

## VPLYV AKTIVÁTOROV NA PROCES VULKANIZÁCIE (II) VPLYV KYSLIČNÍKA ZINOČNATÉHO NA ŠTRUKTÚRU VULKANIZÁTOV

J. BENISKA, B. DOGADKIN

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave  
Lomonosovov ústav ľahkej chemickej technológie v Moskve

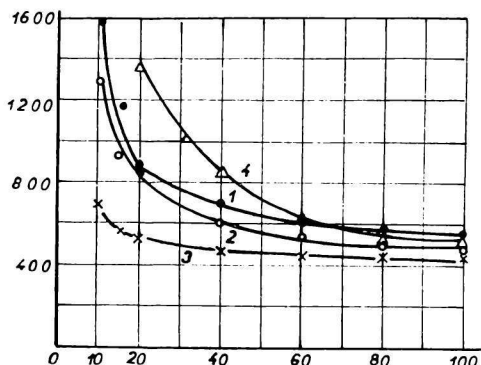
V procese vulkanizácie vzniká jediná priestorová štruktúra, v ktorej sú jednotlivé molekuly kaučuku navzájom spojené väzbami dvoch typov: väzbami medzimolekulového pôsobenia a chemickými väzbami o rôznej energii [1]. Pomer, koncentrácia a energia týchto väzieb určujú fyzikálno-chemické a mechanické vlastnosti vulkanizátov.

Jednotlivé gumárenské prísady rozlične vplývajú na technické vlastnosti hotového produktu. Z technologickej praxe je už dávno známe, že kysličník zinočnatý zlepšuje mechanické vlastnosti vulkanizátu, avšak iba v poslednom čase sa jeho vplyv vysvetľuje v spojitosti so zmenou štruktúry vulkanizátov [2].

### Experimentálna časť

Vplyv kysličníka zinočnatého na štruktúru vulkanizátov sa sledoval na základe výsledkov kinetiky napučievania spôsobom určenia rovnovážneho napučievania (maximálne napučevanie  $Q_m$ ). Sledovanie tvorby priečných väzieb ( $\nu/2$ ) medzi molekulami kaučuku pri vulkanizácii metódou napučievania je rýchle a dobre reprodukovateľné.

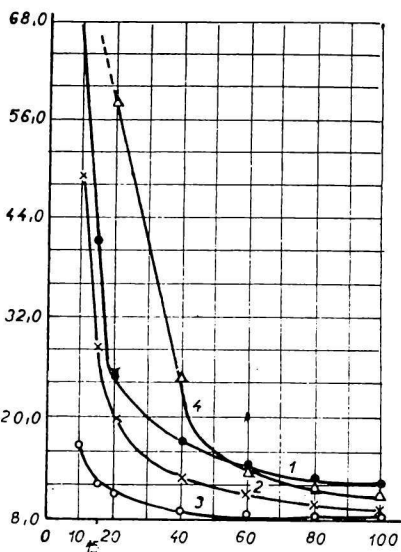
Z hodnôt napučievania  $Q_m$  znázornených na grafe 1 sa vypočítala molekulová váha úsekov reťazca molekuly ( $M_c$ ) a počet priečných väzieb ( $\nu/2$ ) podľa rovnice P. I. Flory-



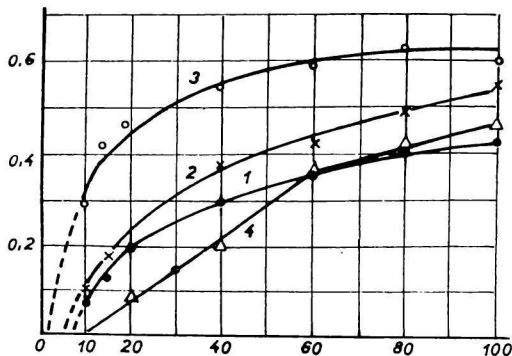
Graf 1. Kinetika napučievania vulkanizátov s MBT.

