20 – 30	20

Ускоритель вулканизации – каптакс (0,7 мас. ч.).

Среди органических кислот и их производных наиболее эффективен фталевый ангидрид (таблица 4). Предполагают, что при температурах переработки смесей эти замедлители подвулканизации ингибируют реакции элементарной серы с ускорителями и активаторами вулканизации. С повышением температуры и продолжительности нагревания резиновой смеси тормозящее действие органических кислот и фталевого ангидрида на эти реакции уменьшается.

Бензойная, салициловая кислоты и фталевый ангидрид трудно диспергируются в каучуке; поэтому их часто вводят в смеси в виде сплава с диспергаторами, например, со стеариновой кислотой. Они малоэффективны в присутствии высокодисперсных печных саж, резко повышающих склонность резиновых смесей к подвулканизации. В смесях с такими сажами применяют ускорители вулканизации замедленного действия в сочетании с *N*-нитрозодифениламином, который практически равноценен фталевому ангидриду в присутствии ускорителей типа тиазолов, гуанидинов или их комбинаций и значительно эффективнее в резиновых смесях с ускорителями вулканизации класса сульфенамидов.

При температурах переработки *N*-нитрозодифениламин распадается на радикалы оксида азота (I) и дифенилазота (II).



Радикал II реагирует с *N*-нитрозодифениламином с образованием стабильных азотокисных радикалов, которые дезактивируют реакции в каучуке, взаимодействуя с макрорадикалами; последние могут возникнуть при распаде гидроперекисей, а также слабых связей, образовавшихся в результате взаимодействия каучука с ускорителями вулканизации. Кроме того, радикалы оксида азота оказывают при 100-130°C дезактивирующее действие на серусодержащие радикалы, осуществляющие реакции вулканизации, а радикалы дифенилазота при более высоких температурах активируют эти реакции. В результате такого двоякого действия фрагментов молекулы *N*-нитрозодифениламина он в

меньшей степени, чем фталевый ангидрид, замедляет скорость вулканизации в главном ее периоде. *N*-нитрозодифениламин не применяют в смесях, вулканизуемых горячим воздухом (из-за возможного порообразования), а также в белых и цветных резинах.

N-циклогексилтиофталимид – высокоэффективный неокрашивающий замедлитель подвулканизации, мало влияющий на скорость и степень вулканизации, - получил широкое распространение в смесях с различными вулканизирующими системами (таблица 5). Предполагают, что при температурах переработки резиновых смесей (120-130°C) это соединение взаимодействует с ускорителями вулканизации или продуктами их распада с образованием неактивных промежуточных продуктов, которые в условиях вулканизации (150°C и выше) распадаются на фрагменты, активно участвующие в образовании вулканизационной сетки.

Таблица 5 - Сравнительная эффективность *N*- циклогексилтиофталимида и других замедлителей подвулканизации в смесях различного состава*

Замедлитель подвулканизации	Количество, масс. ч.	<i>t</i> ₅ при 121°C, мин	
		I	II
Фталевый ангидрид	1,0	20	18
Салициловая кислота	1,0	19	-
<i>N</i> -нитрозодифениламин	1,0	23	18
<i>N</i> -циклогексилтиофталимид	0,4	37	30**

* I – смесь на основе маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука; ускоритель вулканизации – сульфенамид Ц;

II – смесь на основе композиции натурального и бутадиен-стирольного каучука (1:1); ускоритель вулканизации – смесь альтакса с дифенилгуанидином.

** 0,5 масс. ч. замедлителя подвулканизации.

Трихлормеламин — один из наиболее эффективных замедлителей подвулканизации среди галогенсодержащих соединений. В смесях с ускорителями вулканизации типа тиазолов он значительно превосходит по защитному действию фталевый ангидрид. Эффективность действия галогенсодержащих замедлителей подвулканизации определяется наличием в них подвижного атома хлора, выделяющегося при нагревании и выступающего, по-видимому, в роли ингибитора вулканизации при температурах обработки резиновых смесей. При повышении дозировки трихлормеламина с 0,3 до 0,6 масс.ч. время подвулканизации увеличивается примерно в 2 раза, в случае же фталевого ангидрида продолжительность индукционного периода изменяется незначительно, но заметно удлиняется время достижения оптимума вулканизации.

Трихлормеламин целесообразно использовать в быстро-вулканизирующихся резиновых смесях, в смесях для тонкостенных резиновых изделий, где важно хорошее распределение ингредиентов, а также в смесях для белых и цветных резин. В отличие от многих соединений с подвижным галогеном, трихлормеламин характеризуется высокой стабильностью при хранении.

В принципе возможности предотвращения подвулканизации при помощи замедлителей ограничены. Достижение большого эффекта замедления подвулканизации неизбежно связано с замедлением вулканизации, что при тенденции к интенсификации этого процесса крайне нежелательно.

Устранение явления подвулканизации в условиях интенсифицированных технологических процессов резинового производства — важная проблема, для решения которой необходимо использовать весь комплекс эффективных средств, снижающих тенденцию резиновых смесей к подвулканизации.

Основное направление — создание широкого ассортимента ускорителей вулканизации замедленного действия, обеспечивающих возможность выбора соответствующей вулканизирующей

системы применительно к условиям технологической обработки смесей и к требуемым свойствам вулканизатов.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорожкин, В.П. Общая технология резины. Некоторые вопросы вулканизации каучуков серой : методические указания / В.П. Дорожкин, Н.Т. Митенко, Н.А. Охотина. - Казань, 1996. - 25с.
2. Догадкин, Б.А. Химия эластомеров / Б.А. Догадкин, А.А. Донцов, В.А. Шершнеv. – М. : Химия, 1981. – 376 с.
3. Резниковский, М.М. Механические испытания каучука и резины / М.М. Резниковский, А.И. Лукомская. – М. : Химия, 1964.
4. Гофманн, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В. Гофманн. – Л. : Химия, 1968. –464 с.
5. Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. – М. : Химия, 1978. –288 с.
6. Кирпичников, П.А. Химия и технология СК / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – Л. : Химия, 1987.
7. Блох, Г.А. Органические ускорители вулканизации каучуков / Г.А. Блох. – М. : Химия, 1972. – 560 с.
8. Вулканизация эластомеров : пер.с англ. / под ред. Г. Аллигера. – М. : Химия, 1967.
9. Химические реакции полимеров : пер. с англ. / под ред. З.А. Роговина. – М. : Мир, 1967. – Т. 1 – 503 с. – Т.2. – 536 с.
10. Кузьминский, А.С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А.С. Кузьминский, С.М. Кавун, В.П.Кирпичев. – М. : Химия, 1976. – 368 с.

Учебное издание

Галимова Е.М.

кандидат технических наук

**ПРИМЕНЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА СК
СЕРНАЯ ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ К КУРСУ ЛЕКЦИЙ

Корректор Габдурахимова Т.М.
Худ. редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 26.03.2012.
Подписано в печать 5.04.2012.
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 5. Тираж 100.
Заказ №17.

НХТИ (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
г. Нижнекамск, 423570, ул. 30 лет Победы, д. 5а.