

# ŠTÚDIUM VPLYVU KOMBINÁCIE URÝCHLOVAČOV NA VULKANIZÁCIU KAUČUKU (I) VPLYV DIFENYLGUANIDÍNU NA VULKANIZÁCIU ZMESÍ S MERKAPTOBENZTIAZOLOM

J. BENISKA, P. ROSNER

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Z gumárenskej praxe je už dávno známe, že kombináciou urýchlovačov sa dosahujú lepšie výsledky pri vulkanizácii než s jednotlivými urýchlovačmi. Okrem toho kombináciou urýchlovačov je možné lepšie pôsobiť na fyzikálno-chemické vlastnosti vulkanizátov v žiadanom smere. Predpokladá sa, že jednotlivé urýchlovače sa buď navzájom aktivujú, alebo počas vulkanizácie vzniká nová zlúčenina, ktorá je aktívnejšia než jednotlivé urýchlovače. Aký je mechanizmus tejto aktivácie, dodnes nie je presne známe.

Najčastejšie sa používajú kombinácie urýchlovačov skupiny tiazolov a disulfidov na jednej strane a amínových urýchlovačov na druhej strane. Z amínových urýchlovačov sa používa najmä difenylguanidín (denax — DPG) a zo skupiny tiazolov merkaptobenzotiazol (kaptax — MBT). Táto dvojica urýchlovačov je i najviac preskúmaná [1, 2]. Na základe štúdia fázových diagramov zmesi kaptaxu a denaxu sa predpokladá, že za určitých podmienok a v určitom smere tieto urýchlovače môžu vzájomne reagovať, pričom vzniká pravdepodobne zmes látok. Dodnes nie je presne dokázané, či skutočne vzniká nová látka. Okrem toho pri iných kombináciách (altax a denax; tiuram a denax) sa ani nepredpokladá vznik chemickej zlúčeniny, a predsa sú tieto kombinácie veľmi účinné. Preto V. P. Margaritov [3] vyslovuje domnienku, že pri aktivácii urýchlovačov nedochádza k chemickej reakcii; ak aj reakcia prebieha, nemá rozhodujúci vplyv. Autor vysvetľuje aktivačný účinok na základe fyzikálno-chemických procesov, ktoré prebiehajú na povrchu adsorpčnej vrstvy. Urýchlovačom pripisuje schopnosť pôsobiť na fyzikálno-chemický stav kaučuku a tým ho viac alebo menej stabilizovať. Niektorí autori [4] sa domnievajú, že pri kombinácii urýchlovačov hrajú úlohu i „živičné kyseliny“ prítomné v prírodnom kaučuku, ktoré jednak aktivujú samotné urýchlovače, jednak umožňujú lepšie dispergovanie ostatných prímiesí.

## Experimentálna časť

Pri pokusoch sme používali prírodný kaučuk (Smoked sheet). Z urýchlovačov sa používal kaptax s b. t. 160—164 °C (v niektorých prípadoch sa používal prečistený s b. t. 172—174 °C) a denax s b. t. 138—140 °C (v niektorých prípadoch sa používal prečistený s b. t. 143—145 °C).

Pri sledovaní vplyvu množstva DPG na vulkanizáciu zmesí s MBT sa pripravilo viac zmesí. Zloženie a označenie niektorých zmesí je uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Označenie zmesí	1	2	3	4	5
Zloženie, váh. diely					
kaučuk	100	100	100	100	100
síra	3	3	3	3	3
MBT	1	1	1	1	—
DPG	—	0,6	1,2	2,4	1
ZnO	5	3	3	3	3
kyselina stearová	1	1	1	1	1
MB — antioxydant	1	1	1	1	1

Zmesi sa pripravovali na laboratórnych valcoch a vulkanizovali v rôznych časových intervaloch (10, 20, 40, 60, 100 minút) pri 142 °C. Hodnoty jednotlivých zmesí pre pevnosť tahu  $\text{kg/cm}^2$  sú v tab. 2.

