

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДА С КАУЧУКОМ И СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОДВИЖНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛЕ

Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев

В предыдущем сообщении нами был высказан ряд соображений по вопросу о вулканизации тиурамом в присутствии различных окислов металлов [1]. Относительно механизма вулканизующего действия ускорителей типа тиурамов существуют различные точки зрения. Ряд исследователей [2] считает, что вулканизующее действие этих ускорителей обусловлено выделением активной серы с параллельным распадом на более простые соединения. В других работах [3] развивается представление о вулканизации тиурамом как о процессе, проходящем с участием свободных радикалов.

В работах Шееле и др. показано, что при вулканизации в присутствии окиси цинка тиурам на 66,6 мол. % превращается в дитиокарбамат цинка; какие-либо другие продукты его превращения отсутствуют. Авторами развивается представление об образовании промежуточного соединения тиурама с каучуком на поверхности кристаллов окиси цинка, которое распадается затем с выделением дитиокарбамата цинка и с образованием поперечных химических связей между молекулами каучука [4]. Эти авторы не рассматривают вулканизацию тиурамом в отсутствие окислов металлов, а также не приводят экспериментальных данных по взаимодействию тиурама непосредственно с каучуком*.

1. Взаимодействие тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) с каучуком

Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) в условиях вулканизации (при 143° в прессе) присоединяется к каучуку, что обнаруживается наличием серы и азота (не удаляемых при экстракции горячим и холодным ацетоном, холодным этилацетатом, кипящим спиртом).

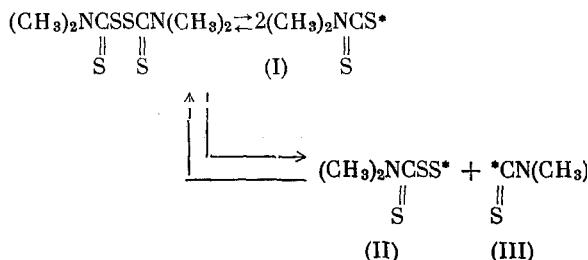
Кинетика присоединения серы и азота ТМТД к каучуку представлена на рис. 1. Обращает на себя внимание отмеченный нами [1] ранее факт, что на кинетических кривых, характеризующих содержание серы в вулканизате, имеется отчетливо выраженный максимум. Объяснение этому интересному явлению будет дано ниже.

Процесс, как было высказано одним из нас [5], идет, по-видимому, с образованием свободных радикалов ТМТД, которые взаимодействуют с полимерными молекулами каучука и возбуждают полимеризационные акты, подобно тому как это имеет место в случае дифенозотиазидисульфида.

Неодинаковые количества присоединенных серы и азота (в % от исходного содержания в ТМТД) (см. рис. 1) показывают, что имеет место как

* После направления этой статьи в редакцию журнала «Высокомолекулярные соединения» появилась статья Шееле и Хуммеля (Kautschuk und Gummi, № 11, 1958), трактующая этот вопрос (*примечание при корректуре*).

симметричный, так и несимметричный распад ТМТД на радикалы по схеме:



Время вулканизации, мин.	Присоединение S/TMTD, %	Присоединение N/TMTD, %
0	0	0
2	20	15
5	30	18
10	32	19
20	33	20
30	34	20
40	35	20
50	35	20
60	35	20

Рис. 1. Присоединение серы и азота ТМТД (в % от введенного) в процессе вулканизации синтетического полизопренового каучука (СКИ)

Состав смеси (вес. ч.): СКИ — 100, ТМТД — 5, ZnO — 5, стеариновая кислота — 1. 1 — сера, 2 — азот

При отрыве подвижного атома водорода, находящегося в α -положении к двойной связи молекулы каучука, радикалами (I) и (II) образуется дитиокарбаминовая кислота, которая либо распадается на сероуглерод и амин, либо связывается в виде дитиокарбаматов. Связывание продуктов реакции наблюдается в присутствии окислов цинка, свинца (PbO) и никеля (NiO); распад — без окислов и с окислами магния и кальция. Аналогично ведут себя стеараты указанных металлов. Следует особо остановиться на окислах свинца и никеля. При вулканизации натурального каучука с 3 вес. частями ТМТД и количествами PbO и NiO , эквивалентными 5 вес. частям ZnO , не образуется поперечных связей — «вулканизаты» полностью растворимы в ксиоле. Содержание серы в экстрагированных образцах мало отличается от содержания общей и введенной серы тиурама (85—95%). Экстракция осуществлялась холодным и кипящим этилацетатом и горячим ацетоном, т. е. веществами, в которых диметил- и диэтилдитиокарбаматы свинца и никеля следовательно, считать, что дитиокарбаматы свинца и никеля находятся в каучуке в связанном виде (возможно, в форме комплексных соединений). В вулканизатах из технического синтетического полизопренового каучука степень поперечного спшивания с этими окислами меньше, чем в отсутствие окислов металлов, и, кроме того, она уменьшается с увеличением количества окислов свинца или никеля. Эти факты указывают, что связывание продуктов реакции ТМТД с каучуком окислами свинца и никеля происходит при одновременном присоединении дитиокарбаматов этих металлов к молекулярным цепям каучука по месту реакции с ТМТД.

