

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ УСКОРИТЕЛЕЙ ТИАЗОЛОВОГО РЯДА С ВУЛКАНИЗАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ю.А. Глебова<sup>1,\*</sup>, аспирант, А.В. Крылов<sup>2</sup>, доцент, В.В. Егорова<sup>2</sup>, аспирант, В.А. Шершнева<sup>1</sup>, профессор, С.В. Резниченко<sup>1</sup>, заведующий кафедрой, Ю.И. Лякин<sup>1</sup>, старший научный сотрудник

<sup>1</sup>кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина,

<sup>2</sup>кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: glebova88@gmail.com

**П**роведен квантово-химический расчет структурных формул органических ускорителей серной вулканизации тиазолового ряда. Определены длины и углы связей, а также рассчитаны заряды атомов. Установлена взаимосвязь между электроотрицательностью атома азота, длиной связи S–N и реометрическими свойствами серных вулканизатов с шунгитом и оксидом цинка в качестве активаторов.

**Ключевые слова:** ускорители вулканизации, структурные формулы, реометрические свойства, серная вулканизация, активаторы вулканизации, шунгит.

### Введение

При серно-ускорительной вулканизации углеводородных эластомеров важную роль играют активаторы, ускорители, сера. В литературе описаны разные представления о механизме образования серных поперечных связей из этих компонентов. По одним представлениям, суммированных Кораном [1], реакции сшивания могут протекать в отсутствие активаторов с образованием промежуточных мономерных и полимерных полисульфидов, которые затем превращаются в поперечные связи. Однако эти реакции идут неполно и медленно. В присутствии солей цинка как обычных активаторов скорость реакций сшивания увеличивается за счет изменения их направления. Шершневым В.А. и сотрудниками было предложено объяснение роли активаторов (ZnO, CdO, PbO, HgO) в связи с их адсорбционной и хемосорбционной активностью [2,3]. Это было подтверждено предварительной модификацией эластомера серой и ускорителями, когда получаемые (без активатора) растворимые продукты этих реакций с каучуком прогревали с активатором (ZnO, CdO).

В результате образовывалась сетка поперечных связей с характерным комплексом свойств вулканизата, что прямо указывало на роль адсорбции модифицированных участков и молекул каучука на оксидах металлов. [4]

Важными параметрами вулканизации являются сопротивление подвулканизации и скорость сшивания в главном периоде. Ускорители сульфенамидного типа в этом плане представляют отдельный интерес, так как для них характерно наличие выраженного индукционного периода, обеспечивающего образование таких промежуточных полисульфидов и в итоге более качественную структуру сетки в образую-

ющемся вулканизате. Разные величины индукционного периода без объяснения показаны для некоторых сульфенамидов (СА) [5]. Отдельные данные по влиянию основности амина, из которого был получен сульфенамид, не дают полной картины всего процесса вулканизации [6]. Результаты квантово-химических расчетов по определению нуклеофильности ускорителей представлены избирательно для ускорителей тиазолового ряда [7]. В этом смысле представляет интерес оценить влияние заместителей при атоме азота на полярность связи C–S сульфенамидов. Ранее похожие сведения были получены для оценки связи строения молекул комплексных модификаторов с их модифицирующей активностью [8].

В настоящей работе для оценки полярности связи C–S сульфенамидов (заряды на атомах, длин связей) были проведены квантово-химические расчеты как исходного для всех ускорителей меркаптобензотиазола (МБТ), его дисульфида (ДБТД), так и четырех сульфенамидов (СА) с различным строением заместителей при атоме азота (табл. 1). В качестве азотсодержащих заместителей использовали циклогексиламин, трет-бутиламин, дициклогексиламин и морфолин.

### Объекты и методы исследования

В работе изучали влияние шунгита, как активатора процесса образования трехмерных структур, на свойства вулканизатов на основе растворного бутадиен-стирольного каучука. Рецептуры резиновых смесей представлены в табл. 2. Резиновые смеси изготавливались в лабораторном резиносмесителе объемом 100 см<sup>3</sup> по двухстадийному режиму смешения. Вулканизация резиновых смесей проводилась в прессе с электрическим индукционным обогревом при температуре 160°C.

