

# VPLYV AKTIVÁTOROV NA PROCES VULKANIZÁCIE (I) PÔSOBENIE KYSLIČNÍKA ZINOČNATÉHO NA RÝCHLOSŤ VIAZANIA SÍRY NA KAUČUK

J. BENISKA, B. DOGADKIN

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Lomonosovov ústav ľahkej chemickej technológie v Moskve

Vulkanizácia kaučuku sa v súčasnej dobe uskutočňuje pomocou síry, organických urýchlovačov a aktivátorov vulkanizácie. Ako aktivátory sa používajú kysličníky kovov, z ktorých najrozšírenejší je kysličník zinočnatý.

Väčšina vedeckých pracovníkov usudzovala a dodnes usudzuje, že kysličník zinočnatý je aktivátorom (promótorom) organických urýchlovačov. Preto všetky teórie, ktoré objasňujú mechanizmus organických urýchlovačov, sú vo väčšej alebo menšej miere spojené s reakciami, v ktorých vystupuje ZnO [1, 2, 3].

Objasnenie mechanizmu pôsobenia organických urýchlovačov pomocou kysličníka zinočnatého bolo výsledkom snahy bádateľov vysvetliť tento proces jednou reakciou. Vychádzalo sa z týchto experimentálnych zistení: pri vulkanizácii vznikajú za prítomnosti kysličníka zinočnatého zinkové soli urýchlovačov; tvorí sa ZnS; prídanie ZnO spôsobuje lepšie mechanické vlastnosti vulkanizátov. Vulkanizácia sa pokladala za jednu reakciu (viazanie síry). Málo bolo známe aj o vplyve jednotlivých gumárenských prísad na rýchlosť viazania síry a na mechanické vlastnosti vulkanizátov.

V poslednom čase sa niektorí autori [4] domnievajú, že kysličník zinočnatý viac vplýva na tvorenie priestorovej štruktúry vulkanizátu ako na rýchlosť viazania síry. Jednako mienky autorov, ako aj experimentálny materiál sú často protichodné. Preto vplyv aktivátorov si vyžaduje ďalšie štúdium.

## Experimentálna časť

### *Pôsobenie kysličníka zinočnatého na rýchlosť viazania síry na kaučuk*

Vplyv ZnO na kinetiku viazania síry sa sledoval v zmesiach nátriumbutadiénového kaučuku (SKB-35), získaného polymerizáciou v plynnej fáze pastovým katalyzátorom (tzv. beztyčový kaučuk) s obsahom 0,67 % Na (počítané na Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Zmesi sa pripravovali na laboratórnom dvojvalci a vulkanizovali sa v elektrickom lise pri teplote 142 °C. Zloženie základnej zmesi bolo: SKB 100, síra 3, fenyľ-β-naftylamín 2 (čísla znamenajú váhové diely). K tejto zmesi sa podľa potreby pridávali ďalšie prímеси: kysličník zinočnatý, kyselina stearová a organické urýchlovače (merkaptobenzotiazol — MBT, difenyľguanidín — DPG).

Vo vulkanizátoch sa množstvo voľnej síry a ZnS stanovovalo jodometricky a množstvo viazanej síry po extrakcii acetónom oxydáciou vzoriek zmesou kyseliny dusičnej a brómom za prítomnosti kysličníka horečnatého gravimetricky [5].

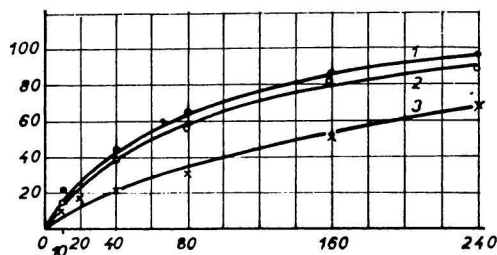
V práci sa sledoval vplyv ZnO a kyseliny stearovej osobitne, ako aj ich kombinovaný účinok na kinetiku viazania síry, a to v zmesiach z technického kaučuku i v zmesiach s kaučukom zbaveným sodíka. Zloženie, ako aj označenie zmesí uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

Názov prísad	Označenie	B-2	B-3	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
SKB		100a	100a	100	100	100	100	100
síra		3	3	3	3	3	3	3
kyslíčnik zinočnatý		5	5	—	5	—	5	5
kyselina stearová		2	—	—	2	—	2	—
neozón D		2	2	—	—	2	2	—

a) SKB-30 s obsahom 0,56 % Na. Čísla znamenajú váhové diely.