Tabuľka 2

Označenie zmesí	1	2	3	4	5
Vulkanizácia v minútach					
10	113	238	242	224	82
20	178	246	230	240	124
40	185	194	238	216	184
60	142	168	226	205	230
100	113	177	184	183	209

Z tab. 2 vidieť, že pomer MBT : DPG podstatne vplyva na priebeh vulkanizácie a že kombináciou urýchľovačov sa dosahujú vulkanizáty s väčšou presnosťou než s jednotlivými urýchľovačmi. Z hodnôt pevností vyplýva, že optimálny pomer kaptaxu a denaxu je 1 : 0,6. Ďalšie zvyšovanie množstva DPG v zmesiach s kaptaxom prakticky nevlýva na rýchlosť vulkanizácie a na dosiahnuté pevnosti, avšak zlepšuje plateau vulkanizácie, ktoré je najväčšie pri zmesi 3. Z porovnania hodnôt pevností zmesí 1 a 5 vidieť, že pri vulkanizácii so samotným kaptaxom (zmes 1) sa dosiahne optimum vulkanizácie skôr než pri vulkanizácii zmesí so samotným denaxom (zmes 5), avšak pevnosti v optimally vulkanizácie sú vyššie, a to i napriek tomu, že v tejto zmesi sú iba 3 váhové diely ZnO oproti 5 váhovým dielom ZnO v zmesiach s kaptaxom.

Koncentrácia kyslíčnika zinočnatého vplyva na proces vulkanizácie. Preto sme sa rozhodli podrobnejšie sledovať vplyv ZnO na vulkanizáciu v zmesiach s DPG. Označenie niektorých pripravených zmesí uvádzame v tab. 3. Pevnosti v  $\text{kg/cm}^2$  týchto vulkanizátov sú uvedené v tab. 4.

Z hodnôt v tab. 4 vyplýva, že so zvýšením množstva kyslíčnika zinočnatého až do 3 váhových dielov zlepšujú sa vlastnosti vulkanizátov. Ďalšie zvyšovanie ZnO už podstatne nevlýva.

Tabuľka 3

Označenie zmesi	B-1	B-2	B-3	B-4
Zloženie, váh. diely				
kaučuk	100	100	100	100
síra	3	3	3	3
DPG	1,2	1,2	1,2	1,2
ZnO	—	1	3	5
kyselina stearová	—	1	1	1
MB — antioxydant	1	1	1	1

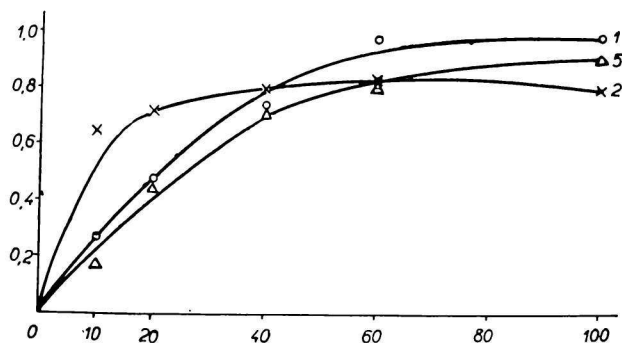
Tabuľka 4

Označenie zmesi	B-1	B-2	B-3	B-4
Vulkanizácia v minútach				
10	55	79	196	199
20	68	80	200	205
40	98	84	223	194
60	85	87	205	191
100	41	161	193	241

Okrem mechanických skúšok sme sledovali aj kinetiku viazania síry a kinetiku tvorby ZnS v zmesiach so samotnými urýchľovačmi a v zmesiach s kombináciou týchto urýchľovačov v optimálnom pomere. Za tým účelom sa voľná síra ( $S_{\text{voľná}}$ ) stanovovala jodometricky [5], viazaná síra ( $S_{\text{viazaná}}$ ) po extrakcii vzoriek studeným acetónom metódou Grote — Krekelerovou [6] a množstvo ZnS jodometricky [7]. Množstvo organicky viazanej síry sme vypočítali z rozdielu množstva síry viazanej a síry viazanej v podobe ZnS. Výsledky sú zhrnuté na grafoch 1—4.

Z grafu 1 a 2 vidieť, že rýchlosť viazania síry je najväčšia v zmesi 2 (MBT + DPG). Krivka dosahuje maximum pri 20 minútach; ďalej je rýchlosť viazania síry prakticky nulová, aj keď ešte ostalo dosť veľké množstvo voľnej síry. Ako vidieť z grafu 2, množstvo organicky viazanej síry v zmesiach 1 a 2 ku koncu vulkanizácie klesá, čo súvisí s ďalšou tvorbou sírnika zinočnatého. Keďže ZnS sa nemôže tvoriť priamou reakciou ZnO s voľnou sírou [7], môže ďalej vznikáť jedine zo síry, ktorá je už naviazaná v podobe polysulfidických väzieb. Tým však dochádza k zníženiu počtu priečných väzieb a v dôsledku toho i k zníženiu pevnosti.