Таблица 1. Результаты расчетов химической структуры

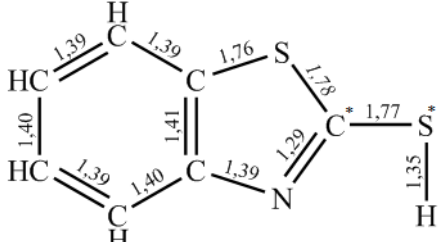
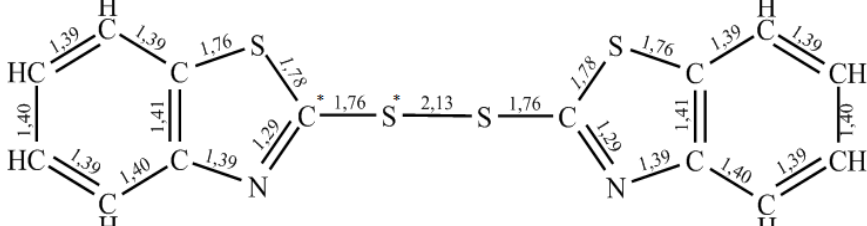
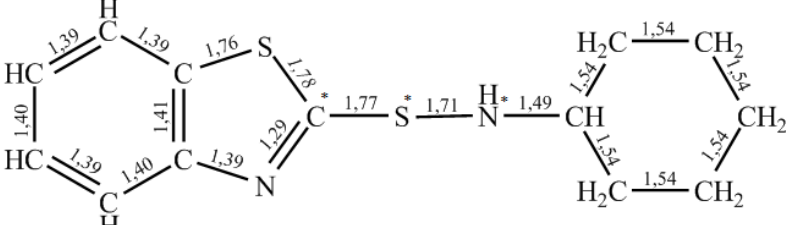
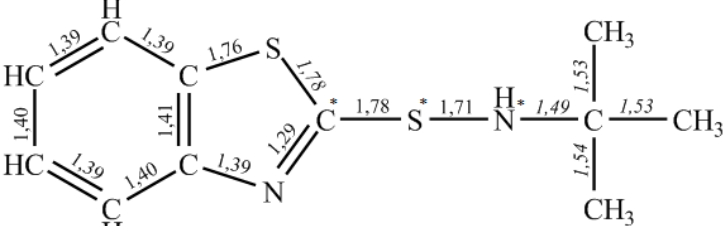
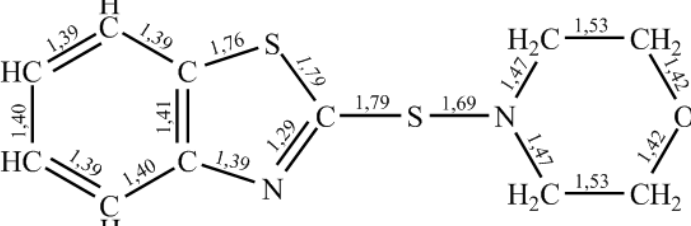
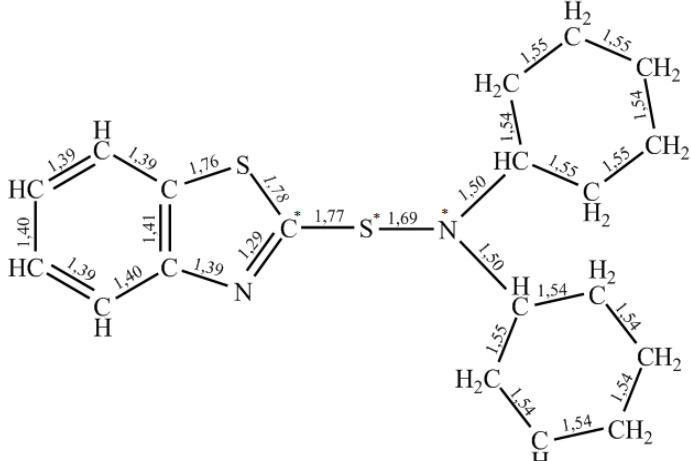
Название ускорителя (сокращенное наименование)	МБТ и его производные, результаты расчетов
Меркаптобензо- тиазол (МБТ)	
Дибензотиазолил- дисульфид (ДБТД)	
N-Циклогексил- 2-бензотиазолил- сульфенамид (СА-Ц)	
N-трет-Бутил- 2-бензотиазолил- сульфенамид (СА-Т)	
2-(Морфолинтио)- бензтиазол (СА-М)	
N,N-Циклогексил- 2-бензотиазолил- сульфенамид (СА-ДЦ)	