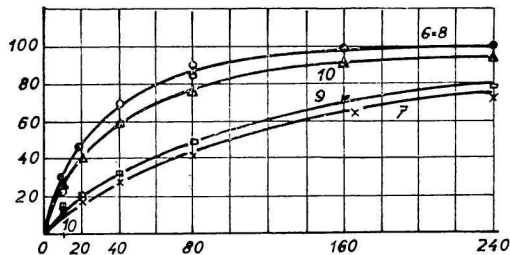
Na grafe 1 a 2 je zobrazená kinetika viazania síry v zmesiach z technického kaučuku (SKB-35) bez urýchľovača. Ako vidieť, prídanie kyslíčnika zinočnatého spôsobuje niektoré zníženie organicky viazanej síry. (Organicky viazaná síra je množstvo síry, ktoré dostaneme po odpočítaní neorganicky viazanej síry v podobe ZnS od celkového množstva viazanej síry.) Prítomnosť kyslíčnika zinočnatého a kyseliny stearovej súčasne zapričiňuje značné zmenšenie rýchlosti viazania síry na kaučuk, a to v prítomnosti antioxydanta i bez neho.



Graf 1. Kinetika viazania síry v zmesiach s SKB-30 bez urýchľovača.

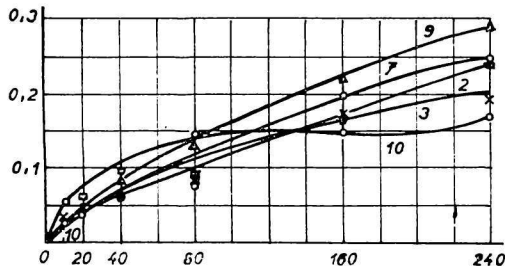
1. základná zmes; 2. B-2; 3. B-3. Os poradnic:  $\frac{S \text{ viazaná}}{S \text{ celková}} \cdot 100 \%$ ,  
os úsečiek: vulkanizácia v minútach.

Už prv sme dokázali [6], že zníženie rýchlosti viazania síry na kaučuk je spôsobené neutralizáciou urýchľujúceho účinku sodných zlúčenín kyselinou stearovou, pričom



Graf 2. Kinetika viazania síry v zmesiach s SKB—35 bez urýchľovača. 6. B—6; 7. B—7; 8. B—8; 9. B—9; 10. B—10. Ďalšie označenie ako na grafe 1.

vzniká stearát sodný. Neozón D prakticky neovplyvňuje na rýchlosť viazania síry; vplyva však na tvorbu sírnika zinočnatého vo vulkanizáte (pozri graf 3). Najviac ZnS vzniká v zmesiach, v ktorých je kyselina stearová a antioxydant.



Graf 3. Kinetika tvorenia ZnS v zmesiach s SKB—30 a SKB—35. 2. B—2; 3. B—3; 7. B—7; 9. B—9; 10. B—10. Os poradnic: síra viazaná ako ZnS v percentách, os úsečiek: vulkanizácia v minútach.

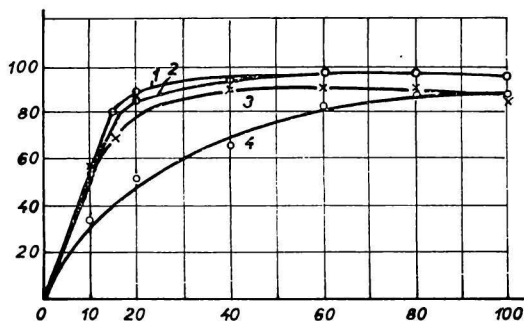
Vplyv aktivátorov na kinetiku viazania síry na kaučuk sa sledoval i v zmesiach s urýchľovačmi. V tab. 2 je uvedené zloženie a označenie niektorých zmesí.