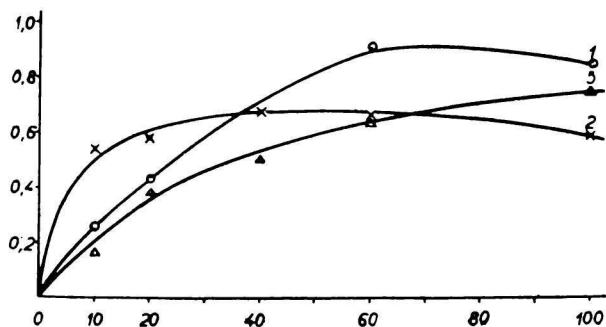
Z grafu 3 je zrejmé, že najväčšiu rýchlosť pri tvorbe ZnS dosahuje zmes 2, čo je v súhlase s priebehom viazania síry na kaučuk. Priebeh tvorby sírnika zinočnatého v zmesi s kaptaxom (zmes 1) je podobný ako v zmesiach s kombináciou urýchľovačov, avšak množstvo vznikajúceho ZnS je menšie. V zmesi s denaxom spočiatku vzniká menej ZnS ako v podobnej zmesi s kaptaxom; ku koncu vulkanizácie celkové množstvo sírnika zinočnatého je väčšie v zmesi s denaxom. Je to pravdepodobne spôsobené rôznym vplyvom týchto urýchľovačov na tvorbu priečných väzieb.



Graf 1. Kinetika viazania síry.

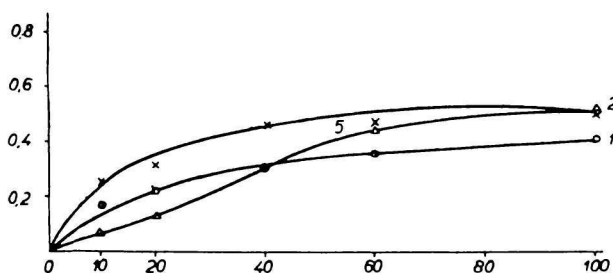
1. zmes s MBT; 2. zmes s MBT + DPG; 5. zmes s DPG. Označenie na krivkách odpovedá zloženiu zmesí v tab. 1.

Os poradnic:  $\frac{S_{\text{viazaná}}}{S_{\text{celková}}}$ , os úsečiek: vulkanizácia v minútach.



Graf 2. Kinetika organicky viazanej síry.

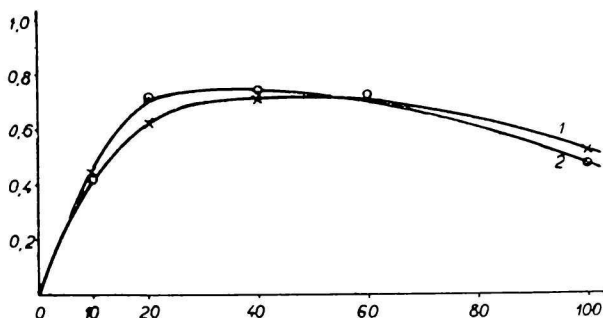
Os poradnic:  $\frac{S_{\text{organicky viazaná}}}{S_{\text{celková}}}$  os úsečiek: vulkanizácia v minútach. Ďalšie označenie ako na grafe 1.



Graf 3. Kinetika tvorby sírnika zinočnatého.

Os poradnic: síra viazaná ako ZnS v percentách, os úsečiek: vulkanizácia v minútach. Ďalšie označenie ako na grafe 1.

Na grafe 4 je znázornená kinetika organicky viazanej síry v zmesiach B-3 a B-4. Priebeh kriviek je tu podobný ako na grafe 2, s tým rozdielom, že pokles množstva organicky viazanej síry je v zmesiach B-3 a B-4 väčší. Toto zníženie množstva organicky viazanej síry možno vysvetliť tým, že pri stanovení voľnej síry, ktoré sa robilo v 5 % roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , mohlo dôjsť k odštiepeniu labilnejšie viazanej síry (síra v polysulfidických väzbách) a tým k zdanlivému zvýšeniu množstva voľnej síry. (Viazaná síra sa vypočítala z rozdielu množstva celkovej síry a voľnej síry, stanovenej jodometricky.)

