

VPLYV AKTIVÁTOROV NA PROCES VULKANIZÁCIE (III) PÔSOBENIE KYSLIČNÍKA ZINOČNATÉHO NA PROCES VULKANIZÁCIE ZMESÍ S DIFENYLGUANIDÍNOM

JOZEF BENISKA

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predošlých prácach [1, 2] sme dokázali, že kysličník zinočnatý nielenže neurýchľuje viazanie síry na nátriumbutadiénový kaučuk, ale v prítomnosti merkaptobenzotiazolu (kaptaxu) spôsobuje zmenšenie tejto rýchlosti. Vplyv ZnO na proces vulkanizácie v zmesiach s difenylguanidínom (denaxom — DPG) je doteraz veľmi málo preštudovaný, a to jednak preto, že mechanizmus pôsobenia DPG ako urýchľovača vulkanizácie je málo známy, jednak preto, že i teórie, ktoré vysvetľujú pôsobenie amínov ako urýchľovačov [3], nepredpokladajú nevyhnutne prítomnosť kysličníka zinočnatého ako v prípade urýchľovačov obsahujúcich vo svojej molekule atóm síry. Iba niektorí autori [4] sa domnievajú, že ZnO alebo jeho zlúčeniny sú zdrojom H₂S potrebného pre vznik amínového komplexu.

V poslednom čase sa viac pozornosti venovalo štúdiu vzniku rozličných štruktúr vulkanizátov v závislosti od typu organických urýchľovačov [5]. Dokázalo sa, že za prítomnosti difenylguanidínu vzniká mnoho polysulfidických väzieb. Avšak ako pôsobí DPG na tvorenie polysulfidických väzieb a aká je úloha kysličníka zinočnatého pri vulkanizácii v zmesiach s DPG, doteraz nie je známe. Preto cieľom tejto práce bolo sledovať vplyv ZnO na proces vulkanizácie zmesí s DPG.

Experimentálna časť

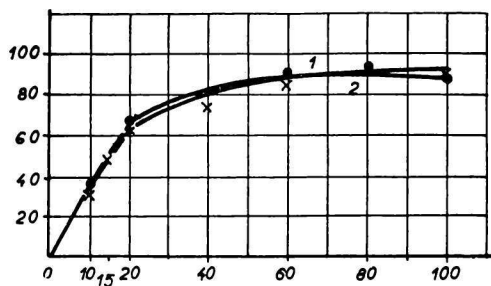
Pôsobenie kysličníka zinočnatého na proces vulkanizácie v prítomnosti urýchľovača DPG sa sledovalo v zmesiach z nátriumbutadiénového kaučuku (SKB-35, tzv. beztyčový kaučuk s obsahom sodíka 0,67 %, počítané na Na₂CO₃) a v zmesiach z prírodného kaučuku (Smoked sheet). Zmesi sa pripravovali na laboratórnom dvojvalci a vulkanizovali sa pri teplote 142 °C.

Vo vulkanizátoch extrahovaných 60 hodín studeným acetónom sa množstvo viazanej síry stanovovalo alebo oxydáciou vzoriek kyselinou dusičnou a brómom za prítomnosti kysličníka horečnatého gravimetricky, alebo podľa Grote—Krekelera [6]. V niektorých zmesiach sa ZnS stanovoval jodometricky. Tvorenie priečnych väzieb sa sledovalo z kinetiky rovnovážneho napučievania (*Qm*); výpočet sa robil podľa rovnice P. I. Flo-ryho a I. Ir. Rehnera [7]. Podrobný pracovný postup pri uvedených stanoveniach sme už opísali [8]. Zloženie niektorých sledovaných zmesí je v tab. 1.

Na grafe 1 je znázornená kinetika viazania síry na technický kaučuk SKB-35. Z grafu vidieť, že ani počas 100 minútovej vulkanizácie sa nenaviaže všetka síra; naopak ku koncu vulkanizácie množstvo voľnej síry vzrastá. Ďalej z grafu vidieť, že ZnO prakticky neovplyvňuje na rýchlosť viazania síry na kaučuk. Preto sa predpokladalo, že kysličník

Tabuľka 1

Označenie zmesí	0	1	2	3	4
Zloženie váh. diely					
SKB-35	100	100	100	—	—
Smoked	—	—	—	100	100
síra	3	3	3	3	3
DPG	—	1,2	1,2	—	1,2
MBT	1	—	—	1	—
ZnO	—	—	5	5	3
kyselina stearová	—	—	2	1	1
neozón D	2	2	2	—	—
MB	—	—	—	1	1