Таблица 2. Рецепттуры вулканизатов. Физико-механические, реометрические свойства

№ композиции	Рецепттуры резиновых смесей (состав в мас. ч.)					
	1	2	3	4	5	6
ДССК-2560	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Стеариновая кислота	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Оксид цинка	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Шунгит	-	-	-	-	-	-
МБТ	1.1	-	-	-	-	-
ДБТД	-	2.1	-	-	-	-
СА-Ц	-	-	1.5	-	-	-
СА-Т	-	-	-	1.7	-	-
СА-М	-	-	-	-	1.6	-
СА-ДЦ	-	-	-	-	-	2.2
Сера	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Показатель	Результаты испытаний <sup>#</sup>					
Time, 10% cure	7.8	17.4	18.8	24.2	32.8	28.1
Time, 90% cure	57.6	56.6	30.2	40.7	60.1	82.9
M <sub>max</sub> , μН·м	57	65	63	65	63	64
Скорость вулканизации, μН·м/мин	2.0	1.6	10.0	6.7	3.6	1.4
Разрывн. прочн., МПа	3.0	2.2	2.8	3.2	3.4	3.4
Относит. удл., %	400	350	380	300	400	350
Плотность сетки, 1/Q	0.40	0.50	0.25	0.27	0.30	0.27
№ композиции <sup>##</sup>	7	8	9	10	11	12
Показатель	Результаты испытаний <sup>#</sup>					
Time, 10% cure	8.52	5.65	9.34	10.63	16.18	18.24
Time, 90% cure	68.7	29.6	17.0	21.6	35.3	58.5
M <sub>max</sub> , дин·м	6.8	7.7	7.1	7.1	7.4	7.7
Скорость вулканизации, μН·м/мин	0.11	0.50	3.00	1.00	0.67	0.29
Разрывн. прочн., МПа	4.9	5.0	4.5	4.8	4.2	3.8
Относит. удл., %	400	340	380	400	350	250
Плотность сетки, 1/Q	0.27	0.31	0.30	0.31	0.28	0.30

<sup>#</sup>Испытания проведены при участии Турутиной А.И.

<sup>##</sup>Рецепттуры композиций № 7–12 соответствуют составам композиций № 1–6, но вместо ZnO (3 мас.ч.) использованы ZnO (1 мас.ч.) и шунгит (10 мас.ч.).

Таблица 3. Результаты квантово-химического расчета ускорителей тиазолового ряда

Показатель	МБТ	ДБТД	СА-Ц	СА-Т	СА-М	СА-ДЦ
Длина связи (C*–S*), Å	1.77	1.76	1.77	1.78	1.79	1.77
	R–H	R–S		R–N		
Длина связи (S*–R), Å	1.35	2.13	1.71	1.71	1.69	1.69
Заряд на атоме C*, а.е.	-0.07	-0.10	-0.07	-0.08	-0.08	-0.08
Заряд на атоме S*, а.е.	+0.16	+0.17	+0.28	+0.28	+0.29	+0.31
Заряд на атоме N*, а.е.	-	-	-0.31	-0.32	-0.49	-0.56

Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей осуществляли путем интерпретации реометрических кривых, полученный на анализаторе технологического процесса RPA2000.

Физико-механические испытания вулканизатов на основе ДССК-2560 проводились на универсальной разрывной машине «Instron» при скорости деформирования 500 мм/мин. Были определены следующие характеристики резин: напряжение при заданном удлинении, условная

прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве.

Квантово-химический расчет исходных реагентов проводился методом DFT (B3LYP), с базисом 6-31G\*. Оптимизация геометрии выполнена без ограничения на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек состояний определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам.