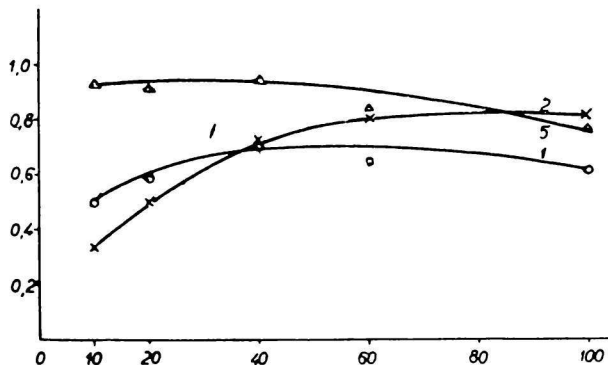


Graf 4. Kinetika organicky viazanej síry v zmesiach s difenylguanidínom.

1. B-3; 2. B-4. Označenie na krivkách odpovedá zloženiu zmesi v tab. 3.

Os poradnic:  $\frac{\text{Sorganicky viazaná}}{\text{Sceľková}}$  os úsečiek: vulkanizácia v minútach.

Pri stanovení sírnika zinočnatého v uvedených zmesiach sme zistili, že množstvo síry viazanej v podobe  $\text{ZnS}$  ku koncu vulkanizácie klesá; to by mohlo znamenať, že dochádza k rozkladu sírnika zinočnatého. Rozkladať by sa mohol iba polysulfid zinku  $\text{ZnS}_x$ . O možnosti jestvovania polysulfidu zinku sa hovorí aj v niektorých prácach [7, 8, 9]. Zatiaľ však ešte nie je možné na základe doterajšieho experimentálneho materiálu jednoznačne



Graf 5. Kinetika tvorby priečných väzieb.

Os poradnic: priečne väzby ( $\text{mól} \cdot 10^4/\text{g}$  zmesi), os úsečiek: vulkanizácia v minútach. Označenie na krivkách odpovedá označeniu zmesi v tab. 1.

vyriešiť, či skutočne polysulfid zinku v procese vulkanizácie vzniká a v ďalšom priebehu sa rozkladá.

Vplyv kombinácie urýchľovačov na štruktúru vulkanizátov sa sledoval z kinetiky napučievania vulkanizátov v xylole. Maximálne napučievanie  $Q_m$  sa stanovovalo váhovou metódou. Z hodnôt  $Q_m$  sa potom podľa rovnice Floryho a Rehnera vypočítal počet priečných väzieb. Priebeh tvorenia priečných väzieb charakteristických zmesí je na grafe 5.

Z kinetiky tvorby priečných väzieb vidieť, že v zmesi s denaxom (krivka 5) vzniká ku koncu vulkanizácie viac priečných väzieb než v zmesi s kaptaxom (krivka 1). Najviac priečných väzieb sa tvorí v zmesiach s kombináciou urýchľovačov. Kombinácia urýchľovačov teda vplyva nielen na rýchlosť vulkanizácie, ale má podstatný vplyv aj na tvorbu priečných väzieb a tým i na štruktúru vulkanizátu, čo sa prejaví zvýšenou pevnosťou týchto vulkanizátov.

## Diskusia

V experimentálnej časti sme dokázali, že priebeh vulkanizácie zmesí s kaptaxom je iný než s denaxom. Pri vulkanizácii zmesí s kaptaxom sa optimum vulkanizácie dosahuje skôr než pri vulkanizácii zmesí s denaxom, avšak dosiahnuté pevnosti vulkanizátov v optimе vulkanizácie s denaxom sú podstatne vyššie, čo odpovedá i väčšiemu počtu priečných väzieb, a to i napriek tomu, že v týchto zmesiach sú iba 3 váhové diely ZnO oproti 5 váhovým dielom ZnO v zmesiach s kaptaxom. Toto všetko svedčí o tom, že denax nejakým spôsobom pôsobí na priečne sietovanie. Preto väčšiu rýchlosť vulkanizácie zmesí s kombináciou urýchľovačov, ako aj dosiahnutie vyšších pevností než v zmesiach s jednotlivými urýchľovačmi možno pripísať aktivačnému účinku denaxu. Niektorí autori [2, 3] vysvetľujú tento jav tým, že v zmesiach s kombináciou urýchľovačov vzniká pravdepodobne nová zlúčenina, ktorá je aktívnejšia než jednotlivé urýchľovače. V snahe objasniť tento problém vykonali sme niekoľko pokusov. Pri pokusoch sme vychádzali z predpokladu, že denax a kaptax reagujú alebo pod vplyvom nejakého oxydačného účinku (kyslík, síra, medziprodukty), alebo bezprostredne za vzniku adičnej zlúčeniny.