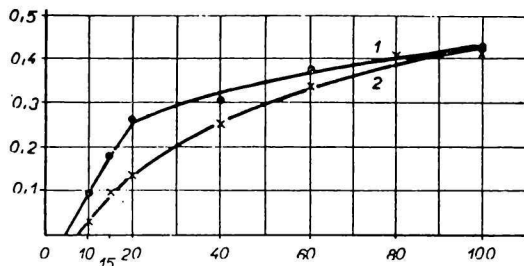


Graf 1. Kinetika viazania síry v zmesiach z SKB-35 s difenylguanidínom. Označenie kriviek na všetkých grafoch odpovedá označeniu zmesí v tab. 1. Os poradníc: $\frac{S \text{ organicky viazaná}}{S \text{ celková}}$. 100 v percentách, os úsečiek: vulkanizácia v minútach.

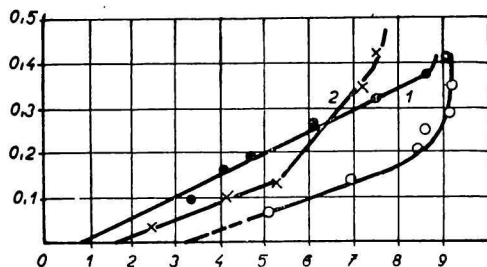
zinočnatý bude vplývať na rýchlosť priechneho sietovania podobne ako v zmesiach s kap-taxom [1, 2]. Avšak z grafu 2 a 3 je zrejmé, že ZnO nezvyšuje rýchlosť priechneho sieto-

vania; naopak v počiatočných štádiách vulkanizácie je táto menšia ako v zmesiach bez ZnO. Výsledné množstvo priečných väzieb je prakticky rovnaké v oboch zmesiach.

Ak porovnáme uhol kriviek 1 a o na grafe 3, vidíme, že v zmesi so samotným DPG (bez ZnO a kyseliny stearovej) vzniká pri jednom a tom istom množstve organický viazanej síry väčšie množstvo priečných väzieb ako v zmesi so samotným kaptaxom (krivka o).



Graf 2. Kinetika tvorby priečných väzieb v zmesiach z SKB-35 s difenylguanidínom. Os poradnic: priečne väzby (móly · 10⁴/g zmesi), os úsečíek: vulkanizácia v minútach.



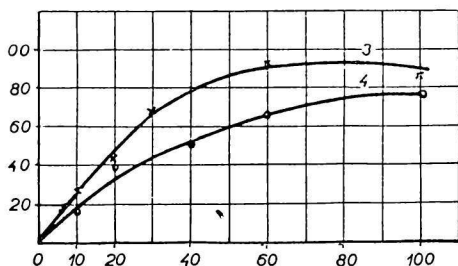
Graf 3. Závislosť tvorenia priečných väzieb od množstva viazanej síry. Os poradnic: priečne väzby (móly · 10⁴/g zmesi), os úsečíek: síra organicky viazaná (gramatóm · 10⁴/g zmesi).

Toto platí až do optima vulkanizácie (v prípade DPG 60 minút a v zmesi s MBT 40 minút). Závislosť rastu priečných väzieb od organicky viazanej síry v zmesiach s DPG je prakticky stále lineárna; v zmesiach s MBT ku koncu vulkanizácie prudko rastie. Je to spôsobené rôznym charakterom reakcií tvorenia priečných väzieb.

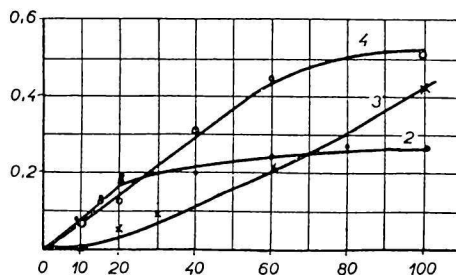
Z grafu 1, 2 a 3 vyplýva, že kyslíčnik zinočnatý prakticky nepôsobí na proces vulkanizácie v zmesiach z nátriumbutadiénového kaučuku v prítomnosti difenylguanidínu. Závislosť získané pre SKB nemusia však platiť pre prírodný kaučuk. Bolo preto žiadúce sledovať vplyv ZnO na vulkanizáciu zmesi z prírodného kaučuku, a to tým viac, že prírodný kaučuk obsahuje rozličné nekaučukové prímеси, ktoré značne vplyvajú na rýchlosť vulkanizácie a na vlastnosti vulkanizátov.

