

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ УСКОРИТЕЛЕЙ

Б. А. Догадкин и В. А. Шершнев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1013
II. Вулканизация ди- и полисульфидами	1014
III. Вулканизация в присутствии меркаптобензоизоцюла (МБТ)	1019
IV. Вулканизация в присутствии сульфенамидов	1021
V. Вулканизация в присутствии органических оснований	1024
VI. Действие двойных систем ускорителей вулканизации	1027
VII. Строение и активность ускорителей вулканизации	1028
VIII. Влияние структуры каучука на его вулканизационную способность	1031
IX. Роль активаторов вулканизации	1032
X. Структурирование (вулканизация) растворов каучука при низких температурах	1036
XI. Явление реверсий и оптимум вулканизации	1038
XII. Вулканизационные структуры и их влияние на статические и динамические свойства и утомление вулканизатов	1041

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1957 г. был опубликован обширный обзор Крейга¹, посвященный вулканизации каучука серой. В этом обзоре, однако, не нашли отражения советские, немецкие, а также японские работы, опубликованные за последнее десятилетие. Задача настоящего обзора — восполнить в некоторой степени указанный недостаток солидного обзора Крейга, в той его части, которая касается проблемы химии вулканизации каучука серой в присутствии ускорителей.

В последние годы внимание исследователей, занимающихся изучением вулканизации, сосредоточивается главным образом, на выяснении элементарных химических реакций процесса, на механизме действия ускорителей и на установлении характера вулканизационных структур и их влияния на физико-механические свойства вулканизата. Для решения этих вопросов, наряду с чисто химико-аналитическими приемами, привлекаются физические методы оптической и электронной спектроскопии, изотопного обмена и кинетических исследований с радиоактивной серой. Существенные результаты получены при изучении реакций серы с модельными низкомолекулярными соединениями. При этом намечаются две тенденции в трактовке общего характера химических реакций серы с каучуком: в одних работах при объяснении структурных изменений каучука при вулканизации существенная роль отводится радикальным процессам, в других — элементарные реакции рассматриваются как протекающие по полярному (ионному) механизму. По-видимому, различные взгляды на механизм вулканизации происходят не столько из-за различного подхода в толковании экспериментальных фактов, сколько вследствие того, что к сложному явлению вулканизации нельзя применить единое представление. В зависимости от термодинамических условий реакций, типа каучука и, в особенности, от типа ускорителей и активаторов, механизм реакции может быть различным. К таким

именно выводят Шелтон и Мак Доннел². По этой причине в своем обзоре, наряду с рассмотрением некоторых общих особенностей вулканизации, мы расположим материал в соответствии с отдельными видами вулканизующих систем.

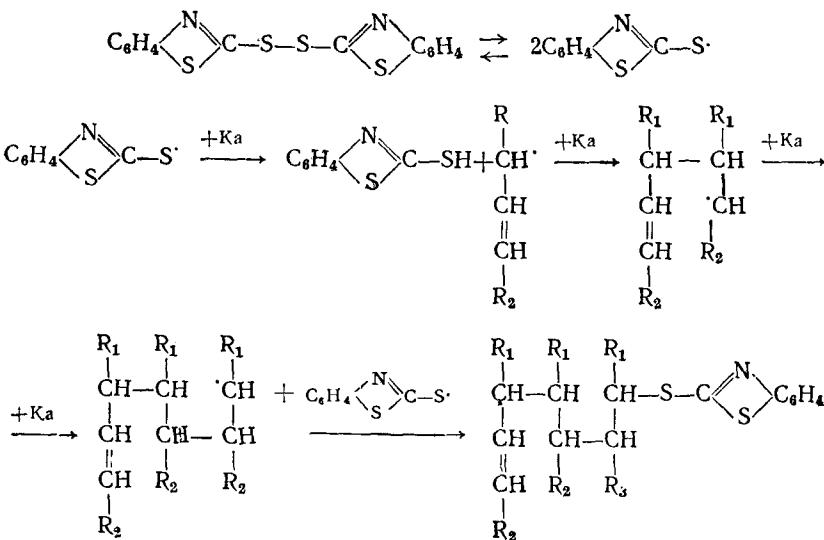
II. ВУЛКАНИЗАЦИЯ ДИ- И ПОЛИСУЛЬФИДАМИ

1. *Вулканизация ди-2-бензотиазилдисульфидом (ДБТД) и NN-дитиоморфолином (ДТМ).* Было показано^{3, 4}, что ДБТД вулканизует натрийбутадиеновый и бутадиен-стирольный каучук при нагревании до 143° в отсутствие серы. При этом ДБТД частично восстанавливается до меркаптана, частично присоединяется к каучкуку: экстрагированный

вулканизат содержит серу и азот (рис. 1). Из 60% вступившего в реакцию ДБТД ~30% восстанавливается до меркаптобензотиазола и ~20% присоединяется к каучкуку в виде бензотиазилсульфидного радикала. Содержание последнего в каучуке подтверждается способностью вулканизата к изотопному обмену с ДБТД, содержащем S³⁵ в дисульфидной группе. Образование МБТ происходит, очевидно, вследствие отрыва водорода из α -метиленовых групп и от третичного атома углерода радикалами ДБТД, образующимися при его термической диссоциации. Возможность такого распада на свободные радикалы в температурных условиях вулканизации подтверждается фактом инициирования полимеризации изопрена при помощи ДБТД.

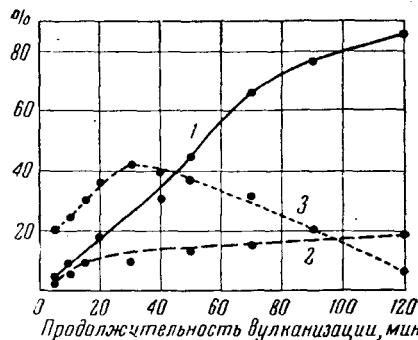
Рис. 1. Изменение содержания ДБТД (1), МБТ (2) и серы (3) при нагревании растворов бутадиенового каучука (в процентах от исходного содержания ДБТД)

Определение молекулярного веса по светорассеянию и расчет числа поперечных связей в вулканизате приводят к заключению, что на каждый акт присоединения к каучкуку бензотиазилсульфидного радикала приходится ~2,7 элементарных акта соединения молекул каучука. Это соответствует следующей схеме взаимодействия ДБТД с каучуком:

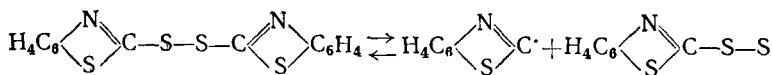


Указанная схема не исчерпывает всех возможных реакций. Она не предусматривает непосредственного взаимодействия бензотиазилсульфидных радикалов с двойными связями каучука. Образование попарочных связей может происходить также в результате взаимодействия двух полимерных радикалов, образующихся в результате отрыва водорода из α -метиленовых групп. Наличие С—С связей, образующихся по указанной выше схеме между цепями каучука, подтверждается тем, что вулканизаты, полученные с ДБТД без серы обладают термической устойчивостью, приближающейся к термической устойчивости вулканизатов, полученных под действием γ -лучей⁵.

Рис. 2. Кинетика присоединения серы и азота при вулканизации смесей с N,N'-дитиоморфолином: 1 — связанныя сера; 2 — связанный азот; 3 — «истинная» свободная сера

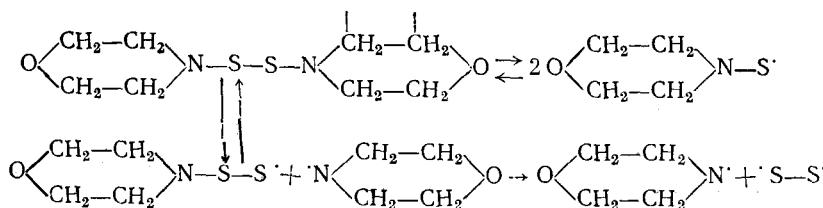


Симметричный распад ДБТД, показанный в вышеприведенной схеме, не единственно возможный. В ряде опытов, в которых применялся ДБТД, содержащий S³⁵, было установлено, что активность серы в вулканизате и в ацетоновом экстракте не одинакова. Это наблюдение требует признания также несимметричного распада по схеме:



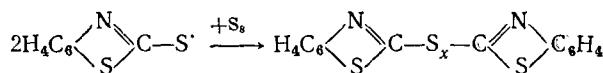
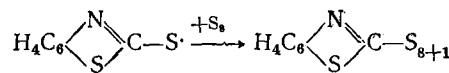
Есть основание предполагать, что бензотиазилдисульфидный радикал более активен в отношении структурирования каучука, чем моносульфидный радикал^{6,7}.

Исследование кинетики вулканизации каучука N,N'-дитиоморфолином и N,N'-дитиопиридином⁸ также указывает на несимметричный распад этих ускорителей, так как количество присоединяющейся к каучуку серы значительно больше количества присоединяющегося азота (рис. 2). В этом случае, при нагревании смеси каучука и ускорителя, в отличие от случая вулканизации ДБТД, удается установить выделение элементарной серы. Количество «свободной» серы, определенной по методу Шульте после экстракции ацетоном, на различных стадиях вулканизации проходит через максимум. Эти наблюдения позволяют предложить следующую схему распада N,N'-дитиоморфолина:



Наличие максимума на кинетической кривой 3 (рис. 2) объясняется тем, что в начальной стадии вулканизации скорость распада N,N'-дитиоморфолина превосходит скорость присоединения серы к каучуку.

2. *Вулканизация серой в присутствии ди-2-бензотиазидисульфида* следует уравнению первого порядка (по сере), причем кинетические константы находятся в линейной зависимости от концентрации ускорителя³. При этом, как и при нагревании смеси каучук — дисульфид, наблюдается присоединение элементов ускорителя к каучуку и восстановление дисульфida до меркаптана. Отличие состоит лишь в том, что образующийся меркаптан в дальнейшем взаимодействует с компонентами вулканизуемой смеси и почти полностью расходуется к концу процесса. Таким образом, наряду с реакциями, описанными выше для случая взаимодействия каучука с ДБТД, при вулканизации каучука серой в присутствии ДБТД, следует допустить раскрытие восьмичленного кольца элементарной серы, вызываемое действием радикалов ускорителя и каучука. В частности, мы допускаем образование следующих промежуточных соединений:

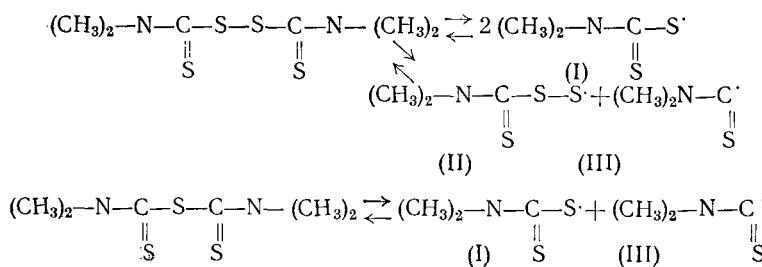


Эти промежуточные соединения являются неустойчивыми и распадаются с выделением бирадикалов серы, содержащих переменное количество ее атомов. Последние реагируют с молекулами каучука с образованием поперечных связей. Вулканизационная активность бирадикалов серы показана Бреслером^{9, 10} в опытах структурирования каучука в вакууме под действием молекулярного пучка элементарной серы. Так как в реакции вулканизации контролирующей стадией является распад ДБТД на радикалы, то становится понятной линейная зависимость скорости присоединения серы от концентрации ускорения.

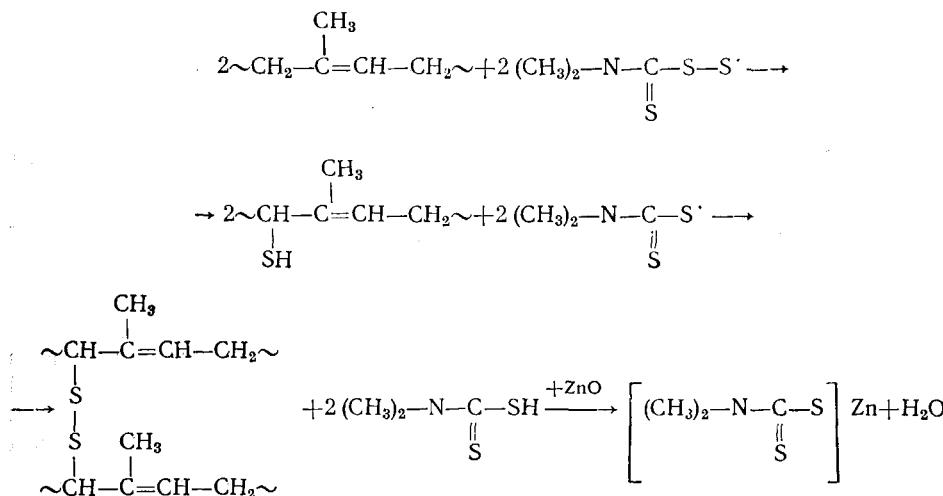
3. *Вулканизация тиурамдисульфидами*. В последние годы вопрос о механизме вулканизующего действия тиурамдисульфидов обсуждался в литературе особенно подробно, главным образом благодаря серии работ Шееле и сотрудников¹¹. Было показано, что в условиях прессовой вулканизации смесей, содержащих тетраалкилтиурамдисульфид и окись цинка, с которой обычно получают технически ценные тиурамные вулканизаты, не происходит глубокого термического распада тиурама. Единственным экстрагируемым из вулканизатов продуктов его превращения является диалкилдитиокарбамат цинка (Zn ДТК). Кинетика его образования подчиняется уравнению реакции I порядка, и в пределе в Zn ДТК переходит 66,6 % мол. % введенного в смесь тиурама¹².

Приведенная авторами схема взаимодействия тиурама с каучуком по радикальному механизму, предполагающая образование поперечных C—C связей в вулканизате, в основном аналогична схеме, предложенной ранее Догадкиным и сотрудниками для ДБТД³.

Бильштейн и Шееле¹³ показали позднее, что при взаимодействии тетраметилтиураммоносульфида с каучуком (ТМТМ) в присутствии окиси цинка тоже образуется Zn ДТК, а поперечного сшивания молекул каучука не происходит. Отсюда авторы заключают, что распад тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) может происходить по связи S—S и C—S, а ТМТМ распадается только по связи C—S:



Образование поперечных связей происходит только при взаимодействии с молекулами каучука радикала (II) ТМТД:

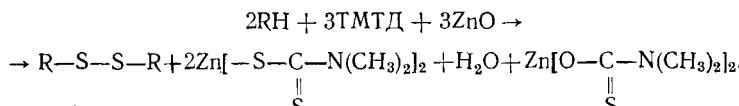


По приведенной схеме вулканизат должен содержать присоединенные серу и азот ТМТД, что было показано позднее Догадкиным и Шершневым¹⁴. Интересной особенностью взаимодействия ТМТД с каучуком является наличие максимума на кинетических кривых присоединения серы в начальном периоде процесса¹⁴⁻¹⁶. После некоторого снижения количества присоединенной к каучуку серы ТМТД остается постоянным, а образование поперечных связей (в смесях с окисью цинка) продолжается (рис. 3), т. е. тиурамный вулканизат, наряду с C—S связями¹⁷⁻¹⁹, содержит также связи C—C.