Prvá séria pokusov spočívala v snahe pripraviť chemickú látku oxydáciou roztokov kaptaxu a denaxu. Oxydácia sa robila plynným chlóróm.

V druhej sérii pokusov sa v zatavených ampulkách nahrievala zmes kaptaxu a denaxu 5 hodín v termostate pri 140 °C. Podobný pokus sa urobil s altaxom (oxydačný produkt kaptaxu) a s denaxom.

Výsledné zmesi látok sa analyzovali. Analýza ukázala, že za daných podmienok, ktoré boli podobné ako pri vulkanizácii, nevznikli nové látky.

Keďže denax v kombinácii s kaptaxom nielen zlepšuje mechanické vlastnosti vulkanizátov, ale aj značne urýchľuje viazanie síry na kaučuk, zdá sa, že pri vulkanizácii pôsobí ako aktivátor kaptaxu. Toto by bolo možné iba za

predpokladu vzniku nestabilného aktívneho komplexu kaptaxu a denaxu, ktorý sa v priebehu vulkanizácie ľahko rozkladá. Avšak z hodnôt pevností a počtu priečných väzieb vyplýva, že aktivačný účinok denaxu v kombinácii s kaptaxom spočíva predovšetkým v aktivácii procesu priečného sieťovania. V predchádzajúcich prácach [10, 11] sme dokázali, že priečne väzby vo vulkanizátoch vznikajú prevažne bezprostredným viazaním sírnych biradikálov na molekuly kaučuku. Prítomnosťou nízkomolekulových látok, najmä  $H_2S$ , dochádza k inhibícii tejto reakcie, čo sa môže prejavíť jednak na rýchlosti viazania síry, jednak na rýchlosti priečného sieťovania. Preto sa zdá pravdepodobné, že denax znižuje inhibíciu sírnych biradikálov podobne ako  $ZnO$ , t. j. nejakým spôsobom reaguje alebo zamedzuje vznik väčšieho množstva  $H_2S$  [11].

Z gumárenskej praxe je známe, že vulkanizáty s denaxom vo všeobecnosti prejavujú horšie starnutie než s kaptaxom. Tento jav sa pripisuje väčšiemu množstvu voľnej síry, ktorá ostáva vo vulkanizátoch. Podobný jav sme pozorovali aj pri našich pokusoch. Ako vidieť z grafu 1 a 2, pri vulkanizácii zmesi s denaxom a kaptaxom ostáva ešte mnoho neviazanej síry. Niektorí autori [12, 13] sa domnievajú, že medzi polysulfidickou a voľnou sírou existuje rovnováha ( $S_{\text{polysulfid}} \rightleftharpoons S_3$ ), pretože polysulfidické väzby sa môžu ľahko rozpadávať, pri čom sa časť viazanej síry uvoľňuje. Rozpad je tým ľahší, čím väčší počet atómov síry je v polysulfidickom mostíku. Rovnováhu možno posunúť smerom doprava buď predĺžením doby vulkanizácie, alebo zvýšením teploty.

### Súhrn

V práci sa sledoval vplyv kombinácie urýchľovačov na proces vulkanizácie zmesi z prírodného kaučuku; študoval sa vplyv difenylguanidínu na proces vulkanizácie v zmesiach bez merkaptobenzotiazolu a v zmesiach s merkaptobenzotiazolom. Ďalej sa sledoval vplyv koncentrácie denaxu a koncentrácie kyslíčnika zinočnatého.

V zmesiach s denaxom sa tvorí väčší počet priečných väzieb a dosahujú sa vyššie pevnosti než v podobných zmesiach s kaptaxom. Optimum vulkanizácie sa dosahuje neskôr.

Kyslíčnik zinočnatý vplýva na rýchlosť priečného sieťovania, pričom optimálna koncentrácia je 3 váhové diely na 100 váhových dielov kaučuku.

Vulkanizácia zmesi s kombináciou urýchľovačov kaptax + denax prebieha rýchlejšie a dosiahnuté pevnosti sú vyššie než v zmesiach s jednotlivými urýchľovačmi. Aktivačný účinok denaxu spočíva predovšetkým v aktivácii priečného sieťovania.