Дитиокарбамат цинка (ДТК Zn) находится в каучуке в растворенном состоянии и может быть удален экстракцией. В вулканизатах без окислов металлов или содержащих окислы магния и кальция связывания дитиокарбаминовой кислоты не происходит и она разлагается на сероуглерод и диметиламин. Оба эти соединения обнаруживаются качественными реакциями как каждый в отдельности, так и совместно (образование коричневого осадка диметилдитиокарбамата меди при добавлении раствора $CuSO_4$ к водной вытяжке вулканизата). Кроме того, наблюдается значительное уменьшение количества общей серы в вулканизатах вследствие выделения сероуглерода. При нагревании смеси натурального каучука с ТМТД в отсутствие окислов металлов без давления в летучих продуктах определялся количественно диметиламин (поглощением 0,1 N HCl с последующим титрованием избытка ее 0,1 N NaOH). При этом диметил-

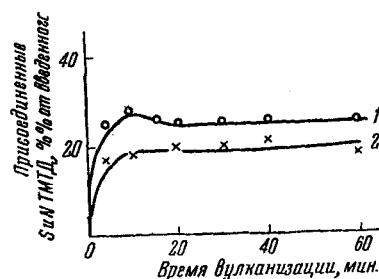
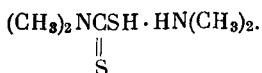


Рис. 1. Присоединение серы и азота ТМТД (в % от введенного) в процессе вулканизации синтетического полизиопренового каучука (СИК)

Состав смеси (вес. ч.): СКИ — 100, ТМТД-5, ZnO — 5, стеариновая кислота — 1, 1 — сера, 2 — азот

амин частично реагирует с сероуглеродом на стенах холодильника в процессе отгонки с образованием диметилдитиокарбамата диметиламина.



В присутствии окиси цинка (или стеарата цинка) наблюдается наибольшая густота пространственной сетки (по сравнению с другими окислами).

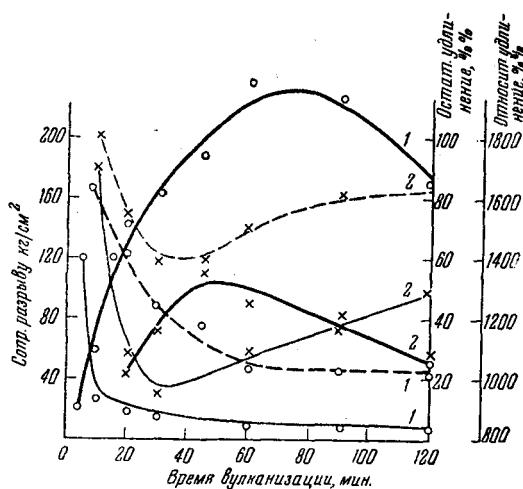


Рис. 2. Физико-механические свойства вулканизатов СКИ с ТМТД. Составы смесей(вес. ч.):
 1 — СКИ — 100, ТМТД — 3, ZnO — 1, фенил- β -нафтилимин — 1. 2 — СКИ — 100, ТМТД — 3, MgO — 0,5, фенил- β -нафтилимин — 1. — сопротивление разрыву, — относительное удлинение, — ос- таточное удлинение

вания [3]. Число поперечных связей определяли по измерению предела набухания в ксиололе и рассчитывали при помощи номограмм Шварца [6]. Расчет числа молекул ДТК Zn, приходящихся на одну поперечную связь (табл. 1), показывает, что в начальном периоде вулканизации накопление этого соединения опережает образование поперечных связей. Таким образом, полной идентичности этих двух реакций, как считает Шееле и др. [4], по нашим данным не наблюдается.