При взаимодействии с каучуком ТМТД происходит, по-видимому, его распад на симметричные и несимметричные радикалы в определенном соотношении, чем и объясняется наличие предельных количеств присоединенной серы и образующегося Zn ДТК^{11, 14, 16, 20}.

Схемы свободнорадикальных реакций при вулканизации, а также полимеризации в присутствии ТМТД и ТМТМ, рассмотрены в ряде работ²¹⁻²⁶.

Недавно Бевулаккуа²⁷ предложил схему реакций вулканизации тиурамом, основанную на симметричном распаде ТМТД на радикалы в условиях вулканизации с образованием только дисульфидных поперечных связей:



Обсуждение роли окиси цинка в этом процессе будет дано позднее, так как этот вопрос тесно связан с механизмом действия активаторов и объяснением явления реверсии вулканизации.

4. *Вулканизация серой в присутствии тиурамов и дитиокарбаматов.* Бреслер и сотрудники⁹ считают, что стадией, определяющей скорость процесса вулканизации каучука серой в присутствии тиурама является

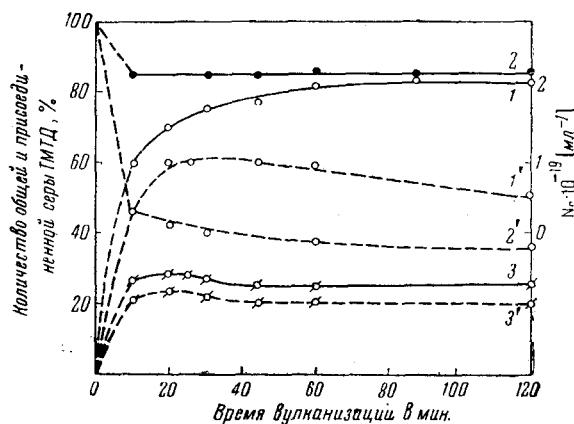
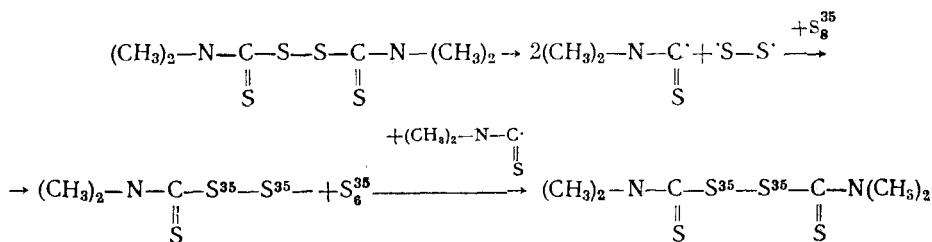


Рис. 3. Кинетика вулканизации полизопренового каучука ТМТД: 1, 1' — изменение числа поперечных связей в смесях с окисью цинка и без нее; 2, 2' — изменение содержания общей серы ТМТД в смесях с окисью цинка и без нее; 3, 3' — изменение количества присоединенной серы ТМТД в смесях с окисью цинка и без нее

взаимодействие элементарной серы (S_8) с ускорителем. Это следует из установленного авторами факта равенства констант скоростей реакций присоединения серы к каучуку и изотопного обмена серы с тиурамом. Они считают, что в изотопном обмене с элементарной серой участвуют два атома серы в дисульфидном мостике ТМТД, что противоречит данным Крейга²⁸.

Схема процесса, предложенная авторами:



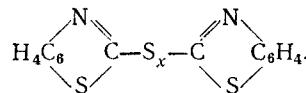
Бирадикал $\cdot\text{S}-\text{S}\cdot$ сшивает молекулы каучука. Затем по местам сшивания может присоединяться активированная молекула S_8 и образуются полисульфидные связи.

Шееле и Франк²⁹ считают, что при вулканизации серой с ТМТД в присутствии окиси цинка тоже образуется Zn ДТК.

Шееле и Бирган³⁰ установили, что в процессе вулканизации каучука серой в присутствии дитиодитиокарбамата цинка реакция протекает по нулевому порядку. Отклонения наблюдаются при увеличении молярных отношений S_8/Zn ДТК > 1 . Одновременно возрастает и доля про-реагировавшего Zn ДТК, однако количественные соотношения здесь весьма сложны. Если в смеси присутствует еще окись цинка, то превращение Zn ДТК происходит в незначительной степени. Авторы предполагают, что в этих случаях образуется промежуточное соединение, содержащее цепочечную серу, распад которого приводит к выделению активной серы, сшивающей молекулы каучука.

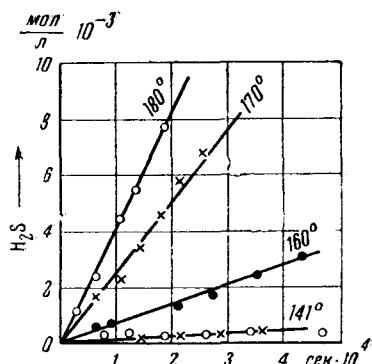
III. ВУЛКАНИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА (МБТ)

Взаимодействие серы с МБТ в температурных условиях вулканизации приводит к образованию сероводорода и полисульфида состава:

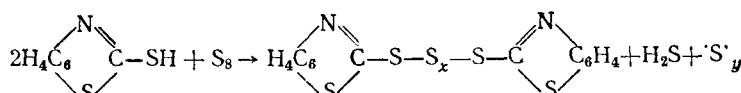


Кинетику процесса исследовали Догадкин и Туторский³¹. При нагревании смеси МБТ и серы в среде вазелинового масла происходит выделение H_2S с постоянной скоростью v (рис. 4), зависящей от объемной концентрации C серы и МБТ. Однако отношение v/C при повышении концентрации МБТ возрастает, а при повышении концентрации серы падает. Последнее явление может быть объяснено тем, что сера в реакционных условиях поглощает SH-радикалы, образуя соединения типа $\text{HS--C}_x\text{--SH}$. С увеличением концентрации серы возрастает количество удерживаемых SH-групп.

Рис. 4. Кинетика выделения сероводорода при нагревании серы и МБТ при различных температурах в среде вазелинового масла



При нагревании серы и МБТ в запаянных ампулах при 140° образование сероводорода не обнаружено, из чего следует, что равновесие реакции в соответствии с уравнением:

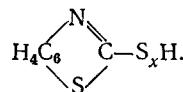


характеризуется ничтожной концентрацией H_2S и процесс с заметным выделением сероводорода наблюдается только при постоянном удалении последнего из сферы реакции.

Энергия активации образования H_2S в результате взаимодействия серы и МБТ составляет $\sim 33\ 500$ кал/моль, в то время, как энергия активации процесса вулканизации в присутствии МБТ равна $\sim 21\ 000$ кал/моль. Все эти данные находятся в явном противоречии с предложенной в свое время Фишером³² теорией, согласно которой основной реакцией вулканизации является образование сероводорода, который затем присоединяется к каучуку с образованием сульфидильных групп, окисляющихся в дисульфидные и полисульфидные мостики между молекулярными цепями каучука.

В процессе вулканизации наблюдается³³ параллельное присоединение серы и МБТ к каучуку (рис. 5). Реакции являются сопряженными: присоединение ускорителя к каучуку практически прекращается, как только израсходуется свободная сера; если в вулканизат ввести новую порцию серы (из раствора), то присоединение МБТ к каучуку возобновляется (кривая 3, ри. 5).

Кинетика присоединения серы следует уравнению первого порядка ³³⁻³⁵, кинетические константы находятся в линейной зависимости от концентрации ускорителя ^{33, 34, 36, 37}. Из рис. 5 видно, что грамм-моль присоединенного ускорителя активирует приблизительно 4 грамм-атома серы. Из вулканизуемой смеси в качестве промежуточного соединения выделен полисульфид состава:



Спектр соединения показывает адсорбционный максимум в области $330 \text{ } m\mu$, характерный для линейных полисульфидов. Содержание серы в этом соединении изменяется в зависимости от времени вулканизации, проходя через максимум, что установлено аналитически и по изотопному обмену с радиоактивной серой. При максимальном содержании серы в промежуточном соединении $x > 3$.

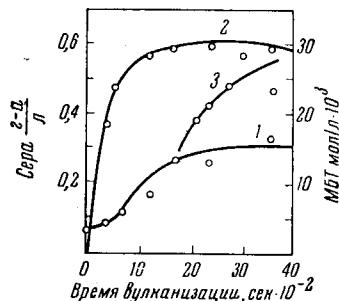
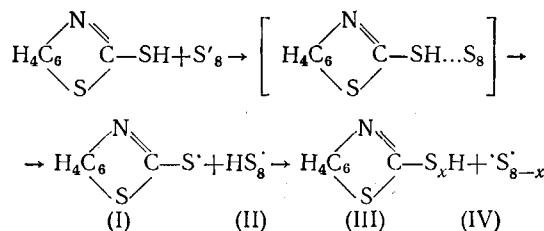


Рис. 5. Кинетика присоединения серы (1) и МБТ (2) при вулканизации бутадиенового каучука при 143°. Присоединение МБТ после введения в вулканизат серы набуханием (3).

Приведенные экспериментальные данные позволяют предложить следующую схему главного направления реакции³³:



Бензотиазилсульфидный (I) и персульфидрильный (II) радикалы стабилизируются сопряжением. Их взаимодействие приводит к образованию бензотиазилгидрополисульфида (III) и бирадикала (IV) с переменным содержанием атомов серы.

Персульфидрильный радикал HS^{\cdot} может содержать переменное количество атомов серы. В ряде исследований¹ главная роль в вулканизационном процессе приписывается HS^{\cdot} радикалу. Если бы это представление было правильным, то $\text{S}-\text{S}$ связи в вулканизате не содержали бы более двух атомов серы. Между тем, экспериментальные данные показывают, что вулканизаты, полученные с МБТ и дифенилгуанидом имеют связи с существенно большим числом атомов серы. В частности, это подтверждается данными по изотопному обмену вулканизатов с элементарной радиоактивной серой. Общее количество серы, способной к изотопному обмену, изменяется со временем вулканизации, проходя через максимум (рис. 6). В то же время обменоспособность, рассчитанная на единицу связанной серы, монотонно падает. Это значит, что на первых стадиях вулканизации образуются полисульфидные связи.

которые перегруппировываются в связи с меньшим содержанием серы. Таким образом, в процессе вулканизации в присутствии МБТ большее значение следует приписывать радикалам (II) и (IV).

Цуруги и Фукуда³⁸ исследовали взаимодействие МБТ и его цинковой соли с дифенилметаном, который они рассматривают в качестве модели каучука. Согласно данным этих авторов, ускоряющей активностью в системах МБТ+сера+соль цинка обладает образующаяся цинковая соль МБТ. Последняя реагирует с серой с образованием сульфида

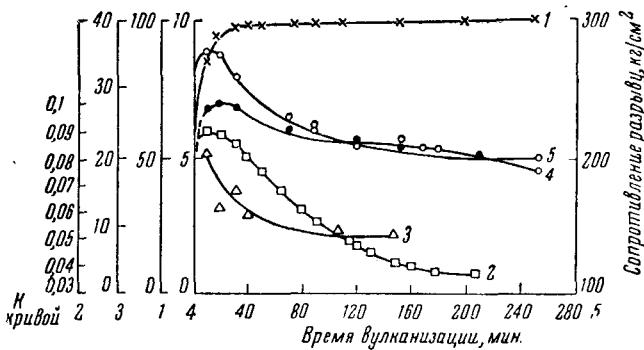


Рис. 6. Изменение физико-химических свойств при вулканизации натурального каучука: 1 — связанные сера ($S_{\text{своб.}}/S_{\text{общ.}} \cdot 100, \%$); 2 — обменноспособная сера (обменноспособная $S/\text{каучук}, \text{г-моль/1}$); 3 — обменноспособность ($I_0 - I_1/I_0 - I_1 \cdot S_{\text{свобод.}} + S_{\text{связ.}}/S_{\text{общ.}} \cdot 100\%$); 4 — число поперечных связей $N_c \cdot 10^{19}, \text{моль}^{-1}$; 5 — прочность

цинка, сульфидных бирадикалов и радикалов МБТ. Схема взаимодействия этих радикалов с дифенилметаном аналогична разобранной выше схеме, предложенной Догадкиным и сотрудниками³.

IV. ВУЛКАНИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФЕНАМИДОВ

В последнее время широкое применение получили сульфенамидные ускорители, содержащие группировку $-\text{C}-\text{S}-\text{N}=$, в частности, N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамид (вулкацит AZ, ДЭБСА), N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид (вулкацит CZ, ЦБСА) и др. Основной особенностью этих ускорителей является наличие отчетливо выраженного начального (индукционного) периода замедленной скорости на кинетической кривой присоединений серы и изменения модуля³⁹. Эта особенность обеспечивает технические преимущества сульфенамидных ускорителей в отношении преждевременной вулканизации (скорчинга) и лучшей формуемости, а, следовательно, большей прочности связи в многослойных изделиях, особенно из синтетических каучуков⁴⁰. Кинетика вулканизации и механизмы действия сульфенамидных ускорителей исследованы в работах Догадкина с сотрудниками^{39, 41, 42}.

При вулканизации натрий-бутадинового каучука скорость присоединения серы в начальном периоде приблизительно такая же, как и при вулканизации без ускорителя (рис. 7). Энергия активации составляет $\sim 30 \text{ ккал/моль}$, что совпадает с энергией активации процесса вулканизации без серы и соответствует энергии раскрытия восьмичленного кольца серы⁴³. Энергия активации в основном периоде присоединения серы равна 14 ккал/моль , что свидетельствует о том, что ускоритель, или, вернее, продукты его распада принимают активное участие в реак-

ции присоединения серы к каучуку в этом периоде. Скорость присоединения серы в основном зависит от начальной концентрации серы и ускорителя. В последнем случае эта зависимость линейна.

Образование пространственной структуры в смесях с ДЭБСА также характеризуется продолжительным индукционным периодом. Единая пространственная сетка с концентрацией поперечных связей порядка

$0,1-0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г каучука образуется через 15—30 мин., когда количество присоединенной серы составляет $\sim 40\%$ от введенной.