1. základná zmes: SKB 100 v. d., síra 3 v. d., PBNA 2 v. d.; 2. základná zmes + kyselina stearová 2 v. d.; 3. základná zmes + ZnO 5 v. d. + kyselina stearová 2 v. d.; 4. základná zmes + ZnO 5 v. d. Os poradnic:  $Q_m$ , obj. %, os úsečiek: doba vulkanizácie v minútach.

ho a I. Ir. Rehnera [3]. Vypočítané hodnoty uvádzame na grafe 2 a 3. Ako vidieť z grafu 2 a najmä z grafu 3, sám ZnO v zmesiach s merkaptobenzotiazolom (MBT) prakticky nezvyšuje počet priečných väzieb; naopak, na začiatku vulkanizácie spomaľuje



Graf 2. Zmena molekulovej váhy úsekov reťazca molekuly ( $M_c$ ) počas vulkanizácie. Os poradník:  $M_c \cdot 10^{-3}$ , os úsečík: doba vulkanizácie v minútach. Zloženie zmesi ako na grafe 1.



Graf 3. Kinetika tvorby priečných väzieb.

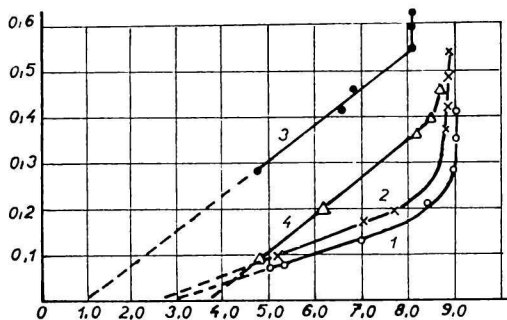
Os poradník: priečne väzby ( $\text{mól} \cdot 10^4/\text{g}$  zmesi), os úsečík: doba vulkanizácie v minútach. Ďalšie označenie ako na grafe 1.

proces priečného reťazenia, čo sa prejavilo v rozpustení vulkanizátu vulkanizovaného 10 minút (zloženie a označenie zmesi ako v práci [10]). V ďalšom procese vulkanizácie rýchlosť tvorenia priečných väzieb rastie tak, že na konci vulkanizácie sa stupeň priečného reťazenia rovná vulkanizátu bez kyslíčnika zinočnatého. Kyselina stearová málo pôsobí na tvorbu priečných väzieb. Najväčšia rýchlosť priečného reťazenia, ako aj najväčší počet priečných väzieb sa dosahuje pri súčasnej prítomnosti ZnO a kyseliny stearovej v zmesi (krivka 3 na grafe 1 a 3). Kyslíčnik zinočnatý teda plne prejaví svoj vplyv iba za prítomnosti kyseliny stearovej, keď vzniká stearát zinočnatý, ktorý sa lepšie rozpúšťa v kaučuku než ZnO.

Pôsobenie kyslíčnika zinočnatého na tvorbu priestorovej štruktúry ešte názornejšie vidieť na grafe 4. Počet priečných väzieb rastie s množstvom organicky viazanej síry vo všetkých zmesiach, avšak tento rast je najväčší v zmesi so ZnO a kyselinou stearovou (krivka 3). Napríklad pri rovnakom množstve organicky viazanej síry (osem gramátomov síry na jeden gram zmesi) je až trojnásobný. Rovnaké množstvo organicky viazanej síry vytvára teda rôzne množstvo priečných väzieb v závislosti od prítomnosti aktivátorov vulkanizácie.