Следует отметить, что ДТК Zn не образуется при вальцевании смесей или экстракции их кипящим спиртом (2 часа), так как в экстрактах сырых смесей он отсутствует, а количество экстрагированного ТМТД соответствует введенному в смесь.

Реакция каучука с ТМТД в значительной степени зависит от соотношения в каучуке структурных единиц типа 1,4 и 1,2. Как видно из рис. 4, с увеличением содержания структуры 1,4 в бутадиеновых полимерах увеличивается степень поперечного спшивания и уменьшается количество присоединенной серы ТМТД в смесях одинакового состава*. На основа-

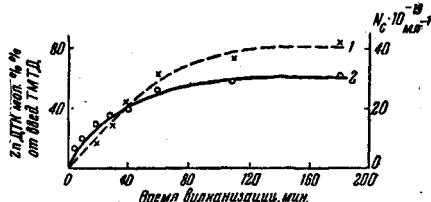


Рис. 3. Образование поперечных связей (1) и дитиокарбамата цинка (2) в процессе вулканизации каучука ТМТД.

Состав смеси: экстрагированный холодным ацетоном в токе № 50 часов НК — 100, ТМТД — 4, ZnO — 5, фенил-β-нафтиламин — 1.

* В выполнении этой части работы принимала участие студентка Г. М. Соколова.

Таблица 1

Образование поперечных связей и ДТК Zn при вулканизации натурального каучука ТМТД в присутствии ZnO

Время вулканизации, мин.	Число поперечных связей $N_c \cdot 10^{-19}$, мл. ⁻¹	Число молекул ДТК Zn $n \cdot 10^{-19}$	Число молекул ДТК Zn на 1 поперечную связь
20	0,84	2,5	~3
30	1,66	2,9	1,7
60	3,61	5,1	1,4
110	3,27	5,3	1,6
120	4,25	5,4	1,3

ния этого можно сделать вывод, что образование поперечных связей обусловлено взаимодействием радикалов тиурама, главным образом с атомом водорода в α -положении к двойной связи структур 1,4. Большее связывание серы ТМТД каучуками с большим содержанием структур 1,2 может быть объяснено присоединением радикалов ТМТД к боковым винильным группам. Этот процесс не вызывает образования поперечных

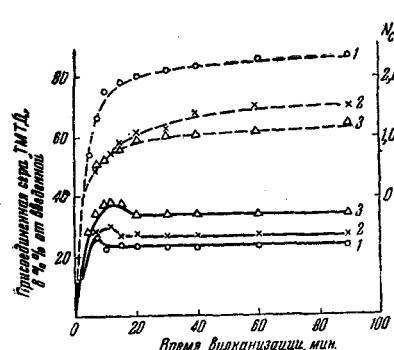


Рис. 4

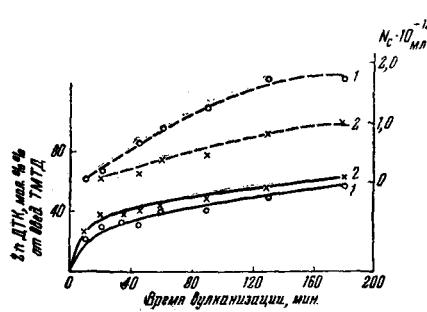


Рис. 5

Рис. 4. Присоединение серы ТМТД (в % от введенной) и образование поперечных связей (N_c) при вулканизации каучуков с различным содержанием структурных единиц 1-4 и 1-2. — $\frac{S_{\text{прис}}}{S_{\text{введ}}}$; — N_c

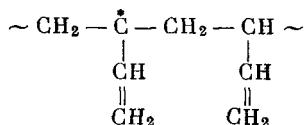
Состав смесей (вес. ч.): каучук — 100, ТМТД — 4, ZnO — 5, стеариновая кислота — 2, фенил-β-нафтиламин — 1. 1 — НК (100% связей 1-4), 2 — СКБМ (65% связей 1-4), 3 — СКБ (30% связей 1-4). (Соотношение структурных единиц определено химически Н. Г. Самсоновой).

Рис. 5. Образование поперечных связей (N_c) и накопление дитиокарбамата цинка при вулканизации синтетических полизопреновых каучуков с различным соотношением структурных единиц типа 1-4 и 1-2.