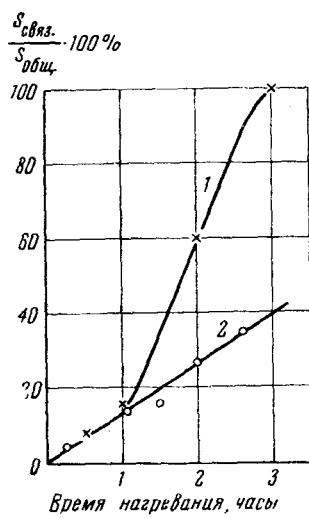


Рис. 7. Кинетика присоединения серы в смесях с ДЭБСА (1) и без ускорителя (2)

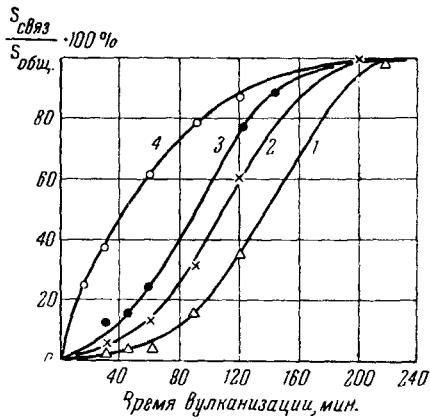
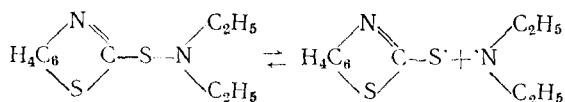


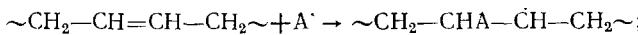
Рис. 8. Влияние кислорода на кинетику присоединения серы в смесях с ДЭБСА: 1 — 0,02 об.-%; 2 — 4,7 об.-%; 3 — 21 об.-%; 4 — 100 об.-% O_2

На характер кинетических кривых существенное влияние оказывает наличие в вулканизуемой системе кислорода и кислородсодержащих соединений. Наибольший индукционный период наблюдается при вулканизации в условиях исключения кислорода (рис. 8). При вулканизации в среде чистого кислорода индукционный период отсутствует и кинетическая кривая присоединения серы из S-образной трансформируется в выпуклую к оси присоединения серы. Ускорение реакции присоединения серы к каучуку молекулярным кислородом может быть объяснено тем, что при окислении каучука образуются полимерные радикалы, которые способны реагировать с серой. Кроме того, перекисные соединения, образующиеся при окислении каучука, по-видимому, образуют с сульфенамидами окислительно-восстановительную систему^{44, 45}, в результате чего происходит более интенсивное образование радикалов ускорителя. Действительно, гидроперекись кумола повышает скорость присоединения серы в присутствии ДЭБСА.

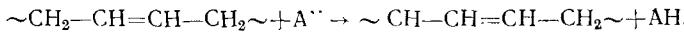
Сульфенамидные ускорители при нагревании с каучуком (без серы) вызывают эффект структурирования — вулканизацию. При этом происходит присоединение элементов ускорителя к каучуку и образование в случае ДЭБСА 2-меркаптобензотиазола и диэтиламина (рис. 9). Количество поперечных связей, возникающих в каучуке в этом процессе, пропорционально количеству прореагировавшего ДЭБСА. Описанные факты позволяют представить механизм распада ДЭБСА по схеме:



Образующиеся при распаде ускорителя радикалы (A') вызывают структурирование каучука, взаимодействуя с ним в двух направлениях: а) присоединение к месту двойной связи:



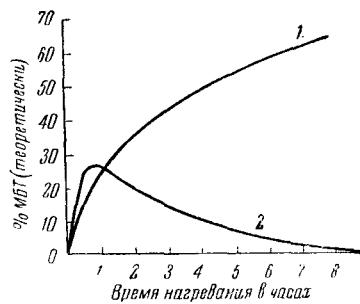
б) акцептирование водорода α -метиленовой группы (или третичного атома структуры 1—2)



где AH — меркаптобензотиазол или диэтиламин.

Возникающие полимерные радикалы взаимодействуют между собой или с двойными связями других молекул каучука, образуя поперечные $-\text{C}-\text{C}-$ связи пространственной структуры вулканизата.

Рис. 9. Присоединение меркаптобензотиазильного радикала к каучуку (по связанной сере): 1 — изменение содержания свободного МБТ; 2 — в системе каучук + 6 вес.% ДЭБСА

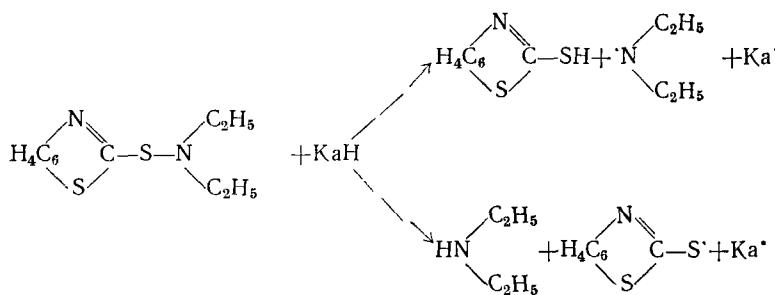


В присутствии серы и активаторов превращения ДЭБСА имеют тот же характер, как и в случае бинарной смеси каучук — ускоритель.

На основании полученных экспериментальных данных можно представить следующий механизм действия ДЭБСА как ускорителя вулканизации. При температуре вулканизации происходит, как указано выше, диссоциация ускорителя на бензотиазильный и диэтиламинный радикалы. Взаимодействуя с каучуком они акцептируют водород из молекулярных цепей, образуя меркаптобензотиазол и диэтиламин. МБТ вступает во взаимодействие с серой по механизму, изложенному в разделе III. Кривая, характеризующая накопление в смеси МБТ, имеет максимум, соответствующий максимальной скорости присоединения серы к каучуку. Уменьшение содержания свободного МБТ, наблюдаемого за максимумом, объясняется присоединением его к каучуку, которое происходит до тех пор, пока в смеси содержится свободная сера³³. Аналогичное действие в качестве ускорителя следует допустить и для диэтиламина. Однако участие диэтиламина в вулканизационных актах проявляется в меньшей (по сравнению с меркаптаном) степени, благодаря чему происходит постепенное накопление этого соединения в вулканизуемой смеси.

С изложенной точки зрения можно объяснить S-образный вид кривой кинетики вулканизации, характерный для сульфенамидных ускорителей. Как указано выше, скорость и энергия активации присоединения серы в начальном периоде соответствует этим величинам для реакции в отсутствие ускорителя. На основании этого можно сделать вывод, что молекулярная форма N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида не активирует серу. Активирующее действие проявляется со стороны бензотиазильных и диэтиламинных радикалов, образующихся при диссоциации сульфенамида и, в особенности, со стороны меркаптобензотиазола и диэтиламина, возникающих в результате реакции ДЭБСА

с каучуком. В соответствии с принимаемой схемой:



каждый акт взаимодействия молекулы ДЭБСА с каучуком приводит к образованию молекулы активного ускорителя (меркаптан и амин) и двух свободных радикалов, могущих реагировать с серой. Другими словами, каждая прореагировавшая молекула ДЭБСА заменяется *тремя* активными, реагирующими с серой, группировками. Подобный вид реакции и обеспечивает самоускорение процесса — переход от индукционного периода к главному.

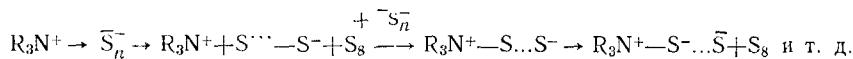
Повышение скорости реакции присоединения серы в главном периоде связано и со следующей особенностью процесса. Как уже указывалось, во время вулканизации значительная часть молекул ДЭБСА заменяется удвоенным количеством новых ускорителей — меркаптобензотиазола и диэтиламина. Действие этих двух ускорителей не аддитивно: их смесь ускоряет присоединение серы к каучуку в большей степени, чем каждый из этих ускорителей, взятый в той же молярной концентрации в отдельности. Причины повышенной активности смесей двух ускорителей обсуждаются в разделе VI этого обзора.

Особый вид кинетики присоединения серы в смесях с сульфенамидными ускорителями находит отражение в динамике образования попечерных связей и изменения пластоэластических свойств смеси. В отличие от других ускорителей вулканизации (МБТ, тиурам и др.) ДЭБСА обеспечивает длительное нахождение вулканизуемой смеси в вязко-текучем состоянии, причем, несмотря на присоединение серы, на начальной стадии пластичность смеси возрастает. Это указывает на то, что ДЭБСА способствует термическому и термоокислительному распаду молекулярных цепей каучука. Есть основания предполагать, что этот распад происходит по механизму, установленному Пайк и Уотсоном⁴⁶ для свободных радикалов.

V. ВУЛКАНИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Органические основания — один из немногих ускорителей вулканизаций, молекулы которых не содержат серы. Механизм действия этих соединений изучен наименее подробно.

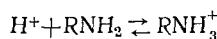
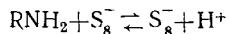
Кребс⁴⁷ считает, что амины, взаимодействуя с серой, переводят ее в активную растворимую в каучуке форму. Реакция имеет целевой ионный характер:



Кинетическое исследование процесса вулканизации в присутствии органических оснований изложено в работах Шееле и сотрудников⁴⁸. В присутствии дифенилгуанидина (ДФГ), по данным этих авторов, реакция каучука с серой, так же как и в отсутствие ускорителей, выражается дробным порядком (0,75—0,8) по отношению к убыли количе-

ства свободной серы в интервале температур 100—140°. Энергия активации процесса составляет 29,8 ккал/моль. Вначале наблюдается резкое уменьшение концентрации ДФГ, доходящее до 55% от исходного. Затем она перестает меняться, а количество свободной серы еще уменьшается. Константа скорости последней реакции линейно возрастает с увеличением количества ДФГ в исходной смеси до ~2,5%, после чего константа практически не меняется. Отмечается, что на порядок реакции исходные концентрации серы и ДФГ не влияют.

Основываясь на упомянутой работе Кребса, авторы предлагают ионный механизм вулканизующего действия аминов:



При повышенной температуре образуется отрицательный ион $\text{RNH}-\text{S}_x^-$, который выделяет серу по схеме:

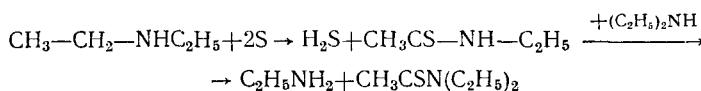


где Ка — каучук.

Таким образом, основание является катализатором, и дает промежуточное соединение с серой. Исследуя различные амины в качестве ускорителей, авторы установили, что константа скорости реакции каучука с серой возрастает с увеличением константы диссоциации амина, а третичные амины не ускоряют вулканизацию. Среди исследованных аминов (диэтил- и диметиланилин, моноэтил- и монометиланилин, *α*-нафтиламин, *m*-, *p*-, *o*-толуидин, анилин, бензиламин) ДФГ выпадает из указанной зависимости.

Монофениламин увеличивает выход сероводорода в реакции серы с дифенилметаном⁴⁹.

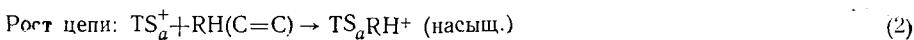
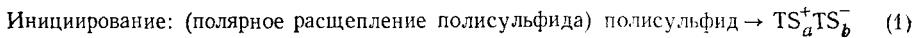
Мур и другие⁵⁰, изучая реакции серы с низкомолекулярными олефинами в присутствии диэтиламина, показали, что диэтиламин реагирует с серой с образованием сероводорода и продуктов замещения водорода серой:

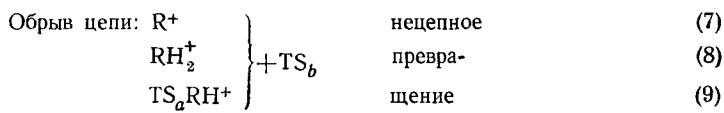
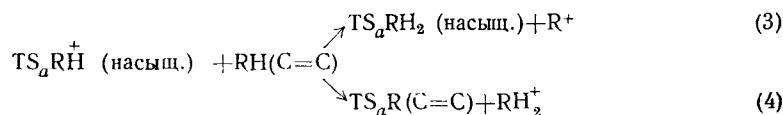


При этом могут образоваться соли четвертичных аммониевых оснований $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\overset{+}{\text{NH}_2}/\overset{-}{\text{SH}}$, которые реагируют с двойными связями. Реакция, по данным авторов, протекает по полярному механизму, который рассматривается подробнее ниже.

В процессе вулканизации аминный ускоритель разлагается^{48, 51, 52}.

Основным при вулканизации в присутствии ДФГ, по-видимому, является взаимодействие продуктов распада ускорителя с серой, приводящее к образованию полисульфидных соединений. Роль подобных полисульфидов и их дальнейший гетеролитический распад описаны Бейтменом и сотрудниками^{53—55}, предложившими объяснение реакций вулканизации по ионному механизму. Авторы показали, что продуктами взаимодействия олефинов с серой при 110—140° являются линейные полисульфиды и циклические сульфиды. Рассмотрев кинетические закономерности процесса, авторы предложили следующую схему реакций:





Здесь: $\text{RH}(\text{C}=\text{C})$ — моноолефин; термин «(насыщ.)» означает отсутствие связи $\text{C}=\text{C}$; H — водород α -метиленовой группы; $\text{T}=\text{R}$ или RH_2 , a и $b \geq 1$.

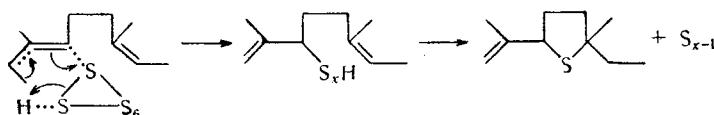
Механизм образования исходного полисульфида не разъясняется. Основное в данной схеме — гетеролитическое расщепление связи $\text{S}-\text{S}$, которое авторы считают наиболее вероятным в условиях вулканизации.

Электронно-донорная активность двойной связи в олефинах (взаимодействие непредельных соединений с ионами металлов), по мнению авторов, будет облегчать поляризацию связи $\text{S}-\text{S}$ в молекуле S_8 и полисульфида.

Большое число продуктов, образующихся при взаимодействии серы с олефинами, объясняется различными возможными направлениями реакций возникающего таким образом катиона: комбинация с ассоциированным анионом или молекулой серы, обмен с протоном или гидрид-ионом молекулы олефина.

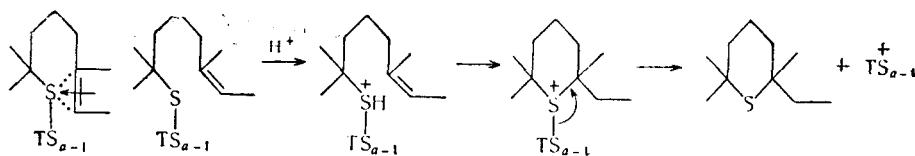
Авторы подробно излагают схемы взаимодействия серы с некоторыми низкомолекулярными непредельными соединениями: октеном-1, ди- и триалкилэтиленами, 2,6-диметилокта-2,6-диеном, которые объясняют образование сложных полисульфидов, в том числе, циклических структур⁵³.