### Результаты и их обсуждение

Как видно из полученных данных (табл. 1, 3 и рис. 1), результаты квантово-химических расчетов молекул ускорителей хорошо согласуются с реометрическими данными вулканизации растворного бутадиен-стирольного каучука (ДССК-2560) (табл. 2), эмульсионного бутадиен-стирольного каучука (СКМС-30-АРК) (рис. 2), с величинами индукционного периода, временем достижения оптимума и скоростью вулканизации в главном периоде.

Учитывая роль адсорбционных факторов в образовании сетки поперечных связей в системах сера + ускоритель + активатор, нами были использованы в качестве активаторов ZnO и шунгит [9–11]. Исследованы ненаполненные вулканизаты на основе растворного бутадиен-стирольного каучука, состав которых приведен в табл. 2 с одним оксидом цинка и комбинацией оксида цинка и шунгита в качестве активаторов. Была выбрана ползуэффективная вулканизирующая группа, количество ускорителей для каждой смеси было рассчитано эквимолярно 1.5 мас.ч. СА-Т. Скорость вулканизации рассчитывалась по наклону прямолинейного участка, проведенного по касательной к участку прямой в главном периоде реометрической кривой. Для композиций с оксидом цинка как активатором она была заметно меньше с ускорителями МБТ и ДБТД, а в ряду СА увеличивалась СА-ДЦ<СА-М<СА-Т<СА-Ц (табл. 2), это связано со скоростью образования полимерных полисульфидов и превращением их в поперечные химические связи. Время подвулканизации, а следовательно, и склонность к адсорбции и хемосорбции ускорителей на поверхности активатора (табл. 2 композиции № 1-6), возрастало в ряду: МБТ<ДБТД<СА-Ц<СА-Т<СА-ДЦ<СА-М. Время достижения оптимума вулканизации изменялось в ряду СА-Ц<СА-Т<СА-М<МБТ, ДБТД<СА-ДЦ. При сравнении этих данных с индукционным периодом вулканизатов, можно сказать, что с ускорителем МБТ (табл. 2, композиция 1) реакция распада ускорителя на активаторе начинается интенсивнее, чем с ДБТД и СА, но превращение промежуточных сульфидных подвесков с ускорителем, серой и каучуком в поперечные связи протекает гораздо быстрее с СА. Об этом говорит большая плотность сетки химических связей с МБТ и ДБТД в качестве ускорителей (табл. 2).

При сопоставлении этих данных с результатами квантово-химического расчета можно отметить, что структура бензотиазольной части и длина связи  $C^*-S^*$  остается постоянной при переходе от МБТ к другим ускорителям (табл. 3). При этом заряд на атоме  $C^*$  максимальный в ДБТД. Длина связи  $S^*-R^*$  изменяется в ряду ускорителей ДБТД>СА-Ц~СА-Т~СА-М~СА-ДЦ>>МБТ (табл. 3). При этом величина индук-

ционного периода начинает расти в присутствии заместителя у атома серы ( $S^*$ ) отличного от водорода, начиная с ДБТД.

В этом ряду последовательность по изменению времени подвулканизации, оптимума вулканизации и скорости сшивания в главном периоде хорошо согласуется с данными теоретических расчетов по зарядам атома ( $N^*$ ) и серы ( $S^*$ ). Рост величины отрицательного заряда на атоме азота при повышении заряда атома серы, т.е. повышение полярности связи  $S^*-N^*$  приводит к росту величины индукционного периода. Но следует выделить СА-М и вулканизат его содержащий (табл. 2, композиция 5), в этом случае величина индукционного периода оказывается незначительно выше вулканизата с СА-ДЦ (табл. 2, композиция 6), несмотря на более низкое значение электроотрицательности атома азота СА-М. Это можно связать с высокой хемосорбционной активностью поверхности оксида цинка по отношению к морфолиновым производным, о которых упоминалось ранее [4]. Величина максимального крутящего момента вулканизационных кривых отличается мало, лишь с МБТ в качестве ускорителя ее значение немного меньше (табл. 2 композиция № 1). По величинам обратной степени равновесного набухания вулканизатов с СА плотность сетки в оптимуме всех вулканизатов мало различается и близки также физико-механические свойства вулканизатов (табл. 2, композиции № 1–6). У композиций с одним шунгитом как активатором скорость вулканизации была ниже, вследствие отсутствия хемосорбции молекул ускорителя и модифицированных ускорителем подвесков каучука в отличие от ZnO. Поэтому в состав смеси с шунгитом была добавлена 1 мас.ч. оксида цинка. При этом скорость вулканизации в главном периоде увеличивалась со всеми ускорителями, кроме МБТ. Это свидетельствует о большей адсорбции МБТ на поверхности шунгита. Последовательность по скорости вулканизации в ряду СА не изменялась: СА-ДЦ<СА-М<СА-Т<СА-Ц. Величина индукционного периода росла в ряду сульфенамидов: СА-Ц<СА-Т<СА-М<СА-ДЦ, при этом само время подвулканизации в целом снижалось, как с СА, так и с ДБТД, по сравнению с вулканизатами с оксидом цинка. Это говорит и о меньшей адсорбции ускорителей, кроме МБТ, на поверхности шунгита. Таким образом, величина индукционного периода, скорость и время достижения оптимума, также как и с оксидом цинка, соотносится с зарядовым состоянием атома азота ( $N^*$ ) (табл. 3) у соответствующего ускорителя: чем больше величина отрицательного заряда на атоме ( $N^*$ ) или полярность связи  $S^*-N^*$ , тем больше время подвулканизации и время достижения оптимума, ниже скорость в главном периоде. Сходные результаты получены при вулканизации