Z grafu 4 ďalej vidieť, že ani jedna krivka neprechádza počiatkom, ale vytína na osi úsečík určitý úsek. Tento úsek je najmenší pri krivke 3, ktorá odpovedá zmesi obsahujúcej kyslíčnik zinočnatý a kyselinu stearovú. Z toho vyplýva, že k vzniku jedinej priesto-

rovej štruktúry vulkanizátu dochádza až vtedy, keď je určité množstvo síry viazané na kaučuk. Toto množstvo síry je menšie v zmesi so ZnO a kyselinou stearovou ako v zmesi bez aktivátorov. Možno to vysvetliť alebo tým, že v tomto prípade je menej síry viazané vnútramolekulovo, alebo tým, že v jednej sírnej priechnej väzbe (sírom mostíku) je menší počet atómov síry. V obidvoch prípadoch je však síra v zmesiach s aktivátormi ekonomickejšie využitá v procese vytvárania jedinej priestorovej štruktúry vulkanizátu. Preto vplyv kyslíčnika zinočnatého pri vulkanizácii zmesi s kaptaxom (MBT) spočíva v aktivácii priechneho reťazenia, t. j. v aktivácii vytvárania priestorovej štruktúry vulkanizátu a tým i v zlepšení jeho fyzikálno-mechanických vlastností.



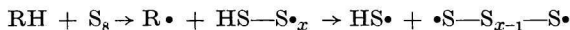
Graf 4. Závislosť tvorenia priechnych väzieb od množstva viazanej síry.

Os poradnic: priechne väzby (mól. 10<sup>4</sup>/g zmesi), os úsečiek: síra organicky viazaná (gram-atom. 10<sup>4</sup>/g zmesi). Ďalšie označenie ako na grafe 1.

Medzi počtom priechnych väzieb a organicky viazanou sírou existuje lineárna závislosť. Táto závislosť je však narušená vtedy, keď prakticky všetka síra je viazaná na kaučuk. Vytváranie nových priechnych väzieb, keď vo vulkanizáte nie je už voľná síra (takmer kolmé časti kriviek na grafe 4), svedčí o tom, že tieto vznikajú z polysulfidických väzieb, vzniknutých v začiatočných štádiách vulkanizácie.

## Diskusia

Na základe experimentálneho materiálu možno tvrdiť, že tvorba priestorovej štruktúry vulkanizátu je výsledkom viacerých chemických reakcií. Je to predovšetkým bezprostredné spájanie molekúl kaučuku sírnymi biradikálmi, pričom vznikajú prevažne polysulfidické väzby. Sírne biradikály sa tvoria vzájomným pôsobením organického urýchľovača, síry a kaučuku:

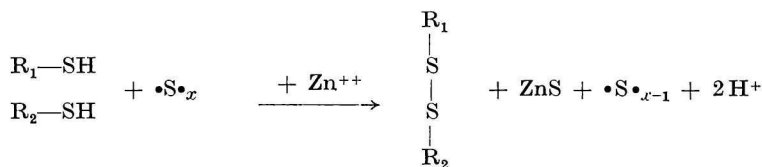


(RH = urýchľovač alebo molekula kaučuku.)

Radikál HS• alebo H<sub>2</sub>S môže sa viazať na dvojité väzby molekúl kaučuku alebo môže reagovať so sírou, pričom vznikajú merkaptány kaučuku, resp. tiolové radikály. Viazanie posledných na molekule kaučuku nevedie k bezprostrednému vytváraniu priechnych väzieb; naopak, dochádza k tvorbe vnútramolekulových cyklických väzieb. Preto v zmesiach so samotným kap-

taxom tvorí sa málo priečných väzieb (krivka 1 na grafe 4), keďže v tomto prípade vzniká mnoho  $H_2S$  aj ako výsledok reakcie medzi MBT, sírou a kyselinou stearovou. Kyslíčnik zinočnatý prítomný v zmesiach reaguje so sírovodíkom. Ešte rýchlejšie prebieha táto reakcia za prítomnosti kyseliny stearovej, keďže sa tvorí stearát zinočnatý. Preto v zmesiach s kyslíčnikom zinočnatým a s kyselinou stearovou vzniká viac priečných väzieb.