Na grafe 4 je znázornený priebeh vulkanizácie v zmesi s kaptaxom (MBT). Ako vidieť, kyslíčnik zinočnatý v podstate zmenšuje rýchlosť viazania síry na kaučuk; kyselina stearová prakticky neovplyvňuje túto rýchlosť. Avšak prv sa dokázalo, že kyselina stearová znižuje rýchlosť viazania síry v zmesiach bez urýchľovača v dôsledku neutralizácie urýchľujúceho účinku sodných zlúčenín. Preto v zmesiach s kaptaxom kyselina stearová musí spôsobovať jeho aktiváciu a tým i urýchlenie viazania síry na kaučuk. Kyselina stearová v zmesiach s kaptaxom zapríčiňuje teda jednak neutralizáciu sodných zlúčenín a tým aj zníženie rýchlosti, jednak aktiváciu kaptaxu, čo sa prejaví zvýšením rýchlosti; avšak výsledná rýchlosť viazania síry na kaučuk sa prakticky nelíši od rýchlosti zmesi so samotným kaptaxom (B-12). Preto možno očakávať, že v zmesiach s kaučukom očisteným od sodných zlúčenín kyselina stearová bude zvyšovať rýchlosť viazania síry

Tabuľka 2

Názov prísad	Označenie	B-12	B-13	B-14	B-16	B-Ca	B-Da	B-21	B-22
SKB-35		100	100	100	100	100	100	100	100
síra		3	3	3	3	3	3	3	3
kyslíčnik zinočnatý		—	—	5	5	—	5	—	5
kyselina stearová		—	2	2	—	—	2	—	2
MBT		1	1	1	1	1	1	—	—
DPG		—	—	—	—	—	—	1,2	1,2
neozón D		2	2	2	2	2	2	2	2

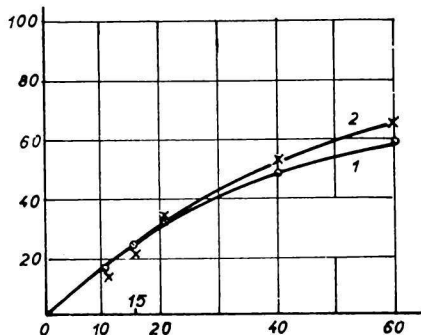
a) SKB-35 očistený od sodných zlúčenín.



Graf 4. Kinetika viazania síry v zmesiach SKB-35 s MBT.

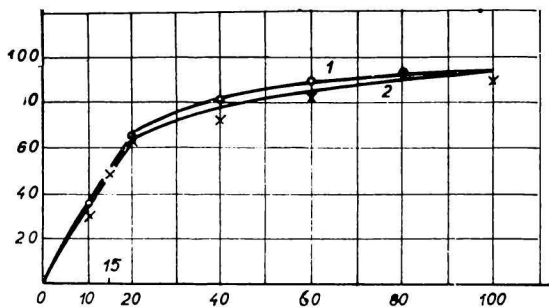
1. B-12; 2. B-13; 3. B-14; 4. B-16. Os poradnic:  $\frac{S \text{ organicky viazaná}}{S \text{ celková}} \cdot 100\%$ , os úsečiek: vulkanizácia v minútach.

na kaučuk. Tento predpoklad bol aj experimentálne dokázaný (pozri graf 5). Treba však zdôrazniť, že urýchľujúci efekt kyseliny stearovej je v skutočnosti oveľa väčší, pretože v prítomnosti kyslíčnika zinočnatého vzniká sírník zinočnatý (asi 8 %) a stearát zinočnatý, čo sa tak isto prejaví na zmenšení množstva organicky viazanej síry.



Graf 5. Kinetika viazania síry v zmesiach s SKB—35 očisteným od sodíka.  
1. B—C; 2. B—D. Ďalšie označenie ako na grafe 4.

Z grafu 6 je zrejmé, že ZnO a kyselina stearová nevlývajú na rýchlosť viazania síry na kaučuk v zmesiach s DPG. Z toho vyplýva, že pôsobenie kyslíčnika zinočnatého a kyseliny stearovej závisí od typu organického urýchľovača.



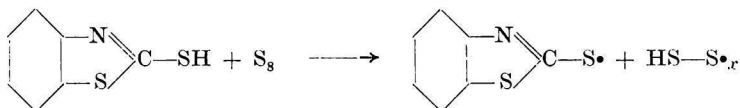
Graf 6. Kinetika viazania síry v zmesiach SKB—35 s DPG.  
1. B—21; 2. B—22. Ďalšie označenie ako na grafe 4.