Циклические моносульфины, образующиеся при взаимодействии серы с 1,5-диенами, являются вторичными продуктами. Они возникают из образующихся вначале полисульфидов, которые вступают в реакции переноса протона и дают тиокарбониевые ионы, что вызывает внутримолекулярный гетеролиз присоединенных полисульфидных связей. Таким образом, циклические сульфины не могут образоваться независимо от полисульфидов. Реакции идут по схеме:



Протонирование двойной связи, непосредственно примыкающей к присоединенной сере, при помощи R^+ или TS_a^+RH приводит скорее к возникновению циклического сульфида, чем поперечной связи. При этом карбониевый ион переходит в полисульфо-ион без связывания серы, что объясняет меньшую скорость взаимодействия с серой 1,5-диенов по сравнению с моноолефинами. Это было экспериментально установлено Россом⁵⁴. В полиолефинах происходит беспорядочное

протонирование, ведущее к образованию циклических сульфидов по схеме:



Роль аниона TS_{b-1} , образующегося при диссоциации полисульфида, по мнению авторов, сводится главным образом к обрыву цепного процесса за счет взаимодействия его с карбониевым или полисульфо-ионами с образованием полисульфидов.

По мнению авторов, схема реакции, предложенная для модели натурального каучука (2,6-диметиолоктадиена-2,6), может быть приложена и к реакциям в каучуке⁵⁶.

VI. ДЕЙСТВИЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

В технологической практике широко применяются двойные системы ускорителей, обеспечивающие более эффективную вулканизацию по сравнению с их раздельным применением. В более ранних работах^{57, 58} повышенная активность двойных систем объясняется образованием или эвтектических смесей, или солеобразных соединений, обладающих лучшей растворимостью в каучуке и большей химической активностью. Такое объяснение представлялось недостаточным, и вопрос получил новое освещение в исследованиях Догадкина с сотрудниками^{59, 60}.

Рассмотрение экспериментальных данных по кинетике вулканизации в присутствии различных сочетаний наиболее распространенных ускорителей позволяет разделить двойные системы на три группы: 1) системы с взаимной активацией ускорителей; 2) системы с активацией одного ускорителя; вулканизационная активность таких систем не превосходит активности входящего в систему наиболее сильного ускорителя, в случае отдельного его применения в эквимолярной концентрации; 3) системы с аддитивным действием ускорителей.

К первой группе относятся системы, состоящие из дисульфидов и меркаптанов с органическими основаниями, а также из дисульфидов и сульфенамидов; ко второй — сочетания сульфенамидов с органическими основаниями; к третьей — сочетания сульфенамидов и дисульфидов с моносульфидами, а также ускорителей, принадлежащих к одному классу химических соединений.

Примечательно то, что кинетика вулканизации в присутствии активных систем 1-й и 2-й групп обладает начальным периодом замедленной вулканизации, в котором скорость процесса (рис. 10) оказывается меньше скорости, характерной для аддитивного действия ускорителей. Другими словами, в начальной стадии при некотором соотношении ускорителей наблюдается их взаимное

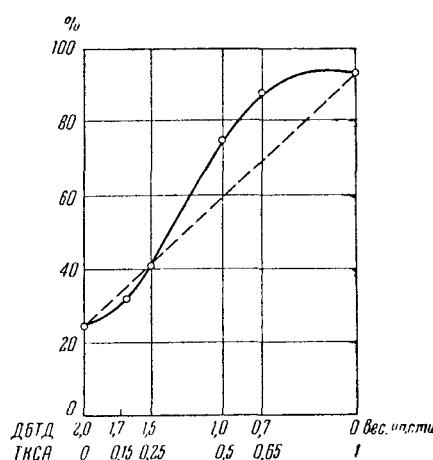


Рис. 10. Изменение количества пропрерагированной серы при вулканизации в присутствии системы ДБТД + диметилтиокарбамилсульфенамидеметиламид (ТКСА) после 5 мин. вулканизации

ингибирование и лишь в последующих стадиях происходит резкое повышение активности системы. Это наблюдение позволяет заключить, что в начальной стадии нагревания вулканизуемой смеси ускорители взаимодействуют друг с другом, образуя менее активный в отношении каучука и серы комплекс, который в последующем распадается с образованием свободных радикалов, инициирующих реакции каучука с серой и реакции структурирования (полимеризации) молекулярных цепей каучука. Активный комплекс образуется при молярном отношении ускорителей.

Химическое взаимодействие ускорителей активных систем 1-й и 2-й группы обнаруживается при нагревании их в кислоле и кислольном растворе каучука. При нагревании в кислоле смеси из ДБТД и ДФГ происходит заметное образование МБТ. В этом случае донором водорода для восстановления дисульфида является дифенилгидидин. При нагревании ДБТД с ускорителями класса сульфенамидов, например с N-циклогексил-2-бензоизиазилсульфенамидом, образование меркаптана наблюдается только тогда, когда раствор содержит каучук, поскольку бензоизиазильные радикалы, образующиеся при распаде промежуточного комплекса, не в состоянии присоединить водород из молекул растворителя, и донором водорода являются α -метиленовые группы каучука.

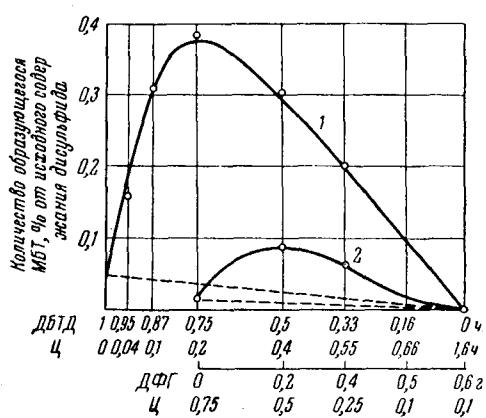


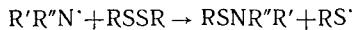
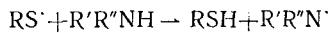
Рис. 11. Образование МБТ при взаимодействии N-циклогексил-2-бензоизиазилсульфенамида (Ц) с ДБТД (1) и ДФГ (2) при нагревании в растворе каучука 90 мин. при 150°

двух ускорителей, во много раз превосходит количество меркаптана, образующегося при раздельном действии тех же ускорителей (рис. 11, пунктирные прямые показывают образование меркаптана при аддитивном действии ускорителей). Этот факт служит убедительным доказательством взаимодействия ускорителей и образования промежуточного комплекса, распадающегося с образованием свободных радикалов по схеме:



т. е. распад дисульфида, подобно перекиси⁶¹, активируется амином.

Дальнейшее развитие процесса в системе одних ускорителей может включать стадии:



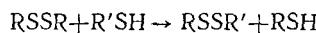
Эти стадии объясняют образование двух новых весьма активных ускорителей — МБТ (RSH) и сульфенамида (RSNR''R') и могут также рассматриваться в качестве причины повышения вулканизационной активности исходной бинарной смеси ускорителей.

VII. СТРОЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Связь между химическим строением и вулканизационной активностью ускорителей рассматривалась многократно⁶². Были сделаны попытки установить зависимость активности ускорителей от физических

характеристик, в частности, от величины дипольного момента. В последние годы внимание исследователей привлекает возможность оценки активности серусодержащих ускорителей по их способности к изотопному обмену с радиоактивной серой. Блох с сотрудниками⁶³⁻⁶⁵ на примере производных 2-меркаптобензотиазола показал, что интенсивность изотопного обмена в температурных условиях вулканизации изменяется параллельно скорости вулканизации в присутствии ускорителей. Обмену с элементарной серой подвергается сера тиольной группы МБГ, и замещение ее на метильную группу приводит к потере вулканизационной активности и способности к изотопному обмену. Однако более поздние исследования показали, что установленная зависимость не всегда соблюдается: так, цинковая соль меркаптобензотиазола и дитиокарбаминовой кислоты, будучи активным ускорителем, с трудом обменивается с S³⁵. В большинстве случаев изотопный обмен протекает с меньшей скоростью, чем присоединение серы к каучуку в присутствии равных количеств ускорителей⁶⁶. Это понятно, если учесть, что в реакциях вулканизации, как показывают приведенные выше экспериментальные данные, существенную роль играет взаимодействие ускорителя с каучуком.

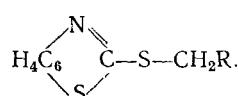
Для оценки активности дисульфидных и сульфенамидных ускорителей несомненный интерес представляет реакция обмена этих ускорителей с соединениями, содержащими аналогичные группировки с меченными атомами. В работе Гурьяновой⁶⁷ было показано, что обмен между дисульфидами и меркаптанами идет по радикальному механизму по схеме:



Интенсивность обмена определяется энергией S—S связи, которая, в свою очередь, зависит от типа радикалов R и R'. Этот метод был применен для оценки вулканизационной активности сульфенамидных ускорителей различного строения⁶⁸. Обмен осуществлялся с меченным в дисульфидном мостике ДБТД. Экспериментальные данные показали, что между интенсивностью обмена и активностью ускорителя наблюдается хорошая корреляция.

В ряду сульфенамидных производных меркаптобензотиазола незамещенный бензотиазилсульфенамид обладает меньшей активностью. Замещение водорода в аминной группе на алкильные радикалы повышает активность ускорителя. Введение двух фенильных групп приводит практически к полной потере вулканизационной активности ускорителя. Замещение фенильной группой одного водорода приводит к получению ускорителя, близкого по активности к ДЭБСА. N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид обладает из исследованного ряда наибольшей активностью.

В разделе IV было указано, что характерной особенностью сульфенамидных ускорителей является наличие индукционного периода как в реакции присоединения серы, так и в изменении пластичности. Этот индукционный период не наблюдается в классе производных метил-2-тиобензотиазола. Соединения этого класса по величине дипольного момента делятся на две группы (табл. 1). Одни из них имеют дипольные моменты, равные 2,38—2,87 D, что указывает на присоединение метильной группы к тиольной сере:

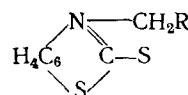


Они обладают малой вулканизационной активностью. Другие соединения обладают дипольным моментом, равным 4,3—4,7 D, что соответ-

ТАБЛИЦА 1
Дипольные моменты производных МБТ

Предполагаемая формула	Молек. поляризация	Молек. рефракция	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{-18} D$	Формула, установленная из измерения дипольных моментов
	246,0	75,6	2,87	Та же
	288,5	101,4	3,01	Та же
	190,8	74,1	2,38	Та же
	202,9	89,1	2,45	Та же
	130,3	68,3	1,73	Та же
	87,5	51,1	1,30	Та же
	463,9	64,3	4,39	
	470,8	73,5	4,38	
	533,4	73,0	4,72	
	486,4	52,6	4,58	
	169	57,3	2,33	Та же
	461,9	54,8	4,44	Та же

ствует присоединению метильной группы к азоту:



Эти соединения обладают высокой вулканизационной активностью, что, по-видимому, может быть объяснено тем, что энергия связи $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$ меньше, чем энергия связи $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{R}$.

VIII. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАУЧУКА НА ЕГО ВУЛКАНИЗАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

Способность каучука вулканизоваться серой определяется прежде всего наличием в его молекулярных цепях двойных связей. Кинетика взаимодействия с серой зависит от количества двойных связей и характера заместителей. В исследованиях Догадкина с сотрудниками⁶⁹ на примере бутадиеновых полимеров показано также влияние расположения двойных связей. При проведении вулканизации растворов каучуков, содержащих различное соотношение структур 1—4 и 1—2 выяснилось, что сера присоединяется к двойным связям главных цепей быстрее, чем к двойным связям боковых винильных групп (рис. 12). Энергия активации процесса присоединения серы к главным цепям в присутствии ускорителя А-100 составляет 14 ккал/моль, а к боковым винильным группам — 19 ккал/моль. Различная активность по отношению к сере двойных связей структур 1—4 и 1—2 была установлена из наблюдения за изменением полос поглощения на частоте 965 см^{-1} (для структуры 1—4) и на частоте 909 см^{-1} (для структуры 1—2) при вулканизации.

При проведении вулканизации в прессе различие в скоростях присоединения серы к каучукам различной структуры сглаживается. Это, по-видимому, объясняется резким повышением объемной концентрации двойных связей и вследствие этого повышения абсолютных скоростей реакции по сравнению с вулканизацией в растворе.

По спектроскопическим данным в начальный момент вулканизации уменьшения двойных связей не наблюдается. Это значит, что на этой стадии вулканизации превалируют реакции с участком α -метиленовых групп структуры 4—1. Механизм реакций, протекающих с участием α -метиленовых групп различен; среди них, по-видимому, преобладают реакции отщепления водорода радикалами ускорителя (см. разделы II и III настоящего обзора). В главном периоде вулканизации падение непредельности находится в линейной зависимости от количества присоединившейся серы. При этом оказывается, что потеря непредельности (в отличие от случаев, описанных в литературе для натурального каучука) в 4—6 раз превосходит рассчитанное из условия присоединения одного атома серы на каждую двойную связь. Это повышение может быть объяснено или наличием полимеризационных процессов соединения молекулярных цепей по месту двойных связей, или образованием внутримолекулярных колец.

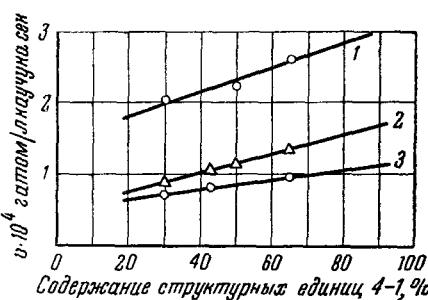


Рис. 12. Зависимость скорости присоединения серы от структуры каучуков: 1 — 155°; 2 — 142°; 3 — 135°

Степень поперечного сшивания $\frac{\Delta E_{\infty}}{\Delta S}$ является линейной функцией количества двойных связей структуры 1—4.

При вулканизации бутадиеновых каучуков тиурамом без серы с увеличением в них содержания структуры 1—4 тоже увеличивается степень поперечного сшивания, а количество присоединенной серы ТМТД при этом уменьшается. По-видимому, большее связывание ТМТД каучуками с большим содержанием структуры 1—2 объясняется присоединением радикалов ТМТД к боковым винильным группам, происходящее без образования поперечных связей. Последние возникают, как указано выше, при реакции ТМТД с двойными связями или α -метиленовыми группами структуры 1—4¹⁴.

IX. РОЛЬ АКТИВАТОРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ

В присутствии активаторов получаются вулканизаты лучшего качества. Некоторые исследователи^{70, 71} предполагают, что окислы металлов, применяемые в качестве активаторов, образуют с ускорителями солеобразные соединения, лучшие растворимые в каучуке и поэтому более активные. Взаимодействуя с серой они образуют неустойчивые соединения, выделяющие серу в активной форме³⁸. Исследованиями Догадкина и сотрудников^{72, 73} показано, что выбор активатора существенно зависит от типа каучука, ускорителя и наполнителя.

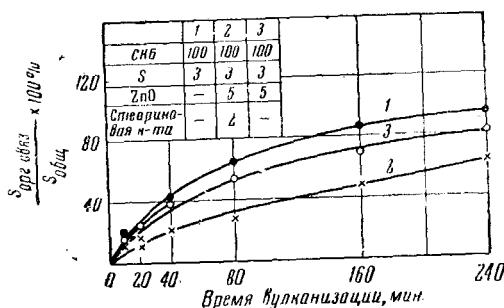


Рис. 13. Кинетика присоединения серы в смесях из бутадиенового каучука (СКБ) без ускорителя. Составы смесей — в вес. ч.