Priečne väzby môžu vznikáť aj oxydáciou merkaptánov kaučuku. Podľa mienky rozličných autorov oxydácia môže byť spôsobená alebo sírou [4], alebo kyslíčnikom zinočnatým [5]. Bloomfield [6] tvrdí, že  $ZnO$  katalyzuje oxydáciu merkaptánov sírou; podobný vplyv môžu vraj vyvolávať aj amíny. Väčšina týchto autorov pripúšťa, že pri oxydácii vzniká  $H_2S$ , avšak popierajú, žeby reagoval so  $ZnO$  za vzniku  $ZnS$ . Iní autori [7] tvrdia, že úlohou zlúčenín zinku pri vulkanizácii je udržiavať optimálnu „hladinu“  $H_2S$ , ktorý v malých množstvách katalyzuje a vo veľkých inhibuje vulkanizáciu. Na základe týchto predstáv a nášho experimentálneho materiálu [8] možno tvorbu priečných väzieb oxydáciou merkaptánov kaučuku schematicky znázorniť takto:



( $R_1, R_2$  = molekuly kaučuku.)

Napokon priečne väzby vznikajú aj rozpadom polysulfidických väzieb, ktoré sa utvorili bezprostredným spojením molekúl kaučuku sírnymi biradiálmi alebo oxydáciou tiolových skupín kaučuku. Takto vzniknuté sírne väzby obsahujú menší počet atómov síry na jednu priečnu väzbu. Tento proces tvorby nových priečných väzieb prebieha počas celej vulkanizácie, avšak prevláda na konci vulkanizácie, keď je všetka síra viazaná na kaučuk (kolmé časti kriviek na grafe 4). Obzvlášť sa to prejavuje v zmesiach bez kyslíčnika zinočnatého. V zmesiach bez  $ZnO$  sa teda vytvára viac polysulfidických väzieb a menej monosulfidických a disulfidických väzieb, a preto aj viac nových priečných väzieb vzniknutých rozpadom už jestvujúcich polysulfidických väzieb. O tom sme sa presvedčili aj pokusmi s vulkanizátmi bez kyslíčnika zinočnatého, ktoré boli 8—10 hodín nahrievané v dusíkovej atmosfére pri teplote  $126^\circ C$ . Maximálne napučíavanie  $Q_m$  pred nahrievaním bolo 5,94, po nahrievaní 5,1 a 5,2. Naproti tomu  $Q_m$  vulkanizátov s kyslíčnikom zinočnatým vzrastalo, čo hovorí o ich čiastočnej reverzii. V predchádzajúcej práci [9] sme dokázali, že táto skutočnosť súvisí s tvorbou  $ZnS$ . Podrobne sa týmto problémom budeme zaoberať neskôr.

## Súhrn

Sledoval sa vplyv kysličníka zinočnatého a kyseliny stearovej na štruktúru vulkanizátov v zmesiach s merkaptobenzotiazolom na základe výsledkov kinetiky napučievania.

Zistilo sa, že kysličník zinočnatý za prítomnosti kyseliny stearovej podstatne vplýva na rýchlosť a stupeň priečného sieťovania vulkanizátov.

Na tvorbe priečných väzieb (sírných mostíkov) sa zúčastňujú viaceré reakcie: bezprostredné spájanie molekúl kaučuku sírnymi biradikálmi, pričom vznikajú prevažne polysulfidické väzby; oxydácia merkaptánu kaučuku ( $-SH$  skupín), ktorá vedie k monosulfidickým, disulfidickým a polysulfidickým väzbám; rozpad polysulfidických väzieb vedúcich k vzniku nových priečných väzieb s menším počtom atómov síry v jednej priečnej väzbe.

Kysličník zinočnatý rozlične vplýva na jednotlivé reakcie: prvé dve aktívuje, kým poslednú spomaľuje, pretože reaguje s polysulfidickou sírou za vzniku sírnika zinočnatého.

## ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВУЛКАНИЗАЦИИ (II) ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ЦИНКА НА СТРУКТУРУ ВУЛКАНИЗАТОВ

И. БЕНИСКА, Б. ДОГАДКИН

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Bratislave

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

### Выводы

В работе исследовалось влияние окиси цинка и стеариновой кислоты на структуру вулканизатов в смесях с меркаптобензотиазолом по данным кинетики набухания.