Na grafe 4, 5 a 6 sú zobrazené experimentálne výsledky štúdia vplyvu ZnO na vulkanizáciu zmesi z prírodného kaučuku. Z grafu 4 vidieť, že priebeh kriviek znázorňujúcich kinetiku viazania síry je podobný ako v zmesiach z SKB-35, avšak rýchlosť je v tomto prípade menšia (chýbajú sodné zlúčeniny, ktoré ako je známe, zvyšujú rýchlosť viazania síry). Medzi množstvom organicky viazanej síry v zmesiach s MBT a DPG je veľký rozdiel. Vysvetľuje to skutočnosť, že v oboch zmesiach vzniká rôzne množstvo ZnS

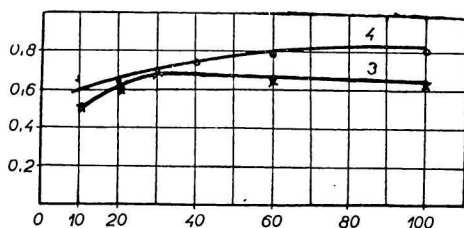
(pozri graf 5). Z grafu 5 ďalej vidieť, že na tvorenie ZnS vplyva jednak typ kaučuku (v prírodnom kaučuku sa tvorí viac ZnS ako v SKB), jednak typ urýchľovača (ZnS vzniká vo väčšom množstve v zmesiach s DPG). Najviac ZnS sa tvorí v zmesiach z prírodného kaučuku za prítomnosti urýchľovača DPG. Pôsobenie aktivátorov závisí teda jednak od typu urýchľovača, jednak od typu kaučuku.



Graf 4. Kinetika viazania síry v zmesiach z prírodného kaučuku. Označenie ako na grafe 1.



Graf 5. Kinetika tvorby ZnS v zmesiach z SKB-35 a z prírodného kaučuku s difenylguanidínom a merkaptobenziazolom. Os poradnic: síra viazaná ako ZnS v percentách, os úsečiek: vulkanizácia v minútach.



Graf 6. Kinetika tvorby priečných väzieb v zmesiach z prírodného kaučuku. Os poradnic: priehne väzby (móly $\cdot 10^4$ /g zmesi), os úsečiek: vulkanizácia v minútach.

Z grafu 3 vyplýva, že DPG čiastočne plní funkciu ZnO, t. j. pôsobí na tvorenie priečných väzieb. Preto v zmesi z prírodného kaučuku sa brali 3 váhové diely ZnO. Napriek tomu počet priečných väzieb je väčší v zmesi s DPG ako v zmesi s kaptaxom za ináč rovnakých podmienok (graf 6). Na druhej strane sa mechanickými skúškami dokázalo, že vulkanizáty bez ZnO majú veľmi malé pevnosti aj v prítomnosti DPG. To znamená, že určité množstvo ZnO v zmesiach z prírodného kaučuku je potrebné, aby vulkanizácia správne prebiehala. Ináč je to v zmesiach z SKB-35. V tomto prípade sú však prítomné sodné zlúčeniny, ktoré môžu do určitej miery nahradiť ZnO v niektorých reakciách.

Diskusia

Na základe experimentálneho materiálu možno tvrdiť, že kyslíčnik zinočnatý málo vplyva na rýchlosť viazania síry v zmesiach s difenylguanidínom. K podobnému záveru sa došlo už pri sledovaní vplyvu ZnO na rýchlosť via-

zania síry v zmesiach s kaptaxom [1, 2]. Zdá sa, že tento poznatok možno rozšíriť aj na vplyv ZnO na iné organické urýchľovače, t. j. že aktivácia procesu vulkanizácie spôsobená kyslíčnikom zinočnatým nespočíva len v aktivácii organických urýchľovačov.