V podmienkach vulkanizácie denax nevytvára s kaptaxom chemickú zlúčeninu.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНАЦИИ УСКОРИТЕЛЕЙ НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ КАУЧУКА (I) ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ СМЕСЕЙ С МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

II. БЕНИСКА, П. РОСНЕР

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

## Выводы

В работе исследовалось влияние комбинации ускорителей на процесс вулканизации смесей из натурального каучука; изучалось влияние дифенилгуанидина на процесс вулканизации в смесях без меркаптобензотиазола и в смесях с меркаптобензотиазолом. Далее исследовалось влияние концентрации дифенилгуанидина и концентрации окиси цинка.

В смесях с дифенилгуанидином возникает больше поперечных связей и получаемые прочности выше чем в подобных смесях с меркаптобензотиазолом. Оптимум вулканизации достигается позже.

Окись цинка влияет на скорость поперечного сшивания, причем оптимальная концентрация 3 вес. частей окиси цинка на 100 вес. частей каучука.

Вулканизация смесей с комбинацией ускорителей меркаптобензотиазолом и дифенилгуанидином происходит быстрее и получаемые прочности выше чем в смесях с отдельными ускорителями. Активирующее действие дифенилгуанидина заключается, главным образом, в активации поперечного сшивания.

В условиях вулканизации дифенилгуанидин не образует с меркаптобензотиазолом химическое соединение.

Поступило в редакцию 6. 10. 1958 г.

# UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES VON BESCHLEUNIGERKOMBINATIONEN AUF DIE VULKANISATION DES KAUTSCHUKS (I) DER EINFLUSS VON DIPHENYLGUANIDIN AUF DIE VULKANISATION DER MISCHUNGEN MIT MERKAPTOBENZTIAZOL

J. BENISKA, P. ROSNER

Lehrstuhl für organische Technologie der Slowakischen Technischen  
Hochschule in Bratislava

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Beschleunigerkombinationen auf den Vulkanisationsprozess der Mischungen aus Naturkautschuk untersucht. Es wurde der Einfluss von Diphenylguanidin auf den Vulkanisationsprozess in Mischungen mit und ohne Merkapto benzotiazol untersucht. Weiter wurde der Einfluss der Konzentration von ZnO verfolgt.

In Mischungen mit Denax bilden sich mehr Querbindungen und es werden höhere Reissfestigkeiten erzielt als in ähnlichen Mischungen mit Kaptax. Das Optimum der Vulkanisation wird später erreicht.

ZnO beeinflusst die Geschwindigkeit der Bildung von Querbindungen, wobei die optimale Konzentration 3 gew. Teile auf 100 gew. Teile Kautschuk beträgt.

Die Vulkanisation von Mischungen mit der Beschleunigerkombination Kaptax + Denax erfolgt mit grösserer Geschwindigkeit und die erzielten Reissfestigkeiten sind



höher als in den Mischungen mit einzelnen Beschleunigern. Der Aktivierungseinfluss von Denax beruht hauptsächlich in der Aktivierung der Bildung von Querverbindungen.

In den Vulkanisationsbedingungen bilden Denax und Kaptax keine chemische Verbindung.

In die Redaktion eingelangt den 6. 10. 1958

#### LITERATÚRA

1. Minatoya S., Koyma K., Nagai J., J. Rubber Soc. (Japan) 3, 143 (1932). — 2. Aoe J., Yokishima H., J. Soc. Rubber Ind. (Japan) 6, 694 (1935). — 3. Margaritov V. P., *Fiziko-chimija kaučuka i reziny*, Moskva 1941. — 4. Anderson E., I. R. I. Trans. IV, 2, 194 (1928). — 5. Bolotnikov V., Gurova V., *Ž. rezin. prom.* 6, 61 (1933). — 6. Franta I., *Gumárenská technologie I*, Praha 1953. — 7. Beniska J., Dizertácia, Moskva 1955. — 8. Adams H. E., Johnson B. L., *Ind. Eng. Chem.* 45, 1539 (1953). — 9. Schiff H., *Lieb. Ann.* 125, 74 (1860). — 10. Dogadkin B., Beniska J., *Kolloid. ž.* 18, 167 (1956).

11. Beniska J., *Chem. zvesti* 12, 599 (1958). — 12. Bresler S. E., Kušner V. P., Saminskij E. M., *Ž. techn. fiz.* 24, 2150 (1954). — 13. Tichomirova H. H., Kuzminskij A. C., *Ž. fiz. chim.* 29, 1278 (1955).

Došlo do redakcie 6. 10. 1958

*Adresa autorov:*

*Inž. Jozef Beniska, Pavel Rosner, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.*