аналогичных составов на основе БСК эмульсионной полимеризации.

Известно, что индукционный период может быть откорректирован введением дополнительных ингибиторов подвулканизации. N-циклогексилтиофталимид (ЦТФ), который также имеет в молекуле связь S\*-N\*, является наиболее распространенным замедлителем подвулканизации. Квантово-химический расчет молекулы N-циклогексилтиофталимида (рис. 1) показывает, что по сравнению с СА (табл. 1) ЦТФ имеет более электроотрицательный атом азота (N\* -0.67) при меньшем заряде атома серы (S\* +0.27), что и объясняет больший индукционный период при совместном его действии с другими ускорителями.

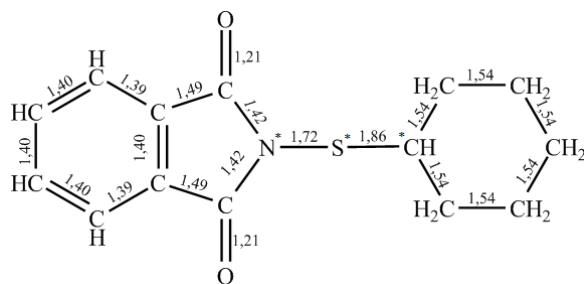


Рис. 1. Структурная формула N-циклогексилтиофталимида (ЦТФ).

В его присутствии образуются устойчивые полисульфиды, которые становятся активными после более длительного прогрева эластомерной композиции. В вулканизатах на основе СКМС-30-АРК ввод ЦТФ влияет на длину индукционного периода, но наблюдается снижение скорости вулканизации в главном периоде (рис. 2).

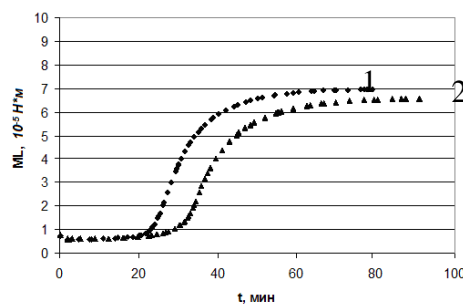


Рис. 2. Вулкаметрические характеристики процесса сшивания СКМС-30-АРК. Стеариновая кислота 1 мас.ч., оксид цинка 5 мас.ч., СА-Т 1.2 мас.ч., сера 1.8 мас.ч., (1 – без ЦТФ мас.ч., скорость вулканизации  $\mu\text{H}\cdot\text{м}/\text{мин}$  4.1; 2 – ЦТФ 0.3 мас.ч., скорость вулканизации  $\mu\text{H}\cdot\text{м}/\text{мин}$  3.6)

### Заключение

Основные показатели параметров вулканизации коррелируют с величинами заряда на атома азота (N\*) и длиной связи S\*-N\*, которая определяется природой заместителя при нем в молекулах ускорителей класса сульфенамидов.