1 — полизопрен (94% структуры 1-4), 2 — полизопрен (86% структуры 1-2 и 3-4) — дитиокарбамат цинка, — N_c . Состав смеси (вес. ч.): каучук — 100, ТМТД — 3, ZnO — 5. (Соотношение структурных единиц определено с помощью инфракрасных спектров во ВНИИСК)*

связей, так как происходит насыщение двойных связей. Поэтому представляло интерес проследить кинетику накопления ДТК Zn в каучуках с различными структурами (рис. 5). Более быстрое образование ДТК Zn в каучуках с большим содержанием структурных единиц 1,2 является несколько неожиданным. Этот факт указывает на возможность образования дитиокарбаминовой кислоты при отрыве радикалами ТМТД водорода у третичного атома углерода с образованием активного полимерного радикала. В этом радикале боковые винильные группы расположены до-

стого близко друг к другу и вследствие взаимодействия между ними эти участки цепных молекул будут недостаточно гибкими. Все это делает более вероятным насыщение радикала типа



остатком ТМТД, чем участие его в актах спшивания молекулярных цепей каучука.

Таким образом, количество присоединенной к каучуку серы ТМТД определяется типом каучука, а не окисла металла. В присутствии различных окислов металлов количество предельно присоединенной серы ТМТД мало изменяется для данного каучука (22—27% в случае натурального).

Кроме того, относительное количество связанный серы ТМТД почти не зависит и от количества введенного ТМТД или окисла металла.

Очевидно, что окись или соль металла играет существенную роль в связывании продуктов реакции ТМТД с каучуком, что важно для образования пространственной структуры вулканизата. При этом принципиальной разницы между окислами и стеаратами металлов нет. Это показывает, что кристаллическая структура окиси цинка вряд ли имеет решающее значение для образования технически ценных тиуритовых вулканизатов [4]. Последнее подтверждается тем, что из синтетического полизопренового каучука с 10 вес. частями ТМТД без окиси цинка можно получить вулканизат с почти одинаковым числом поперечных связей, как и в вулканизате с 4 вес. частями ТМТД и 5 вес. частями окиси цинка. Вулканизаты смесей из натурального каучука с 10 вес. частями ТМТД без окиси цинка обладают удовлетворительными механическими показателями [2].

2. Реакции ТМТД с гераниолом и изопропилбензолом.

Термический распад ТМТД

В качестве модели структурных единиц натурального каучука мы выбрали гераниол. Изопропилбензол (ИПБ) содержит подвижный атом водорода при третичном углероде и также представляет интерес для изучения механизма действия вулканизационных агентов.

Реакцию с гераниолом проводили в среде вазелинового масла при 143° и в ксиоле при 136° (0,3 г ТМТД, 12 мл гераниола в 100 мл растворителя). Перед нагреванием в колбу с реакционной смесью в течение двух часов пропускали ток аргона (содержание кислорода 0,05%). Аргон продували также в течение реакции и при охлаждении смеси — после реакции. В среде вазелинового масла реакция протекает медленно. При отгонке летучих идентифицированы те же продукты, что и при реакции с каучуком в подобных условиях. Значительно с большей скоростью реакция идет в среде ксиола (рис. 6), причем заметное выделение амина наблюдается при нагревании ТМТД в ксиоле и в отсутствие гераниола, в то время как при нагревании в вазелиновом масле через 5 час. диметиламин не обнаруживается. Продукт реакции ТМТД с гераниолом имеет яркую красно-оран-

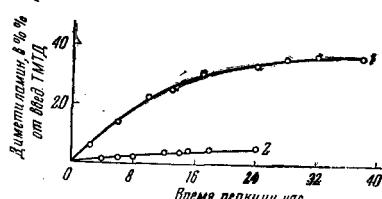


Рис. 6. Кинетика выделения диметиламина в процессе реакции ТМТД с гераниолом в растворе ксиола при 136°.

1 — 0,3 г ТМТД, 12 мл гераниола в 100 мл о-ксиола, 2 — 0,3 г ТМТД в 100 мл о-ксиола

добных условиях. Значительно с большей скоростью реакция идет в среде ксиола (рис. 6), причем заметное выделение амина наблюдается при нагревании ТМТД в ксиоле и в отсутствие гераниола, в то время как при нагревании в вазелиновом масле через 5 час. диметиламин не обнаруживается. Продукт реакции ТМТД с гераниолом имеет яркую красно-оран-

жевую окраску. Такая же окраска реакционной смеси появляется при облучении последней ультрафиолетовым светом ртутной лампы СВДШ в кварцевых ампулах при комнатной температуре. Этот факт можно рассматривать как указание на то, что реакция идет через стадию свободных радикалов.