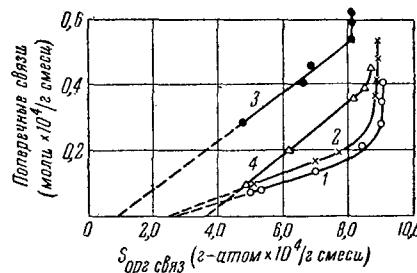
протекает по уравнению I порядка, а в ее отсутствие — по дробному⁴⁸. Скорость присоединения серы в смесях без ускорителя и с МБТ в присутствии окиси цинка и стеариновой кислоты или не изменяется или несколько замедляется по сравнению со смесями без активаторов (рис. 13). Активаторы существенно увеличивают количество поперечных связей в вулканизате^{74, 75}.

Часть серы при вулканизации в присутствии окиси цинка связывается в виде сульфида цинка. Образование его в большей степени происходит в смесях без ускорителя, чем в смесях с ускорителями (МБТ, ДФГ). Экспериментально показано, что сульфид цинка может образоваться в результате различных реакций, идущих в условиях серной вулканизации — окиси или стеарата цинка с сероводородом; цинковой соли ускорителя (МБТ) с серой и сероводородом; полисульфидов с окисью, стеаратом или меркаптидом цинка. Последнее указывает на возможность образования сульфида цинка при взаимодействии окиси цинка с полисульфидными связями вулканизата. Это было подтверждено фактом увеличения содержания сульфида цинка при нагревании экстрагированного ацетоном вулканизата. То же самое наблюдается при длительном нагревании вулканизата, в котором сера уже полностью связана с каучуком. Эта реакция объясняет резкое повышение отношения $ZnS/S_{\text{связ.}}$, которое наблюдается в конечной стадии процесса вулканизации за оптимумом. Указанные реакции являются конкурирующими по отношению к основной реакции присоединения серы к каучуку. Поэтому протекание их следует рассматривать

как одну из причин замедляющего действия окиси цинка на реакцию присоединения серы к каучуку. Интересно, что окись цинка замедляет и снижает степень обмена радиоактивной серы S^{35} с МБТ, а стеариновая кислота активирует его, т. е. наблюдается аналогия с влиянием окиси цинка и стеариновой кислоты на процесс присоединения серы к каучуку в присутствии МБТ как ускорителя.

Рис. 14. Зависимость числа поперечных связей от количества присоединенной к каучуку серы при вулканизации смесей состава (вес. ч.)

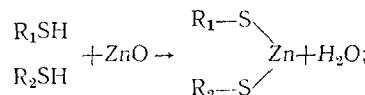
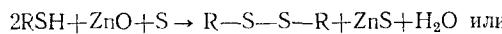
	1	2	3	4
СКВ	100	100	100	100
Сера	3	3	3	3
ZnO	—	—	5	5
Стеариновая кислота	—	2	2	—
МБТ	1	1	1	—



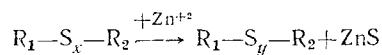
Одна окись цинка не ускоряет процесса образования поперечных связей при вулканизации смесей с МБТ. Резкое увеличение скорости поперечного сшивания наблюдается при совместном действии окиси цинка и стеариновой кислоты⁷⁶.

Между количеством поперечных связей и количеством присоединяющейся к каучуку серы (органически связанные сера, т. е. количество серы в экстрагированных вулканизатах за вычетом серы в виде ZnS), наблюдается линейная зависимость (рис. 14) до момента, непосредственно следующего за оптимумом вулканизации. Тангенс угла наклона прямых рис. 14 определяет «степень мостичности». Из сопоставления углов наклона видно, что стеариновая кислота ускоряет реакцию присоединения серы, не увеличивая той ее доли, которая входит в состав поперечных связей. «Степень мостичности» резко повышается при введении в смесь окиси цинка. Таким образом, выявляется основная роль окиси цинка как активатора вулканизации, состоящая в том, что в присутствии окиси цинка возрастает доля серы, идущей на образование поперечных связей в вулканизате.

Данные Догадкина и Бениски⁷⁴ указывают на следующие возможности участия окиси цинка в реакциях образования поперечных связей в вулканизате: 1) реакции окиси или солей цинка с тиольными полисульфидными соединениями, которые, с одной стороны, приводят к образованию сульфида цинка, с другой,— серных бирадикалов, соединяющих молекулы каучука; 2) окисление тиольных групп с образованием поперечных связей по схеме:

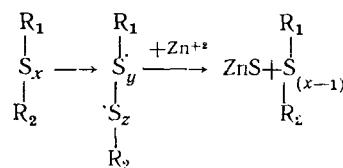


3) реакции окиси или солей цинка с полисульфидными связями вулканизационной структуры по схеме:



При этом увеличение числа поперечных связей будет наблюдаться только в том случае, когда часть полисульфидной серы выделяется в виде нового бирадикала $\cdot S_2$, способного реагировать с молекулами кау-

чука с образованием новой поперечной связи. Число связей останется без изменения, если рекомбинация радикалов произойдет в прежнем месте:

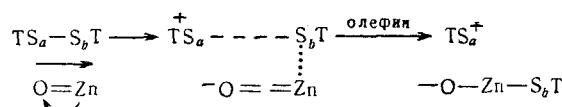


Увеличение количества поперечных связей и уменьшение степени их сульфидности в присутствии окиси цинка показано фактом уменьшения степени изотопного обмена экстрагированного вулканизата (полученного с радиоактивной серой) с элементарной нерадиоактивной серой после оптимума вулканизации, а также по сравнению с вулканизатом, полученным без окиси цинка. Об этом же свидетельствует и меньшая константа скорости релаксации напряжения, т. е. большая термическая устойчивость вулканизационных структур, образующихся в присутствии окиси цинка (см. ниже).

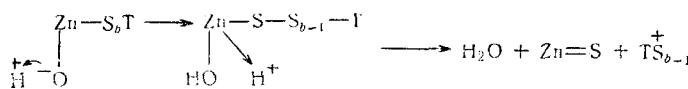
Максимум на кривой изменения количества полисульфидно связанной серы по времени вулканизации наблюдали также Лоренц и Эхте⁷⁶

ной серы по времени вулканизации наблюдали также Лоренц и Эхте⁷³. Байтмен и сотрудники⁵³ исследовали роль окиси цинка при реакциях серы с модельными соединениями. В присутствии окиси цинка скорость присоединения серы к 1,5-диену возрастает, причем образуется относительно большее количество циклических сульфидов и уменьшается степень сульфидности связей⁷⁴. В присутствии стеариновой кислоты скорость этой реакции уменьшается и образуются, в равной мере, циклические и поперечно сшитые, содержащие серу, продукты. Последующее добавление МБТ повышает скорость реакции и уменьшает количество циклических сульфидов.

Авторы придают большое значение каталитической роли окиси цинка в исследованных реакциях. Ускорение реакции присоединения серы в присутствии окиси цинка объясняется поляризацией полисульфида⁵³ на поверхности ZnO:



Образующийся комплекс легче диссоциирует с выделением иона TS_b^- или присоединяет протон с образованием воды, сульфида цинка и другого полисульфо-иона:

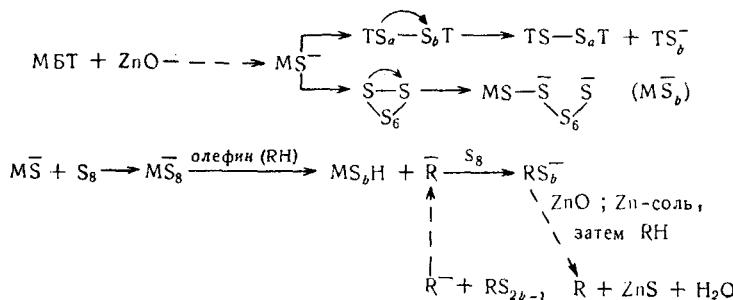


Отсутствие ускоряющего действия окиси цинка на процессе присоединения серы в среде каучука⁷⁴ авторы объясняют более слабой адсорбцией и десорбцией протона вследствие высокой вязкости среды и отравления поверхности окиси цинка неуглеводородными компонентами каучука. Увеличение числа поперечных связей и уменьшение количества циклических структур в присутствии окиси цинка и стеариновой кислоты объясняется тем, что стеарат цинка, образующийся в этих условиях, связывает протон, который, присоединившись к двойной свя-

зи, привел бы к образованию циклов. Таким образом, действие цинковой соли не сводится к отрыву атомов серы от первоначально образующихся сульфидов.

В системе 1,5-диен + сера + окись цинка + стеариновая кислота + МБТ скорость присоединения серы увеличивается, а количество серы, связанной в виде циклических сульфидов, заметно падает по сравнению с системой диен — сера. Фактическим ускорителем, по мнению авторов, является цинковая соль МБТ.

Бензотиазилсульфоанион, как считают Бейтмен и сотрудники, облегчает гетеролиз связи $-\text{S}-\text{S}-$:



Взаимодействие MS^- или R^- с серой является определяющей стадией всего процесса и обуславливает I порядок реакции связывания серы^{31, 33-37}.

Авторы считают, что роль цинковых солей сводится к стимулированию активности дополнительных нуклеофильных центров. В свою очередь, электрофильная реакционная способность лабильного полисульфида определяет взаимодействие серы с непредельными соединениями.

Такое представление о катализитической активности окиси или солей цинка требует дальнейших подтверждений. Как уже отмечалось^{72, 73}, выбор активатора (окисла металла) существенно зависит от типа каучука и не всегда окись цинка незаменима.

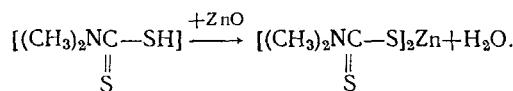
Интересно рассмотреть роль активаторов в процессе вулканизации ТМТД, так как в работах Шееле и др.⁷⁷ специфическая роль окиси цинка в этом процессе объясняется ее катализитическим действием и особенностями кристаллического строения. При непосредственном нагревании тетраэтилтиурамдисульфида (ТЭТД) и окиси цинка в интервале температур от 80 до 150° в пределе, при любой температуре образуется ~90 мол. % Zn DTK от введенного ТЭТД. Образование газообразных продуктов⁷⁸, очевидно, объясняется протекающим параллельно термическим распадом ТЭТД.

В вулканизационной системе предел превращения тиурама в Zn ДТК тоже не зависит от исходных концентраций тиурама и окиси цинка⁷⁹. Скорость же накопления Zn ДТК и уменьшения количества не-прореагировавшего тиурама возрастают с увеличением содержания окиси цинка в смеси^{78, 80}. Это приводит авторов к выводу, что реакции вулканизации протекают на поверхности кристаллов окиси цинка, так как ряд других окислов не дает возможности получить полноценные вулканизаты. В процессе вулканизации, по мысли авторов, образуется промежуточное соединение на поверхности кристаллов окиси цинка. Распад его ведет к выделению Zn ДТК и образованию поперечных связей в вулканизате⁸¹.

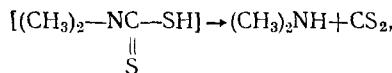
Шееле и другие считают, что процесс взаимодействия тиурама с каучуком в отсутствие окиси цинка протекает по совершенно иному механизму. Работами Догадкина и Шершнева^{14, 15, 82} показано, что с

химической стороны взаимодействие ТМТД с каучуком без окиси цинка и в ее присутствии практически одинаково. Достаточно прочные тиурамные вулканизаты можно получить и без окиси цинка, например, с 10 вес. ч. ТМТД на 100 вес. ч. каучука⁸³.

Роль окиси или солей цинка заключается в связывании продуктов реакции тиурама с каучуком и подавлении окислительных деструктивных процессов в вулканизационной системе^{15, 82}. В присутствии окиси или солей цинка диметилдитиокарбаминовая кислота, образующаяся при взаимодействии ТМТД с каучуком, связывается в виде Zn ДТК.



В отсутствие окислов или солей металлов, а также в присутствии окислов или солей магния и кальция эта кислота распадается¹⁵ до диметиламина и сероуглерода:



которые выделяются из вулканизатов в виде летучих продуктов. При этом уменьшение количества общей серы ТМТД в вулканизатах доходит до 60% от введенной в виде ТМТД (см. рис. 3). Количество образующихся поперечных связей резко различно при вулканизации смесей, содержащих окись или соль цинка, с одной стороны, и без окислов или с окислами или солями магния и кальция,— с другой¹⁵.

В первом случае реверсия не наблюдается, во втором — она ясно выражена. Объяснение этого явления было найдено в опытах по вулканизации указанных систем в атмосфере инертного газа⁸². В этом случае число поперечных связей в вулканизатах, содержащих ТМТД и окислы цинка, магния и без окислов практически одинаково. Химически процесс протекает так же, как и на воздухе. Следовательно, реверсия вулканизации в описываемом случае обусловлена протеканием окислительных деструктивных процессов, активируемых продуктами распада диметилдитиокарбаминовой кислоты. Это положение подтверждается данными по термоокислительному старению тиурамных вулканизатов, содержащих и не содержащих Zn ДТК^{84, 85}. Zn ДТК является противостарителем, образующимся в процессе вулканизации.

Х. СТРУКТУРИРОВАНИЕ (ВУЛКАНИЗАЦИЯ) РАСТВОРОВ КАУЧУКА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Вулканизация по Пичи до сих пор рассматривалась, как следствие взаимодействия каучука с серой *in statu nascendi* при реакции H_2S и SO_2 . Однако, как показали Догадкин и Беляева⁸⁶, такое представление не соответствует действительности. Очищенный натрийбутадиеновый каучук, предварительно прогретый при 80° в атмосфере азота, не вулканизуется по Пичи, несмотря на то, что происходит в необходимом количестве выделение элементарной серы. Сера, образующаяся при реакции ДБТД с H_2S по уравнению $\text{RSSR} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{RSH} + \text{S}$, также не вызывает желатинирования растворов каучука, хотя и взаимодействует с последним. В этом случае химически связанный с каучуком сера содержится в малой (5%) части каучука, не осаждаемой из раствора метанолом; осаждаемая метанолом фракция каучука (90% по весу) практически не содержит связанной серы. По-видимому, сероводород и

образующаяся сера присоединяется в этом случае к небольшой части каучука внутримолекулярно с образованием циклических структур по ионному механизму подобно тому, как это описано в опытах Нейлора⁸⁷ с диизопреном. При взаимодействии перекиси бензоила с сероводородом, образуется бензойная кислота и элементарная сера; при проведении этой реакции в растворе чистого каучука желатинирования также не наблюдается. Таким образом, из полученных результатов следует, что сера *in statu nascendi* не вызывает вулканизации каучука при комнатной температуре.