## Diskusia

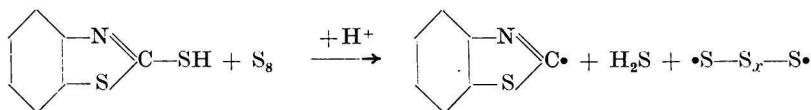
Je známe, že pri vulkanizácii zmesí obsahujúcich kaptax vzniká za prítomnosti ZnO merkaptid zinočnatý. Tento je však menej aktívnym urýchľovačom ako kaptax. Preto zmenšenie rýchlosti viazania síry je spôsobené vytváraním merkaptidu zinočnatého. Jeho tvorenie prevláda na začiatku vulkanizácie. Neskôr sa merkaptid zinočnatý vplyvom  $H_2S$  rozpadáva za vzniku kaptaxu. Okrem tvorby merkaptidu zinočnatého vzniká v systéme aj sírník zinočnatý ako výsledok viacerých reakcií [6], čo má za následok zníženie množstva organicky viazanej síry.

Aktivačný účinok kyseliny stearovej je už dávno známy z technologickej praxe, avšak dodnes nie je objasnený. Pri sledovaní izotopovej výmeny medzi

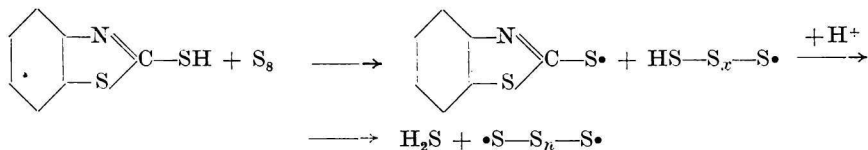
sírou —SH skupiny MBT a elementárnou sírou  $^{35}\text{S}$  sa zistilo [6], že kyselina stearová podstatne zvyšuje rýchlosť tejto reakcie, pričom dochádza k reakcii medzi kyselinou stearovou a MBT. V práci B. Dogadkina a I. Tutorského [7] sa tak isto dokázalo, že kyselina stearová reaguje s MBT, pričom vzniká sírovodík. Na základe týchto zistení možno vysvetliť urýchľujúci účinok kyseliny stearovej na rýchlosť viazania síry na kaučuk v zmesiach s MBT takto: MBT v procese vulkanizácie reaguje so sírou za vzniku voľných radikálov:



Za prítomnosti kyseliny stearovej vzniká  $\text{H}_2\text{S}$ , preto je možné, že tvorenie radikálov prebieha týmto spôsobom:



Tvorba sírovodíka uvedenou reakciou je však spojená s roztrhnutím väzby C—S v MBT. Energia tejto väzby je väčšia (asi 54 kcal/mól) než energia roztrvorenia osemčlenného kruhu  $\text{S}_8$  (asi 30 kcal/mól). Preto voľné radikály a  $\text{H}_2\text{S}$  môžu vzniknúť reakciou



K tvorbe  $\text{H}_2\text{S}$  dochádza i bez prítomnosti síry. Preto musí dochádzať aj k rozpadu väzby C—S, čo je umožnené polarizáciou tejto väzby prítomnou kyselinou stearovou. Urýchľujúci účinok kyseliny stearovej spočíva teda v aktivácii MBT polarizáciou. Tento záver sa dobre zhoduje s predstavou G. A. Blocha [8] o mechanizme výmennej reakcie medzi elementárnou sírou  $^{35}\text{S}$  a sírou —SH skupiny kaptaxu.

Za súčasnej prítomnosti kyslíčnika zinočnatého a kyseliny stearovej v gumárenskej zmesi prebiehajú dve vzájomne si konkurujúce reakcie: aktivácia MBT kyselinou stearovou a tvorenie merkaptidu zinočnatého. Prvá reakcia zvyšuje, kým druhá znižuje rýchlosť viazania síry. Prítom ešte dochádza k tvorbe stearátu sodného a zinočnatého, ako aj sírnika zinočnatého. Preto výsledný účinok týchto reakcií sa prejaví malým znížením organicky viazanej síry.