В подобных же условиях (50 мин. при 136°) проводили реакцию ТМТД с ИПБ (0,1 г ТМТД в 50 мл ИПБ). После реакции ИПБ отгоняли в вакууме и остаток растворяли в 50 мл ацетона. Количество непрореагировавшего ТМТД (определенено кондуктометрическим титрованием 0,1 N CuSO₄ в присутствии гидрохинона) составляет 61 мол. % от введенного. В присутствии окиси цинка образуется ДТК Zn; однако ввиду плохого распределения окиси цинка в растворе дитиокарбаминовая кислота частично распадается, что констатировалось по выделению диметиламина.

Таким образом, как с каучуком, так и с указанными низкомолекулярными соединениями, содержащими в своей молекуле подвижный водород, ТМТД реагирует с образованием одних и тех же продуктов. Существенного термического распада его в этих условиях не происходит: в вулканизате обнаруживаются лишь следы сульфида цинка, а тетраметилтиомочевина не найдена.

Распад ТМТД с образованием тиураммоносульфида, тетраметилтиомочевины, сероуглерода и серы происходит при нагревании его в отсутствие соединений, содержащих подвижный атом водорода. Так, навеску ТМТД нагревали в запаянных ампулах в среде воздуха и аргона на масляной бане при 143° в течение 1,5—2 час. При этом наблюдается образование темно-желтой жидкости, а после охлаждения — светло-желтых кристаллов тетраметилтиураммоносульфида (ТМТМ) с температурой плавления 106°.

В водной вытяжке содержимого ампулы после нагревания были найдены тетраметилтиомочевина по желтому окрашиванию [7] раствора при добавлении иона Bi³⁺ и сероуглерод — по образованию серо-коричневого осадка при добавлении водного раствора CuSO₄ и диметиламина. Следовательно, при термическом распаде ТМТД диметиламин не образуется. В ацетоновом растворе содержимого ампул качественно обнаруживаются элементарная сера по синему окрашиванию на границе слоя ацетона и концентрированной KOH [8]. ТМТМ в тех же условиях распадается с образованием тетраметилтиомочевины и сероуглерода.

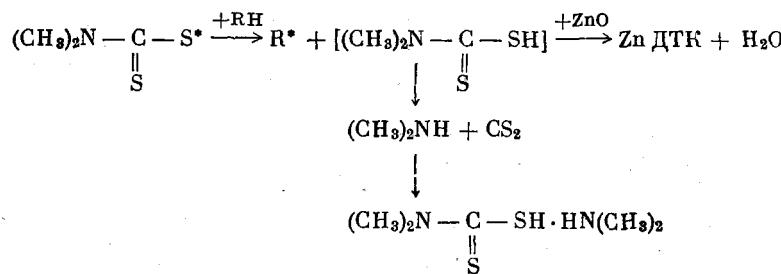
3. Обсуждение результатов

Изложенные данные показывают, что взаимодействие ТМТД с каучуком протекает с участием свободных радикалов без глубокого термического распада их, как это было показано в первых сообщениях Шееле и сотр. [3]. В отсутствие соединений с подвижным атомом водорода происходит термический распад ТМТД с образованием тиураммоносульфида, тетраметилтиомочевины, сероуглерода и серы.

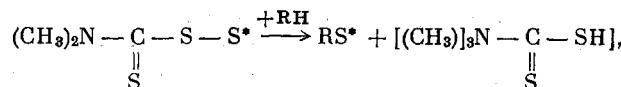
Гурьянова и Кузина [9] показали, что изотопный обмен ТМТД с элементарной серой протекает по радикальному механизму. Они считают возможным радикальный распад по связи C — S с образованием радикалов (II) и (III), так как для обмена атома серы группы C — S эта связь должна быть нарушена. Поэтому представляется весьма вероятным, что такой тип распада имеет место и при вулканизации.