Установлено, что окись цинка в присутствии стеариновой кислоты существенно влияет на скорость и степень поперечного сшивания вулканизатов.

При образовании поперечных связей (серных мостиков) принимают участие многие реакции: непосредственное соединение молекул каучука серными бирадикалами, причем возникают, главным образом, полисульфидные связи; окисление меркаптанов каучука (сульфгидрильных групп), которое ведет к возникновению моно-, ди- и полисульфидных связей; распад полисульфидных связей в результате чего образуются новые поперечные связи с меньшим числом атомов серы в одной поперечной связи.

Окись цинка различно влияет на отдельные реакции: первые реакции активировать и последнюю замедляет, так как реагирует с полисульфидной серой, образуя сульфид цинка.

Поступило в редакцию 1. 11. 1957 г.

EINFLUSS VON AKTIVATOREN AUF DEN VULKANISATIONS-  
PROZESS (II)  
EINFLUSS VON ZINKOXYD AUF DIE STRUKTUR  
DER VULKANISATE

J. BENISKA, B. DOGADKIN

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

Lomonossow-Institut für leichte chemische Technologie in Moskau

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchten die Autoren den Einfluss von ZnO und Stearinsäure auf die Struktur der Vulkanisate in Mischungen mit Mercaptobenzthiazol, u. zw. auf der Grundlage der Ergebnisse der Kinetik der Quellung.

Es wurde festgestellt, dass ZnO in Gegenwart von Stearinsäure wesentlich auf die Geschwindigkeit und den Grad der Quervernetzung der Vulkanisate Einfluss ausübt.

An der Bildung von Querverbindungen (Schwefelbrücken) sind mehrere Reaktionen beteiligt: die unmittelbare Vereinigung der Kautschukmoleküle mit den Schwefelbiradikalen, wobei vorwiegend Polysulfidbindungen entstehen; die Oxydation des Kautschuk-Mercaptans (der —SH Gruppen), welche zu Mono-, Di- und Polysulfidbindungen führt; der Zerfall der Polysulfidbindungen, welche zur Entstehung neuer Querverbindungen mit einer kleineren Anzahl von Schwefelatomen in einer Querverbindung führen.

ZnO übt auf die einzelnen Reaktionen einen verschiedenartigen Einfluss aus: die beiden ersten der angeführten Reaktionen werden durch ZnO aktiviert, die letzte Reaktion wird verlangsamt, weil ZnO mit dem polysulfidischen Schwefel unter Entstehung von ZnS reagiert.

In die Redaktion eingelangt den 1. 11. 1957

LITERATÚRA

1. Dogadkin B. A., Tarasová Z. N., Dokl. Akad. nauk SSSR 85, 1069 (1952). —
2. Adams H. E., Johnson B. L., Ind. Eng. Chem. 45, 1539 (1953). — 3. Flory P. I., Rehner I. Ir., J. Chem. Phys. 11, 52 (1943). — 4. Fischer H. L., Ind. Eng. Chem. 31, 1381 (1939). — 5. Barton B. C., Hart E. J., Rubber Chem. Technol. 26, 510 (1953). —
6. Bloomfield G. F., Rubber Chem. Technol. 21, 543 (1948); J. Polymer Sci. 1, 312 (1946). — 7. Craig D., Juve A. E., Davidson W. L., Semon W. L., Hay D. C., J. Polymer Sci. 8, 321 (1952). — 8. Beniska J., *Dizertácia*, Moskva 1955. — 9. Dogadkin B., Beniska J., Kolloid. ž. 18, 167 (1956); Beniska J., Dogadkin B., Chem. zvesti 12, 304 (1958). — 10. Beniska J., Dogadkin B., Chem. zvesti 12, 304 (1958).

Došlo do redakcie 1. 11. 1957