Система ДБТД — сероводород, выделяющая серу, вызывает желатинирование (вулканизацию) каучука в том случае, когда его раствор, содержащий ДБТД перед насыщением сероводородом предварительно облучается рассеянным солнечным или ультрафиолетовым светом. В зависимости от продолжительности облучения достигается та или иная скорость желатинирования (рис. 15). Существуют определенные пределы времени облучения, ограничивающие явление желатинирования: при малом времени облучения и после продолжительного облучения, гелеобразование не наблюдается. На скорость и степень желатинирования влияет состав газовой фазы над раствором; в среде азота способность к гелеобразованию наступает при большем времени облучения и сохраняется при более длительном воздействии, чем на воздухе. Образующийся гель содержит 0,6—0,7% связанной серы, равномерно распределенной в его объеме. По данным спектрального анализа наблюдается значительная потеря двойных связей (27—60%), существенно большая, чем это соответствует количеству присоединившейся серы. Последнее обстоятельство указывает на протекание процессов полимеризации.

Наличие областей гелеобразования, очевидно, связано с существованием в растворе радикалов каучука, возникающих в результате действия на молекулы каучука короткоживущих бензотиазильных радикалов, образующихся при фотохимической диссоциации дисульфида. Аналитически удается установить образование меркаптана в облученном растворе каучука, содержащем дисульфид, что соответствует стадиям 1 и 2 в приводимой ниже схеме. Эти наблюдения, а также факт ингибирующего действия на желатинирование малыми количествами гидрохинона, фенил- β -нафтиламина и других акцепторов позволяет представлять процесс структурирования как радикальный, протекающий по следующей примерной схеме:

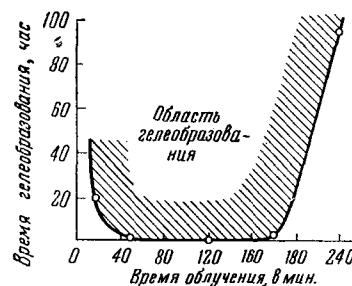
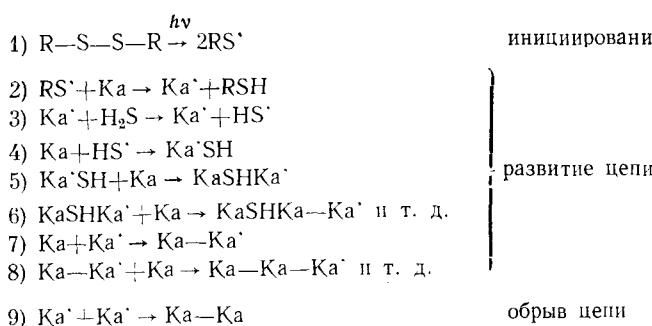
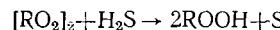


Рис. 15. Зависимость времени гелеобразования растворов каучука под действием сероводорода от продолжительности предварительного облучения их с ДБТД ультрафиолетовым светом

В этой схеме стадии 5, 6, 7, 8 и 9 — акты структурирования.

Система перекись бензоила — сероводород структурирует растворы каучука в присутствии амина, например, фенил- β -нафтиламина, при определенной его концентрации. При этом наблюдается повышенный выход бензойной кислоты по сравнению с уравнением бимолекулярной реакции:



Эти факты позволяют считать, что с начальной стадией в последовательности реакций, приводящих к вулканизации, является стадия образования бензоильного и аминного радикалов^{88, 89}:



В дальнейшем эти радикалы, взаимодействуя с молекулами каучука и сероводорода, образуют, по аналогии с реакциями приведенной выше схемы, полимерные и сульфидрильные радикалы, взаимодействие которых приводит к эффекту структурирования.

XI. ЯВЛЕНИЕ РЕВЕРСИИ И ОПТИМУМ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Большинство физико-химических свойств каучука изменяется в процессе вулканизации по немонотонным кривым, имеющим максимум или минимум. Эта кинетическая особенность определяет весьма важное в техническом отношении явление реверсии и оптимума вулканизации. В 1938 г. Догадкин⁹⁰ высказал соображение, что явление оптимума вулканизации связано с тем, что изменение свойств каучука при вулканизации протекает под влиянием ряда факторов, из которых одни вызывают эффект структурирования, другие — деструкции. Сочетание одновременно протекающих разнонаправленных процессов, кинетика которых в отдельности описывается монотонными кривыми, в суммарном воздействии на каучук приводит к кинетическим кривым с минимумом или максимумом. В дальнейшем эта идея получила экспериментальное и теоретическое развитие⁹¹. В качестве структурирующих процессов рассматриваются действие вулканизующих агентов, для некоторых каучуков действие нагревания, кислорода; процессы деструкции приписываются термоокислительным и тепловым воздействиям. Исходя из общих соображений для изменения прочности (π) было выведено^{92, 93} общее кинетическое уравнение вида:

$$\begin{aligned}\pi &= \pi_0 (1 + ax) (1 - by) \\ x &= \frac{n}{n_{\max}} = 1 - e^{-at} \\ y &= \frac{m}{m_{\max}} = 1 - e^{-\beta t}\end{aligned}$$

где π — прочность смеси во время t , π_0 — прочность сырой смеси, n — число актов структурирования за время t , n_{\max} — общее максимальное число актов структурирования, m и m_{\max} — соответствующие значения для актов деструкции.

Для простейшего случая, когда процесс структурирования идет под действием серы, а деструкция вызывается термоокислительными процессами, уравнение принимает вид:

$$\pi = \pi_0 [1 + a (1 - e^{-k_1 t})] [1 - b (1 - e^{k_2 t})]$$

где k_1 — кинетическая константа присоединения серы; k_2 — кинетическая константа присоединения кислорода.

Это уравнение нашло хорошее подтверждение во многих случаях вулканизации натурального каучука. Оно оказалось неприемлемым

для натрий-бутадиенового и бутадиенстирольного каучука, поскольку для этих видов полимера действие кислорода уже на ранних стадиях вызывает эффект структурирования, а не деструкции.

Действие кислорода (и соединений, содержащих активный кислород) на динамику изменения свойств при вулканизации было подтверждено многими опытами. Так, при изготовлении смеси из натурального каучука (ускоритель МБТ) и вулканизации в условиях строгой изоляции от кислорода, максимум на кинетической кривой прочности исчезает; падение прочности вследствие исключения деструктирующего влияния кислорода не наблюдается (рис. 16). В соответствии с тем, что натрий-бутадиеновый каучук одинаково структурируется как серой, так и кислородом, динамика изменения прочности у этого каучука не имеет максимума, независимо от того происходит ли вулканизация в азоте, или в кислороде.

Аналогичные результаты были получены при вулканизации в прессе смесей, содержащих в качестве вулканизующего агента тетраметилтиурасульфид: явление реверсии не наблюдается, если смесь вулканизуется в условиях строгой изоляции от кислорода. В этом случае окислительная деструкция активируется продуктами распада ускорителя:

сероуглеродом и диметиламином (см. раздел IX этого обзора).

Некоторые авторы⁹⁴ считают, что в условиях технической вулканизации в прессе кислородные процессы не происходят из-за отсутствия непосредственного контакта вулканизуемой смеси с воздухом. Такая точка зрения не может считаться правильной потому, что при вулканизации происходит взаимодействие каучука с тем молекулярным кислородом и активными кислородсодержащими соединениями, которые вводятся в смесь при пластикации и смешении, и в особенностях с ингредиентами. Непосредственный анализ показывает, что содержание «свободного» кислорода в технических наполненных смесях может достигнуть до 1,2%. Инфракрасные спектры вулканизата, полученные при длительном нагревании в прессе, показывают характерные для кислородных соединений линии поглощения.

В связи с влиянием термоокислительных процессов на динамику изменения свойств при вулканизации, становится понятной роль некоторых противостарителей. Так, тонакс, практически не влияющий на скорость присоединения серы, заметно повышает прочность смеси из натурального каучука. Определенное влияние на термоокислительные процессы оказывают ускорители вулканизации или продукты их превращения (рис. 17).

Весьма существенное значение в явлении реверсии и оптимума вулканизации имеют процессы термического распада и перегруппировки S-S связей⁹⁵⁻⁹⁷. Как уже указывалось в разделе IX этого обзора, в начальной стадии сера присоединяется к каучуку в виде полисульфидных группировок, которые в последующем термически распадаются и перегруппировываются в группировки с меньшим числом атомов серы. Распад серных связей может происходить без выделения (а) или с выделением (б) серы:

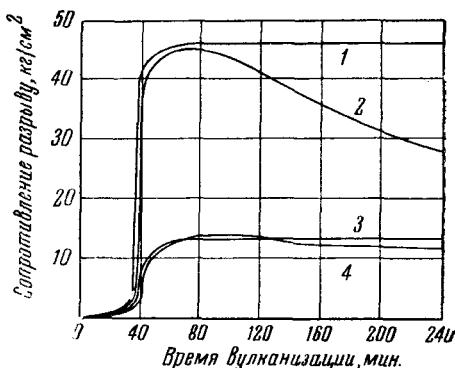
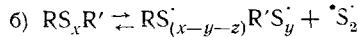


Рис. 16. Изменение сопротивления разрыву при вулканизации смесей из натурального (НК) и бутадиенового (СКБ) каучуков: 1 и 2 — НК в азоте и на воздухе; 3 и 4 — СКБ в азоте и на воздухе



Если образующиеся радикалы и выделившаяся сера способны взаимодействовать с молекулами каучука с образованием новых поперечных связей, то такой процесс должен привести к повышению модуля, уменьшению максимума набухания. Подобное явление, по-видимому, наблюдается при вулканизации натрий-бутадиенового каучука, который не обнаруживает реверсии вулканизации при длительном температурном воздействии. Однако образующиеся полимерные радикалы могут быть стабилизованы присоединением низкомолекулярных соединений, содержащихся в вулканизуемой смеси (кислород, ускорители,

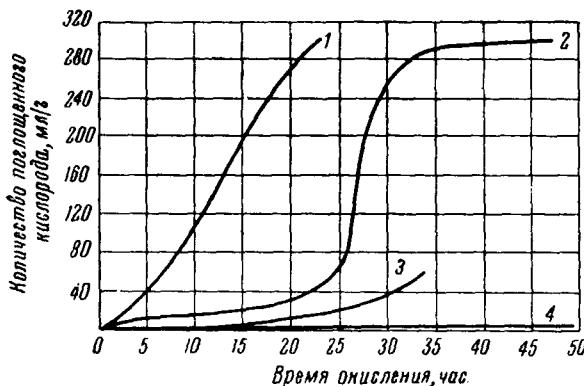
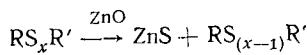


Рис. 17. Влияние ускорителей на кинетику поглощения кислорода каучуком: 1 — 0,78% каптакса; 2 — без ускорителя; 3 — 0,63% дифенилгуанидина; 4 — 0,7% тиурама

антиоксиданты и продукты их распада). Отщепляющаяся сера может присоединяться к двойным связям в виде эпосульфидных групп или образовать внутримолекулярные циклические структуры по механизму, который был установлен⁸⁷ при взаимодействии серы с дизопреном. Возможна стабилизация полимерных радикалов типа RS_y путем образования внутримолекулярных кольцевых структур. Подобное направление вторичных процессов, следующих за термическим распадом серных структур, приводит к уменьшению числа поперечных связей, другими словами, к падению модуля и повышению максимума набухания. Это и наблюдается при реверсии вулканизации натурального и *цис*-изопренового синтетического каучука.

Существенную роль в процессах перегруппировки $S-S$ связей играют так называемые активаторы — окислы металлов и жирные кислоты. Окись цинка практически не оказывает влияния на кинетику присоединения серы к каучуку, но в сильной степени повышает число поперечных связей в вулканизате. Это действие окиси цинка связано с ее участием в ряде реакций, рассмотренных в работе⁷⁴. Наиболее важными реакциями являются взаимодействие ZnO с сульфидильными группами, образующимися в молекулярных цепях в указанных в разделе IX реакциях с серой и сульфидильными и персульфидильными радикалами, а также реакция ZnO с полисульфидными связями. Последняя протекает по схеме:



В результате этой реакции параллельно с возрастанием содержания в вулканизате ZnS происходит уменьшение содержания серы, связанной с каучуком; кинетическая кривая накопления такой серы в

вулканизате (органически связанная сера) проходит через максимум. Уменьшается также содержание атомов серы на каждую связь. Это уменьшение степени сульфидности связей, вызванное действием активаторов, доказывается меньшей обменоспособностью вулканизатов, содержащих ZnO, по сравнению с вулканизатами, не содержащими ZnO (раздел IX).

Не менее важную роль в изменении вулканизационных структур играют вещества, образующиеся при вулканизации из ускорителей. Как уже указывалось, ТМТД при вулканизации восстанавливается до дитиокарбаминовой кислоты, которая связывается окисью цинка в устойчивую цинковую соль. В отсутствие ZnO дитиокарбаминовая кислота в процессе образования распадается на диметиламин и сероуглерод. Эти соединения способствуют термической и в особенности термоокислительной деструкции каучука и его соединений, содержащих серу (см. раздел IX).

Для характеристики структурных изменений при вулканизации однозначным показателем может быть или равновесный модуль или равновесное значение степени набухания. Этого нельзя сказать про показатель статической прочности. Симбатная зависимость (для одного типа полимера) между прочностью и числом поперечных связей наблюдается до некоторого предела их концентрации (для натурального каучука $\sim 4 \cdot 10^{19}/\text{см}^3$). Дальнейшее увеличение густоты вулканизационной сетки приводит к падению прочности, что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями для образования предельно ориентированной кристаллической фазы вулканизата⁹⁸. Поэтому уравнение (стр. 1038) применимо лишь для тех случаев вулканизации, в которых эффект структурирования не переходит границу предельной концентрации числа поперечных связей. Для смесей с большим содержанием вулканизующего агента падение прочности за оптимумом происходит не вследствие процессов деструкции, а благодаря достижению предельной густоты сетки. Эти случаи разобраны в работах⁹⁹⁻¹⁰¹.

XII. ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТАТИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УТОМЛЕНИЕ ВУЛКАНИЗАТОВ

В результате вулканизации между молекулярными цепями образуются локальные химические и межмолекулярные (ван-дер-ваальсовые) связи. В ряде случаев изменяется конфигурация цепей вследствие циклизации и изомеризации. Среди этих изменений, с точки зрения влияния на физико-химические свойства вулканизатов, наибольшее значение имеют химические вулканизационные связи — их состав, концентрация и характер распределения. В процессе эксплуатации вулканизационные структуры претерпевают постепенные изменения, что служит одной из причин старения и утомления резин. Поэтому изучение вулканизационных структур, исследование факторов, влияющих на их образование и изменения, установление связи между типом структур и физико-механическими свойствами вулканизатов, разработка условий вулканизации, обеспечивающие образование необходимых вулканизационных структур, является одной из важнейших проблем технологии резины.

В ряде исследований^{5, 75} было установлено, что поперечными химическими связями, образующимися при вулканизации, в основном являются $-\text{C}-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{S}_x-\text{C}-$ связи с переменным количеством атомов серы в них. Углерод — углеродные связи возникают в результате взаимодействия полимерных радикалов между собой и исходными молекулами каучука. Полимерные радикалы, в свою очередь, образуются или под влиянием физических воздействий (свет, ионизирующие излучения), или в результате взаимодействия с вулканизирующими

агентами и ускорителями вулканизации. Последний случай рассмотрен в разделах II и IV на примере вулканизации дисульфидами и сульфенамидами.