Analogický vplyv kyslíčnika zinočnatého a kyseliny stearovej na MBT sa pozoroval aj pri sledovaní ich účinku na rýchlosť výmennej reakcie medzi elementárnou sírou  $^{35}\text{S}$  a sírou  $\text{—SH}$  skupiny MBT [5, 6].

### Súhrn

V práci sa sledoval vplyv kyslíčnika zinočnatého a kyseliny stearovej na kinetiku viazania síry na kaučuk v zmesiach bez urýchľovačov i v zmesiach s urýchľovačmi.

Dokázalo sa, že  $\text{ZnO}$  neurýchľuje reakciu viazania síry na nátriumbutadiénový kaučuk (SKB-35). Naopak, v zmesiach s merkaptobenzotiazolom kyslíčnik zinočnatý znižuje rýchlosť viazania síry.

Vo vulkanizátoch sa za prítomnosti  $\text{ZnO}$  tvorí  $\text{ZnS}$ . Najviac sírnika zinočnatého vzniká v zmesiach s fenyl- $\beta$ -naftylamínom a s kyselinou stearovou.

### ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВУЛКАНИЗАЦИИ (I) ДЕЙСТВИЕ ОКИСИ ЦИНКА НА СКОРОСТЬ ПРИСОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ К КАУЧУКУ

И. БЕНИСКА, Б. ДОГАДКИН

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

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

#### Выводы

В работе исследовалось влияние окиси цинка и стеариновой кислоты на кинетику присоединения серы к каучуку в смесях без ускорителей и также в смесях с ускорителями.

Установлено, что окись цинка не ускоряет реакцию присоединения серы к натрий-бутадиеновому каучуку (SKB-35). Наоборот, в смесях с меркаптобензотиазолом окись цинка уменьшает скорость присоединения серы.

В вулканизатах в присутствии окиси цинка образуется сульфид цинка. Больше всего возникает сульфида цинка в смесях с Неозоном D и стеариновой кислотой.

Поступило в редакцию 17. 8. 1957 г.

EINFLUSS VON AKTIVATOREN AUF DEN VULKANISATIONS-  
PROZESS (I)  
EINWIRKUNG VON ZINKOXYD AUF DIE GESCHWINDIGKEIT DER  
SCHWEFELBINDUNG IM KAUTSCHUK

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 wurde der Einfluss von ZnO und Stearinsäure auf die Kinetik der Schwefelbindung im Kautschuk in Gemischen ohne und mit Beschleunigern untersucht.

Es konnte nachgewiesen werden, dass ZnO die Reaktion der Bindung des Schwefels in Natriumbutadienkautschuk (SKB-35) nicht beschleunigt. Im Gegenteil, in Mischungen mit Mercaptobenzthiazol verringert ZnO die Geschwindigkeit der Schwefelbindung.

In Anwesenheit von ZnO bildet sich in Vulkanisaten ZnS. Die grösste Menge ZnS entsteht in Mischungen mit Phenyl- $\beta$ -naphtylamin und Stearinsäure.

In die Redaktion eingelangt den 17. 8. 1957

LITERATÚRA

1. Zeide O. A., Petrov K. D., *Kaučuk i rezina* 2, 53 (1937); Auerbach J., *Ind. Eng. Chem.* 45, 1526 (1953). — 2. Petrov K. D., *Ž. prikl. chim.* 16, 214 (1943). — 3. Bruni G., Romani E., *India Rubber J.* 62, 63 (1921); Bedford C., Sebrell L., *Ind. Eng. Chem.* 13, 1034 (1921). — 4. Olsen S. R., Hull C. M., France W., *Ind. Eng. Chem.* 38, 1273 (1946); Hull C. M., Weinland L. A., Olsen S. R., France W. G., *Rubber Chem. Technol.* 21, 553 (1948). — 5. Beniska J., *Dizertácia*, Moskva 1955. — 6. Dogadkin B., Beniska J., *Kolloid ž.* 18, 167 (1956). — 7. Dogadkin B., Tutor-skij I., Pevzner D., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 112, 449 (1957). — 8. Bloch G. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 91, 1107 (1953).

Došlo do redakcie 17. 8. 1957