С повышением величины отрицательного заряда на атоме азота при меньшей длине S\*-N\*, наблюдается увеличение индукционного периода при меньшей скорости в главном периоде. Это может быть связано с большей хемосорбцией ускорителей на поверхности активатора и замедлением формирования сетчатой структуры вулканизата. Также было показано, что в присутствии одного шунгита как активатора вулканизация проходит менее эффективно вследствие только физической адсорбции ускорителей и серы на его поверхности. Сочетание оксида в количестве 1 мас. ч. в смеси с шунгитом приводит к увеличению индукционного периода и скорости вулканизации в главном периоде.

Результаты были получены в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Коран О.Дж. Каучук и резина. Наука и технология. Гл. 7. / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича: пер. с англ. / под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. С. 329–344.
2. Манько Е.Н., Шершнева В.А., Догадкин Б.А. Вулканизация тиурамом в присутствии различных окислов металлов // Коллоидный журнал. 1971. Т. 33. № 4. С. 562–567.
3. Shershnev V.A. Vulcanization of polydiene and other hydrocarbon elastomers // Rub. Chem. Technol. 1982. V. 55. № 3. P. 543–551.
4. Юловская В.Д., Шершнева В.А., Шуманов Л.А., Зайнулина Н.М. Влияние окислов металлов на сшивание каучука, модифицированного бензотиазольными и дитиодиморфолиновыми ускорителями вулканизации // Высокомолекулярные соединения. 1977. Серия А. Т. 19. № 8. С. 1795–1800.
5. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж.С. Дика: пер. с англ. / под ред. В.А. Шершнева. СПб: Научные основы и технологии, 2010. С. 458–472.
6. Рожерс Б., Ведделл У. Каучук и резина. Наука и технология. Гл. 9. / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича: пер. с англ. / под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. С. 342–451.
7. Мухутдинов А.А., Нелюбин А.А., Ильясов Р.С., Ищенко Г.М., Зеленова В.Н. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. Казань: Фэн, 1999. 399 с.
8. Логвинова М.Я., Сахарова Е.В., Крылов А.В., Потапов Е.Э., Каблов В.Ф., Инжинова Л.М.,

Хлебов Г.А. Изучение взаимосвязи между структурой и модифицирующей активностью в резинах молекулярных комплексов резорцина и азотсодержащих гетероциклических соединений // Каучук и резина. 2012. № 3. С. 28–32.

9. Астахова Е.А., Бонг Хоанг Ким, Шершнев В.А., Резниченко С.В. Сравнение адсорбционных свойств оксида цинка и шунгита в связи с их действием в качестве активаторов серной вулканизации // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 88–94.

10. Глебова Ю.А., Шершнев В.А., Резниченко С.В., Пыжонкова В.В. Действие шунгита как активатора серной вулканизации ЭПДК в наполненных техническим углеродом резинах // Каучук и резина. 2013. № 1. С. 9–12.

11. Глебова Ю.А., Шершнев В.А., Резниченко С.В. Активирующее действие шунгита совместно с органическими солями цинка в резинах на основе ЭПДК // Каучук и резина. 2014. № 2. С. 58–60.

## **CORRELATION OF CHEMICAL STRUCTURES OF THIAZOLE ACCELERATORS WITH RHEOKINETIC PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOUNDS**

**Yu.A. Glebova<sup>®</sup>, A.V. Krylov, V.V. Egorova, V.A. Scherschnev, S.V. Reznichenko, Yu.I. Lyakin**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*<sup>®</sup>Corresponding author e-mail: glebova88@gmail.com*

*The quantum-chemical calculation of structures of sulfur vulcanization organic thiazole accelerators was performed. It was established that there is a correlation between the atomic electronegativity of nitrogen, the S–N length bond of and the rheokinetic properties of sulfur vulcanizates with Shungite and ZnO as activators. Moreover, scorching time was influenced on type of an activator. It should be noted that in the presence of Shungite under vulcanization began earlier than with ZnO except for MBT. So the strength of the physical adsorption of MBT on the surface of ZnO similar to Shungite.*

**Keywords:** *vulcanization accelerators, chemical structures, rheokinetic properties, sulfur vulcanization, activators of vulcanization, Shungite.*