Связи $-\text{C}-\text{S}_x-\text{C}-$ возникают при взаимодействии с каучуком бирадикалов серы $\cdot\text{S}_x\cdot$ сульфидрильных HS^{\cdot} и персульфидрильных радикалов HS_x^{\cdot} .

Для исследования характера вулканизационных связей Догадкин и Тарасова¹⁰² применяли метод изотопного обмена вулканизатов с элементарной серой или ускорителями вулканизации, меченными радиоактивной серой S^{35} .

В первом случае обмен осуществлялся между пластинками радиоактивного вулканизата и элемнгарно неактивной серой³², которую вво-

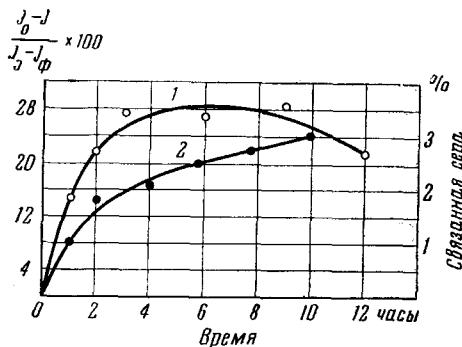


Рис. 18. Кинетика обмена вулканизата с элементарной серой при 120° (1) и при соединения серы во время обмена (2)

дили в определенных количествах путем набухания образцов в насыщенном бензольном растворе серы. Во втором случае брали неактивный вулканизат и обмен осуществлялся с ускорителем, содержащим S^{35} .

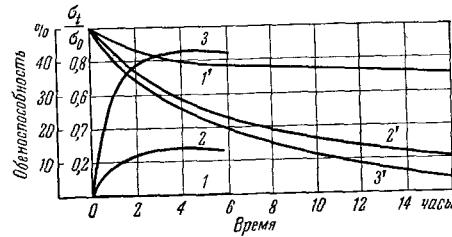
На рис. 18 представлена типичная кинетика изотопного обмена вулканизата из бутадиенстирольного каучука с элементарной серой. Изменение активности проходит через максимум, который, очевидно, связан с тем, что при нагревании системы наряду с обменом происходит присоединение введенной элементарной серы (рис. 18, кривая 2). Так как на последних стадиях опыта элементарная сера становится также активной, то это присоединение снижает эффект уменьшения активности вулканизата. Поэтому для сравнительной оценки содержания обменоспособной серы брали значения активности в точке максимума.

Как было показано Гурьяновой¹⁰³, кинетика и степень обмена низкомолекулярных соединений, содержащих серу, зависит от вида радикалов, связанных с атомами серы и от числа атомов серы в сульфидных группировках. Увеличение содержания атомов серы в сульфидной группировке (степень сульфидности) приводит к повышению скорости и степени обмена с элементарной серой. Эта закономерность позволила применить изотопный обмен и для оценки структуры сульфидных связей в вулканизате.

Зависимость величины изотопного обмена вулканизатов от степени сульфидности серных связей отчетливо проявляется из сопоставления скорости обмена со скоростью релаксации напряжения при нагревании вулканизатов при 130° в условиях строгой изоляции от кислорода по разработанной Догадкиным и Тарасовой методике⁵. Из теории высокоэластичности вытекает, что величина напряжения (модуль E_{∞}) является линейной функцией числа отрезков цепей между поперечными химическими связями ($E_{\infty} = \gamma N \cdot KT$). Поэтому спад молекулярных цепей и химических связей между ними приводит к падению напряжения, которое следует мономолекулярному закону^{104, 105}. Константа скорости релаксации напряжения может служить мерой устойчивости химических связей в вулканизате. На рис. 19 видно соответствие между скоростью изотопного обмена и скоростью релаксации напряжения для вулканизатов с различными ускорителями. Вулканизат, полученный с применением ТМТД (без серы), который по механизму действия по-

следнего содержит главным образом $-\text{C}-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ связи, не обменивается с серой и показывает наименьшую скорость релаксации напряжения. В то же время этот вулканизат обменивается в тех же условиях с ТМТД, что указывает

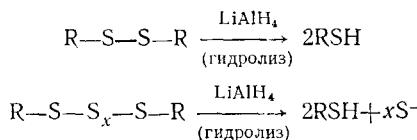
Рис. 19. Кинетика изотопного обмена ($1, 2, 3$) и релаксации напряжения ($1', 2', 3'$) в различных вулканизатах: $1, 1'$ — ТМТД; $2, 2'$ — МБТ+С; $3, 3'$ — ДФГ+С



на наличие в структуре вулканизата присоединенных группировок (радикалов) ускорителя. Вулканизат, полученный с применением ДФГ и элементарной серы, показывает высокую скорость и степень обмена с серой и наибольшую скорость распада вулканизационных связей при термомеханическом воздействии. Это значит, что этот вулканизат содержит менее прочные полисульфидные $-\text{C}-\text{S}_x-\text{C}-$ связи, что обнаруживается также реакцией вулканизата с сульфитом натрия.

Методы изотопного обмена и релаксации напряжения при 130° в атмосфере инертного газа являются хорошим средством для выявления характера вулканизационных структур. Полученные этими методами данные нашли хорошее подтверждение в спектральных исследованиях: ультрафиолетовые спектры в области $220-400 \text{ m}\mu$ показывают наличие полисульфидных связей в начале вулканизации и уменьшение числа атомов серы в этих связях по времени вулканизации⁵¹.

Вопрос о характере связей в серных вулканизатах рассмотрен недавно в работе Студебекера и Нейборса¹⁹. Авторы считают, что характер связей можно определить при помощи предложенного ими метода взаимодействия литийалюминийгидрида с ди- и полисульфидами:



Моносульфидные связи, по данным авторов, этой реакцией не затрагиваются. Авторы считают, что связи $\text{C}-\text{C}$ в вулканизатах вряд ли образуются. Количество моносульфидных связей авторы оценивают по разности между общим числом связей, определенных по величине предела набухания и поли- и дисульфидными. Тиурамные вулканизаты содержат преимущественно моносульфидные связи, а вулканизаты с ДФГ и серой — полисульфидные. В основном эти данные находятся в согласии с только что рассмотренными данными Догадкина и сотрудниками.

Тип вулканизационных связей и их распределение существенно влияют на поведение вулканизатов при утомлении. Так как начальным актом разрушения вулканизатов при термомеханическом воздействии (в этом случае мы отвлекаемся от очень важного процесса кислородного воздействия) является механический распад наиболее слабых связей, то очевидно, что работоспособность вулканизата, определяемая числом деформаций до разрушения, будет зависеть от энергии связей и применяемого режима деформации. На режиме знакопеременного симметричного нагружения при изгибе с вращением работоспособность тем выше, чем больше энергия вулканизационных связей. На рис. 20 видно, что вулканизаты с тетраметилтиурамдисульфидом, содержа-

жащие главным образом $-\text{C}-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ связи (энергия 60–50 ккал/моль), обладают большей работоспособностью, чем вулканизаты с серой и дифенилгуанидином, содержащие в большом количестве $-\text{C}-\text{S}_x-\text{C}-$ связи (энергия ~ 27 ккал/моль). Еще более устойчивыми в отношении действия многократных деформаций оказываются радиационные вулканизаты, содержащие наиболее прочные $-\text{C}-\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ связи.

Метод изотопного обмена позволил получить важные сведения о механизме утомления вулканизатов. На рис. 21 показано, что при утомлении экстрагированных вулканизатов из бутадиенстирольного каучука на режиме знакопеременного

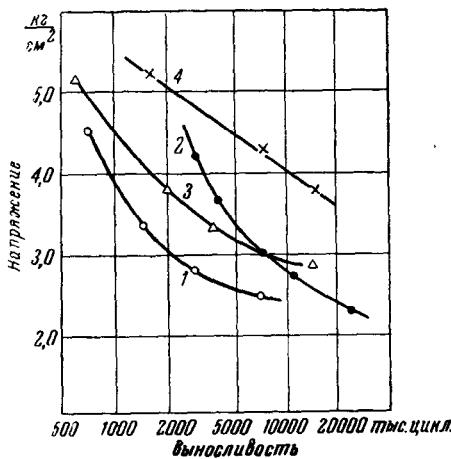


Рис. 20

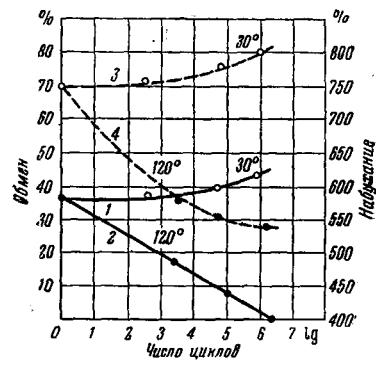
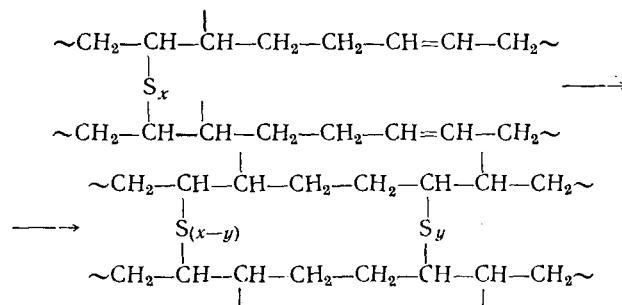


Рис. 21

Рис. 20. Зависимость выносливости различных вулканизатов при режиме симметричного знакопеременного нагружения при изгибе с вращением при 120°: 1 — бутадиенстирольный каучук СКС-30 с ДФГ+серой; 2 — СКС-30 с гексахлорэтаном; 3 — СКС-30 с ТМТД; 4 — бутадиеновый каучук СКБ с ДФГ+серой

Рис. 21. Изменение степени обмена (1, 2) и предела набухания (3, 4) при утомлении вулканизатов при 30 и 120°

изгиба при комнатной температуре наблюдается повышение изотопного обмена, сопровождаемое уменьшением числа поперечных связей между цепями каучука, поскольку максимум набухания при этом возрастает. Причина подобного интересного явления не ясна. Можно предполагать, что при низких температурах происходит механический разрыв содержащих серу кольцевых структур вулканизата, вследствие чего возрастает число обменивающихся групп. В результате утомления при 120°, наоборот, наблюдается резкое снижение изотопного обмена и увеличение числа поперечных связей (максимум набухания падает, модуль возрастает). Следовательно, в этом случае распад полисульфидных группировок сопровождается образованием новых связей между молекулами каучука меньшей степени сульфидности по схеме:



Возможность образования полимерных радикалов вследствие механического напряжения была показана¹⁰⁶ на примере пластикации каучука при комнатной температуре в присутствии меркаптобензотиазола (МБТ), меченого в тиазольном кольце.

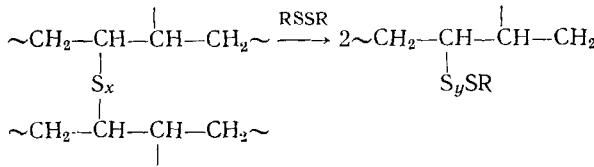
Присоединение низкомолекулярных веществ к радикалам вулканизованного каучука, образующимся в результате термомеханического воздействия при утомлении, наблюдается при введении в вулканизат дисульфида *n*-трет.-бутилфенола (ДБФ), меченого S³⁵ в дисульфидном мостике.

ТАБЛИЦА 2

Присоединение дисульфида *n*-трет.-бутилфенола (ДБФ) в процессе утомления вулканизатов из бутадиенстирольного каучука при ε=50% и частоте 250 цикл/мин.

Состав вулканизующей группы	Количество введенного ДБФ, %	Время утомления, часы	Температура испытания, °C	Количество присоединенного ДБФ, % на каучук	Относительное количество присоединенного ДБФ от введенного, %
1% ДФГ }	3,6	1,5	20	0,35	9,7
	3,5	5,0	20	1,00	28,6
2% серы }	3,5	2,5	100	1,55	44,3
	3,6	2,5	20	0,12	3,34
	3,25	0,5	100	0,20	5,56
3% тиурама	3,25	5,0	100	1,62	50,0

Из табл. 2 видно, что при утомлении к каучуку может присоединяться более 1,5% ДБФ, что составляет ~50% от введенного. В этом случае присоединение идет главным образом по местам расплавшихся серных связей по схеме:



где R=C₆H₃OHС(CH₃)₃S.

Взаимодействие полимерных радикалов, образующихся в вулканизате в результате термомеханических воздействий при утомлении, с веществами,ющими присоединяться к этим радикалам, открывает принципиально новый путь борьбы с утомлением вулканизатов. В том случае, когда термомеханическое воздействие приводит к повышению модуля (например, в случае вулканизатов из бутадиенстирольного каучука) благодаря распаду и перегруппировке радикалов с образованием новых поперечных связей, введение таких веществ (акцепторов) понижает эффект вредного структурирования и тем самым повышает продолжительность жизни вулканизата. Это действительно происходит при введении в вулканизат дисульфида *n*-трет.-бутилфенола или гексахлорэтана.

Однако такие вещества не могут повысить работоспособность вулканизатов, структурные изменения которых в принятых условиях процесса утомления идут в сторону снижения числа поперечных связей (наблюдается уменьшение модуля) например в вулканизатах из натурального и маслонаполненного бутадиенстирольного каучука.

Тип вулканизационных связей сказывается не только в термомеханических процессах утомления. Кузьминский и сотрудники^{107, 108} показа-

ли, что полисульфидные связи замедляют окисление вулканизатов. Вулканизат, экстрагированный ацетоном, окисляется медленнее, чем тот же вулканизат, обработанный еще Na_2SO_3 для удаления полисульфидной связанной серы. Авторы считают, что сульфидные радикалы, образующиеся при распаде полисульфидных связей, реагируя с окислительными цепями, ингибируют окисление. Интересно, что устойчивость различных вулканизационных структур к тепловым и световым (ультрафиолетовый свет) воздействиям находится в обратной зависимости^{109, 110}.

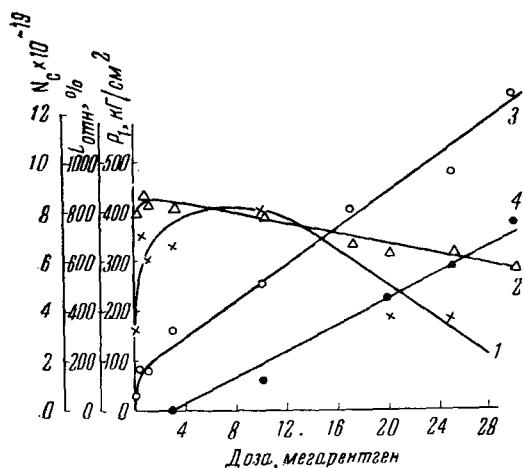


Рис. 22. Изменение свойств карбоксилсодержащего каучука (0,65% групп COOH), вулканизированного гидратом окиси кальция, от дозы γ -облучения: 1 — сопротивление разрыву (P_r); 2 — относительное удлинение ($L_{\text{отн}}$); 3 — общее содержание поперечных связей (N_c); 4 — число поперечных связей, не распадающихся под действием кислоты

Влияние вулканизационных структур на статическую прочность может быть наглядно показано на примере вулканизатов из карбоксилатных каучуков¹¹¹. Как известно, вулканизация этого типа каучуков окислами металлов приводит к получению продуктов высокой статической прочности (до 200 кг/см² — для бутадиенстирольного каучука), но малой термической устойчивости. Константа скорости релаксации напряжения вулканизатов с солевыми связями в 50—100 раз выше соответствующей величины для серных вулканизатов бутадиенстирольных каучуков. Число поперечных связей, как и молекулярный вес исходного полимера, до и после релаксации практически одинаков. Это значит, что при термомеханическом воздействии на указанные вулканизаты происходит распад и перегруппировка солевых связей в результате обменных реакций.