V predošlých prácach [1, 2, 8] sme dokázali, že ZnO za prítomnosti kyseliny stearovej v zmesiach s kaptaxom podstatne vplyva na tvorbu priečných väzieb. Je preto veľmi zaujímavá experimentálna skutočnosť, že ZnO v zmesiach z SKB-35 v prítomnosti denaxu prakticky neovplyvňuje na tvorbu priečných väzieb. Z porovnania počtu priečných väzieb v zmesiach z SKB bez ZnO za prítomnosti DPG a MBT (graf 3, krivka 1 a o) a v zmesiach z prírodného kaučuku (graf 6), kde v zmesi s MBT je 5 váhových dielov ZnO a v zmesiach s DPG iba 3 váhové diely ZnO, vidieť, že difenylguanidín pôsobí nejakým spôsobom na tvorenie priečných väzieb, pretože v oboch prípadoch v zmesiach s DPG ich vzniká väčšie množstvo.

Priečne väzby vo vulkanizátoch vznikajú prevažne ako výsledok bezprostredného viazania sírnych biradikálov na molekulu kaučuku. V prítomnosti nízkomolekulových látok (H_2 , H_2S atď.) dochádza k inhibícii reakcií priečného sietovania sírnymi biradikálmi, pretože vznikajú polysulfidické tioly (HS^{\bullet}_x alebo HS_nH), ktoré naviazaním na molekuly kaučuku (na polymérny radikál alebo dvojité väzby) nedávajú bezprostredne priečne väzby, ale merkaptány kaučuku. Keďže v zmesiach s MBT vzniká väčšie množstvo H_2S [9], počet priečných väzieb je malý. Kyslíčnik zinočnatý v prítomnosti kyseliny stearovej napomáha tvorbe priečných väzieb jednak tým, že reaguje s H_2S , jednak tým, že pôsobí na oxydáciu vzniknutých tiolov kaučuku, pričom vznikajú aj priečne väzby.

V zmesiach s DPG vzniká menej H_2S , preto i viac sírnych biradikálov sa môže zúčastňovať na vytváraní priečných väzieb. Okrem toho DPG, ako uvádza G. Bloomfield [10], katalyzuje aj oxydáciu tiolov kaučuku, čo vedie opäť k tvorbe priečných väzieb. Preto v zmesiach so samotným DPG vzniká viac priečných väzieb ako v podobných zmesiach s MBT, pretože DPG plní aj funkciu ZnO a tým i aktivátora vulkanizácie. Potreba ZnO v zmesiach z prírodného kaučuku za prítomnosti DPG sa vysvetľuje vznikom väčšieho množstva H_2S v tomto kaučuku, čo sa prejavuje vo väčšom množstve ZnS (pozri graf 5). Vznik rôzneho množstva ZnS v závislosti od druhu kaučuku zistil aj C. Hull a spolupracovníci [11]. V zmesiach z nátriumbutadiénového kaučuku vzniká jednak menej H_2S , jednak tento kaučuk obsahuje sodné zlúčeniny, ktoré pôsobia podobne ako ZnO. Preto pridanie ZnO do zmesí s DPG vedie pravdepodobne najmä na začiatku vulkanizácie k vzájomnej reakcii a tým k obmedzeniu pôsobenia DPG ako aktivátora vulkanizácie, čo sa prejaví v menšom počte priečných väzieb.

Difenylguanidín pôsobí teda nielen na viazanie síry na kaučuk, ale aj na

priečne sieťovanie, čím plní aj funkciu aktivátora vulkanizácie. Tento problém si však vyžaduje ďalšie štúdium.

Súhrn

V práci sa sledoval vplyv kysličníka zinočnatého na rýchlosť viazania síry na nátriumbutadiénový (SKB-35) a prírodný kaučuk (Smoked sheet) v zmesiach s difenylguanidínom. Dokázalo sa, že ZnO prakticky nevplyva na túto rýchlosť.

Sledoval sa vplyv ZnO na tvorenie priečných väzieb pri vulkanizácii zmesi z obidvoch kaučukov. Pri tom sa zistilo, že ZnO prakticky nevplyva na tvorenie priečných väzieb v zmesiach z SKB-35 za prítomnosti difenylguanidínu. V zmesiach so samotným DPG sa tvorí väčšie množstvo priečných väzieb ako v podobných zmesiach s MBT.

V zmesiach z prírodného kaučuku ZnO vplyva na tvorenie priečných väzieb vo vulkanizátoch; pritom v zmesiach s DPG vzniká viac priečných väzieb ako v zmesiach s MBT.

Pri vulkanizácii vzniká ZnS. Jeho množstvo závisí od typu urýchľovača, ako aj od typu kaučuku. Najviac sírnika zinočnatého vzniká v zmesiach z prírodného kaučuku za prítomnosti DPG.

ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВУЛКАНИЗАЦИИ (III) ДЕЙСТВИЕ ОКИСИ ЦИНКА НА ПРОЦЕСС ВУЛКАНИЗАЦИИ СМЕСЕЙ С ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ

ИОСИФ БЕНИСКА

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе исследовалось влияние окиси цинка на скорость присоединения серы к натрийбутиленовому (СКБ-35) и натуральному каучуку (Смокед-шит) в смесях с дифенилгуанидином. Установлено, что окись цинка практически не влияет на эту скорость.

Исследовалось влияние окиси цинка на образование поперечных связей во время вулканизации смесей из двух каучуков. При этом было установлено, что окись цинка практически не влияет на образование поперечных связей в смесях из СКБ-35 в присутствии дифенилгуанидина. В смесях с одним дифенилгуанидином возникает больше поперечных связей чем в подобных смесях с меркаптобензотиазолом.

В смесях из натурального каучука окись цинка влияет на образование поперечных связей в вулканизатах; при этом в смесях с дифенилгуанидином возникает больше поперечных связей чем в смесях с меркаптобензотиазолом.

При вулканизации образуется сульфид цинка. Количество сульфида цинка зависит как от типа ускорителя, так и от типа каучука. Больше всего возникает сульфида цинка в смесях из натурального каучука в присутствии дифенилгуанидина.

Поступило в редакцию 3. 4. 1958 г.

EINFLUSS VON AKTIVATOREN AUF DEN VULKANISATIONS-
PROZESS (III)
EINWIRKUNG VON ZINKOXYD AUF DEN VULKANISATIONS-
PROZESS VON MISCHUNGEN MIT DIPHENYLGUANIDIN

JOZEF BENISKA

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von ZnO auf die Geschwindigkeit der Bindung des Schwefels bei Butadiennatrium-Kautschuk (SKB-35) und Naturkautschuk (Smoked Sheet) in Mischungen mit Diphenylguanidin untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass ZnO auf diese Geschwindigkeit praktisch keinen Einfluss ausübt.

Es wurde ferner der Einfluss von ZnO auf die Bildung von Querverbindungen während der Vulkanisation in Mischungen aus beiden Kautschukarten untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass ZnO praktisch die Bildung von Querverbindungen in Mischungen aus SKB-35 in Anwesenheit von Diphenylguanidin nicht beeinflusst. In Mischungen nur mit DPG entstehen mehr Querverbindungen als in ähnlichen Mischungen mit MBT.

In Mischungen aus Naturkautschuk beeinflusst ZnO die Bildung von Querverbindungen in den Vulkanisaten; dabei entstehen in Mischungen mit Diphenylguanidin mehr Querverbindungen, als in Mischungen mit Mercaptobenzthiazol.

Bei der Vulkanisation entsteht ZnS. Die Menge des ZnS hängt einerseits vom Typ des Beschleunigers, andererseits vom Typ des Kautschuks ab. Am meisten ZnS entsteht in Mischungen aus Naturkautschuk in Anwesenheit von DPG.

In die Redaktion eingelangt den 3. 4. 1958

LITERATÚRA

1. Dogadkin B., Beniska J., Kolloid. ž. 18, 167 (1956).
2. Beniska J., Dogadkin B., Chem. zvesti 12, 376 (1958).
3. Ostromyslenskij J., Ž. rus. fiz. chim. obšč. 47, 1453 (1915); Kratz G., Flover A., Coolidge C., J. Ind. Eng. Chem. 12, 317 (1920).
4. Taranenko I., Legk. prom. 3, 24 (1955).
5. Dogadkin B., Tarasová Z., Kolloid. ž. 15, 347 (1953); Tichomirová N., Kuzminskij A., Ž. fiz. chim. 29, 1278 (1955).
6. Franta I., Gumárenská technologie I, Praha 1953.
7. Flory P. I., Rehner I. Jr., J. Chem. Phys. 11, 52 (1943).
8. Beniska J., Dizertácia, Moskva 1955; Beniska J., Rosner P., Výskumná zpráva, Chemická fakulta, Bratislava 1957.
9. Dogadkin B., Tutorskij I., Pevzner D., Dokl. Akad. nauk SSSR 112, 449 (1957).
10. Bloomfield G., J. Polymer Sci. 1, 312 (1946).
11. Hull C., Weinlands L., Olsen I., France H., Rubber Chem. Techn. 21, 553 (1948).

Došlo do redakcie 3. 4. 1958