Если термически неустойчивые вулканизаты, полученные с гидрокисью кальция, подвергнуть затем γ -облучению низкими дозами в 5—10 Mr, то вулканизат становится термически устойчивым (константа релаксации при 100° составляет $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ мин¹, т. е. приблизительно равна константе релаксации серных вулканизатов из бутадиенстирольного каучука с сульфенамидными ускорителями) и в то же время приобретает высокую прочность до 400 кг/см².

Высокая статическая прочность вулканизата достигается при наличии в нем достаточно густой сетки (1 связь приблизительно на 60 мономерных единиц) из слабых солевых связей и редкой сетки (1 связь на 1000 мономерных единиц) прочных — С—С — связей. Увеличение концентрации углеродных связей приводит к уменьшению статической прочности (рис. 22).

Влияние структуры вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков на их прочностные свойства имеет общий характер и представляет несомненный интерес для формулировки тех положений, которые определяют прочность сетчатых полимеров¹¹². Высокая прочность сетчатых

полимеров (вулканизаторов) проявляется когда наряду с относительно редкой и равномерной сеткой устойчивых химических связей существует сетка из менее прочных и легко перегруппировывающихся связей, перераспределение которых способствует рассасыванию местных перенапряжений, приводящих к возникновению и развитию очагов разрушения полимера. Такой вид структуры обеспечивает условия наибольшего развития при деформации ориентационных (кристаллизационных) процессов, что, как известно, является важным фактором повышения прочности материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Craig, *Rubb. Chem. Techn.*, **30**, 1291 (1957).
2. J. R. Shelton, E. T. McDonel, Доклад на Международной конференции по каучуку и резине. Вашингтон, 9—14 ноября 1959 г.
3. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, А. В. Добромуслов, В. В. Шкурина, М. Я. Капунов, ДАН, **92**, 61 (1953); *Rub. Chem. Techn.*, **27**, 920 (1954).
4. Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, З. Н. Тарасова, А. В. Добромуслов, М. С. Фельдштейн, М. Я. Капунов, Колл. журн., **17**, 215 (1955); *Rub. Chem. Techn.*, **29**, 933 (1956).
5. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Колл. журн., **15**, 347 (1953); *Rub. Chem. Techn.*, **24**, 883 (1954).
6. И. А. Туторский, Л. В. Гинзбург, Б. А. Догадкин, *ЖФХ*, **33**, 1401 (1959).
7. W. Scheele, H. D. Stemmer, *Kautschuk und Gummi*, **11**, WT-325 (1958).
8. М. С. Фельдштейн, И. И. Эйтингон, Д. М. Певзнер, Б. А. Догадкин, Колл. журн., **20**, 288 (1958).
9. С. Е. Бреслер, В. И. Прядилова, Б. Я. Хайнман, *Ж. техн. физики*, **24**, 577 (1954).
10. С. Е. Бреслер, В. И. Кушнер, Е. М. Самицкий, Там же, **24**, 2150 (1954).
11. W. Scheele, O. Lorenz, W. Dumitier, *Kautschuk und Gummi*, **7**, WT-273 (1954); **8**, WT-2 (1955).
12. W. Scheele, O. Lorenz, W. Dumitier, Там же, **8**, WT-27 (1955).
13. G. Billstein, W. Scheele, *Koll. Ztschr.*, **147**, 152 (1956).
14. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Высокомол. соед., **1**, 68 (1959).
15. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Колл. журн., **20**, 124 (1954); *Rub. Chem. Techn.*, **31**, 469 (1958).
16. W. Scheele, K. Hummel, *Kautschuk und Gummi*, **11**, WT-267 (1958).
17. L. Bateman, R. Glazebrook, C. Mooge, R. Saville, *Rub. Chem. Techn.*, **30**, 397 (1957).
18. C. G. Mooge, *J. Polymer Sci.*, **32**, 503 (1958).
19. M. L. Studebaker, L. G. Nabors, *Rub. Chem. Techn.*, **32**, 941 (1959).
20. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Колл. журн., **21**, 244 (1959).
21. Г. А. Блох, ДАН, **129**, 361 (1959).
22. T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4510 (1955).
23. T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, Там же, **80**, 3215 (1958).
24. T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **21**, 559 (1956).
25. T. Otsu, Там же, **26**, 236 (1957).
26. Н. Канеко, *J. Soc. Rub. Ind. Japan.*, **17**, 393 (1944).
27. E. M. Bevilacqua, *Rub. Chem. Techn.*, **32**, 721 (1959).
28. D. Craig, W. Davidson, A. Juve, J. Geib, Там же, **24**, 262 (1951).
29. W. Scheele, A. Franck, *Kautschuk und Gummi*, **11**, WT-51 (1958).
30. W. Scheele, K. Birgau, Там же, **10**, WT-214 (1957).
31. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, ДАН, **108**, 259 (1956); *Rub. Chem. Techn.*, **31**, 343 (1958).
32. H. Fisher, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1381 (1939).
33. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, Колл. журн., **20**, 279 (1958); *Rub. Chem. Techn.*, **32**, 174 (1959).
34. Б. А. Догадкин, *J. Polymer Sci.*, **30**, 351 (1958).
35. O. Lorenz, E. Echte, *Kautschuk und Gummi*, **10**, WT-23 (1957).
36. O. Lorenz, E. Echte, Там же, **10**, WT-81 (1957).
37. O. Lorenz, E. Echte, Там же, **10**, WT-273 (1957).
38. J. Tsugugi, H. Fukuda, *Rub. Chem. Techn.*, **33**, 211 (1960); **33**, 217 (1960).
39. Б. Догадкин, М. Фельдштейн, Д. Певзнер, *Ж. прикл. химии*, **28**, 533 (1955).
40. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Д. М. Певзнер, В сб. «Прочность связи многослойных изделий», Госхимиздат, Москва, 1956, стр. 118.
41. Б. А. Догадкин, О. Н. Беляцкая, А. В. Добромуслов, М. С. Фельдштейн, Высокомол. соед., **1**, 878 (1959).

42. Б. А. Догадкин, И. И. Эйтингон, Г. П. Щербачев, Н. П. Стрельникова, Ж. прикл. химии, **32**, 893 (1959).
43. С. F. Bloomfield, Rub. Chem. Techn., **21**, 549 (1948).
44. Е. Н. Тинякова, Е. К. Хренникова, В. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, ЖОХ, **26**, 2476 (1956).
45. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, В. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, № 9, 1152.
46. N. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **9**, 222 (1952).
47. H. Krebs, Gummi und Asbest, **8**, 68 (1955).
48. W. Scheele, M. Cherubim, Kautschuk und Gummi, **10**, WT-185 (1957); **12**, WT-205 (1959).
49. J. Tsugugi, Bull. univ. Osaka Prefect, A5, 161 (1957).
50. C. G. Moore, R. W. Sawillie, J. Chem. Soc., **1954**, 2082; Rub. Chem. Techn., **28**, 92 (1955).
51. Б. А. Догадкин, Н. Н. Павлов, Высокомол. соед., **3**, 613 (1961).
52. B. Ratke, R. Oppenheim, Ber., **23**, 1672 (1890).
53. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, J. Chem. Soc., **1958**, 2866; Rub. Chem. Techn., **31**, 1090 (1958).
54. L. Bateman, R. W. Glasebrook, C. G. Moore, M. Porter, G. W. Ross, R. W. Sawillie, Rub. Chem. Techn., **31**, 1055 (1958).
55. L. Bateman, R. W. Glasebrook, C. G. Moore, Там же, **31**, 1065 (1958).
56. L. Bateman, R. W. Glasebrook, C. G. Moore, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 257 (1959).
57. S. Minatoya, K. Kojima, J. Nagai, Rub. Chem. Techn., **6**, 402 (1933).
58. J. Aoe, H. Jokosima, Rub. Chem. Techn., **7**, 648 (1934).
59. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева, Высокомол. соед., **1**, 254 (1959); **2**, 247 (1960).
60. Сб. Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Доклады и авторефераты. Секция III, Москва, 14—18 июля 1960, стр. 65.
61. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Сб. Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 88.
62. L. B. Sebrell, Ind. Eng. Chem., **31**, 1468 (1939).
63. Г. А. Блох, Е. А. Голубкова, Г. И. Миклухин, ДАН, **86**, 569 (1952).
64. Г. А. Блох, Rub. Chem. Techn., **31**, 1035 (1958).
65. Г. А. Блох, Исследования в области органических ускорителей вулканизации каучука. Докторская диссертация, АН УССР, Киев, 1960.
66. М. С. Фельдштейн, Б. А. Догадкин, И. И. Эйтингон и др., Ж. прикл. химии, **32**, 893 (1959); ДАН, **128**, 736 (1959).
67. Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, ЖФХ, **28**, 60 (1954).
68. Б. А. Догадкин, Е. Н. Гурьянова, И. И. Эйтингон, М. С. Фельдштейн и др., Колл. журн., **21**, 428 (1959).
69. Б. А. Догадкин, А. В. Добромуслов, Ф. С. Толстухина, Н. Г. Самсонова, Там же, **19**, 188 (1957).
70. J. Auebach, Ind. Eng. Chem., **45**, 1526 (1953); Rub. Chem. Techn., **31**, 569 (1956).
71. О. А. Зейде, К. Д. Петров, Каучук и резина, **2**, 53 (1937).
72. М. Фельдштейн, П. Орловский, Б. Догадкин, Ж. прикл. химии, **30**, 966, (1957); Rub. Chem. Techn., **32**, 164 (1959).
73. М. Фельдштейн, П. Орловский, Б. Догадкин, Каучук и резина, **1957** № 1, 22; Rub. Chem. Techn., **31**, 526 (1958).
74. Б. Догадкин, И. Бениска, Колл. журн., **18**, 167 (1956); Rub. Chem. Techn., **31**, 329 (1958).
75. C. W. Hull, L. A. Weinlands, J. R. Olsen, H. C. France, Rub. Chem. Techn., **21**, 553 (1948).
76. O. Logenz, E. Echte, Доклад на съезде Deutsche Kautschuk-Gesellschaft, Köln, 1958.
77. W. Scheele, H. Grasemann, G. Mau, P. Stange, Kautschuk und Gummi, **10**, WT-241 (1957).
78. W. Scheele, H. Grasemann, G. Mau, P. Stange, Там же, **11**, WT-23 (1958).
79. W. Scheele, P. Stange, Там же, **9**, WT-110 (1956).
80. W. Scheele, H. E. Toussaint, P. Stange, Там же, **10**, WT-109 (1957).
81. W. Scheele, H. E. Toussaint, Там же, **10**, WT-51 (1957).
82. Б. А. Догадкин, В. А. Шершинев, А. В. Добромуслов, Высокомол. соед., **2**, 514 (1960).
83. D. Clegg, A. E. Juve, W. L. Davidson, Rub. Chem. Techn., **24**, 254 (1951).
84. W. P. Fletcher, S. G. Fogg, Rub. Journ. and Int. Plast., **134**, 16 (1958); **135**, 687 (1958).
85. J. R. Dunn, J. Scanlan, Trans. Inst. Rub. Ind., **34/5**, 228 (1958); J. Polymer Sci., **35**, 267 (1959).
86. Б. А. Догадкин, Э. Н. Беляева, Высокомол. соед., **1**, 615 (1959); Rub. Chem. Techn., **33**, 199 (1960).
87. R. F. Naylor, Rub. Chem. Techn., **20**, 353 (1947); см. также L. Bateman и др., Proc. Rub. Techn. Conf., London, 1954, стр. 258.

88. L. Ноггер, J. Polymer Sci., **18**, 438 (1955).
89. Б. А. Догадкин, Э. Н. Беляева, Высокомол. соед., **1**, 123 (1959); Rub. Chem. Techn., **33**, 199 (1960).
90. Б. А. Догадкин, Учение о каучуке, Госхимиздат, М., 1938, стр. 295.
91. Б. А. Догадкин, Исследование по физике и химии каучука и резины, Госхимиздат, М., 1950, стр. 21.
92. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, И. И. Гольберг, Труды НИИ шинной промышленности, М., 1947, стр. 85; ЖХХ, **17**, 1070 (1947).
93. Б. А. Догадкин и др., Колл. журн., **10**, 268 (1948); Rub. Chem. Techn., **23**, 563 (1950).
94. А. С. Кузьминский, В. Ф. Черткова, ДАН, **107**, 423 (1956).
95. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, ДАН, **85**, 1069 (1952); Rub. Chem. Techn., **26**, 759 (1953).
96. Б. Догадкин, З. Н. Тарасова, В сб. Вулканизация резин. Госхимиздат, М., 1954, стр. 114.
97. Б. А. Догадкин, Kautschuk und Gummi, **12**, WT-5 (1959).
98. G. Field, J. Appl. Physics, **12**, 23 (1941).
99. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, Колл. журн., **9**, 348 (1947); Rub. Chem. Techn., **23**, 1 (1950).
100. G. Gee, Rub. Chem. Techn., **21**, 301 (1948).
101. Б. А. Догадкин, Ф. М. Хейфец, Колл. журн., **14**, 157 (1952); Rub. Chem. Techn., **26**, 559 (1953).
102. З. Тарасова, М. Каплунов, Б. В. Догадкин, ДАН, **49**, 819 (1954).
103. Е. Н. Гурьянова, ЖФХ, **28**, 67 (1954).
104. A. V. Tobolsky, J. Appl. Phys., **27**, 673 (1956).
105. A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **25**, 493 (1957).
106. Б. А. Догадкин, И. А. Тугорский, ДАН, **112**, 449 (1957); Rub. Chem. Techn., **31**, 655 (1958).
107. Т. Г. Дегтева, А. С. Кузьминский, Ж. прикл. химии, **29**, 90 (1956).
108. А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, ДАН, **90**, 409 (1953).
109. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, ДАН, **106**, 866 (1956).
110. Н. Н. Тихомирова, А. С. Кузьминский, ЖФХ, **29**, 1278 (1955).
111. З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, М. И. Архангельская, С. Б. Петрова, Колл. журн., **22**, 253 (1960).
112. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, М. Я. Каплунов, В. А. Карпов, Клаузен, Там же, **20**, 260 (1958).

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