Взаимодействие ТМТД с каучуком (RH) и другими соединениями с подвижным атомом водорода протекает, по-видимому, следующим образом. Радикалы (I) и (II) могут реагировать с двойными связями или акцептировать водород и давать нестойкую дитиокарбаминовую кислоту. Радикал (III), по всей вероятности, присоединяется к образующимся новым полимерным радикалам. Таким образом, при симметричном распаде

ТМТД на радикалы процесс может идти по схеме:



При несимметричном распаде процесс идет по схеме

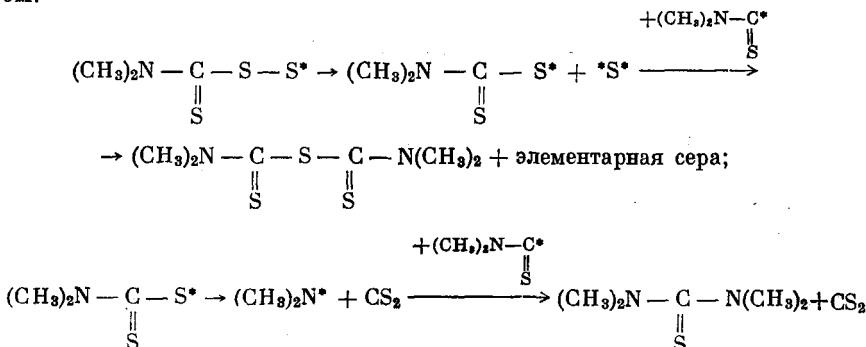


и далее, как в предыдущей схеме.

Радикалы R^* и RS^* могут либо соединяться друг с другом и с молекулами каучука, образуя поперечные связи в вулканизате, либо насыщаться радикалами (I) или (III). Существование предельных количеств присоединенной серы ТМТД (22–25% от введенной в виде ТМТД в случае натурального и синтетического полизопренового каучуков) и распадающейся дитиокарбаминовой кислоты или образующегося ДТК Zn (66 мол. %) объясняется, по-видимому, существованием определенного соотношения симметричного и несимметричного распада ТМТД на радикалы.

Согласно приведенной схеме, тиурамный вулканизат должен содержать главным образом связи $\text{C} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{S} - \text{C}$ и в незначительном количестве $\text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{C}$, что соответствует данным Догадкина и Тарасовой по кинетике релаксации напряжения и изотопному обмену тиурамных вулканизатов с элементарной серой [10].

В отсутствие в системе соединений с подвижным атомом водорода радикалы ТМТД, образующиеся при нагревании, подвергаются дальнейшему, более глубокому распаду. Идентифицированные нами продукты термического распада позволяют представить этот процесс следующим образом:



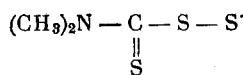
Как известно, взаимодействие ТМТД с каучуком сопровождается образованием поперечных химических термически стойких связей между молекулярными цепями каучука. Если бы имела место только бимолекулярная реакция ТМТД с каучуком, то образовался бы продукт присоединения ТМТД к каучуку и дитиокарбаминовая кислота, а поперечные связи не возникали бы. Прочные $\text{C} - \text{C}$ -связи образуются, очевидно, вследствие радикальных реакций. Прямыми подтверждением радикального

механизма процесса являются результаты исследования спектров электронного парамагнитного резонанса смесей из натурального каучука с ТМТД, нагретых в атмосфере аргона и в вакууме при 140 и 180° (рис. 7) *.

Как видно, спектр имеет четыре пика, которые при охлаждении постепенно исчезают, а при последующем нагревании появляются снова. В процессе нагревания при 180° через 50 мин. высота пиков резко уменьшается, т. е. реакция ТМТД с каучуком заканчивается.

Термический распад радикалов ТМТД в присутствии каучука или других соединений с подвижным атомом водорода энергетически менее выгоден, чем атака радикалами ТМТД атома водорода или их реакция с двойными связями. Это подтверждается накоплением в системе иных продуктов в присутствии таких соединений. Как уже отмечалось, тетраметилтиомочевина — характерный продукт термического распада ТМТД — не обнаружена нами при взаимодействии ТМТД с каучуком, гераниолом, изопроцилбензолом.

Поведение ТМТД в условиях вулканизации напоминает действие перекисей и самого ТМТД в процессе полимеризации [11]. Отмеченный ранее максимум на кинетической кривой присоединения серы ТМТД (отличающий этот процесс от других случаев вулканизации) можно, очевидно, объяснить тем, что часть тиуранных группировок, присоединяющихся к каучуку в начальных стадиях, в последующем отщепляется в виде сероуглерода или дитиокарбамилового остатка. Такой процесс более вероятен для остатка



Это подтверждается данными по присоединению серы тетраметилтиураммоносульфида к каучуку при нагревании, когда максимум на кинетических кривых отсутствует.

Роль окислов металлов в процессе вулканизации каучука тиурамдисульфидом заключается, главным образом, в связывании дитиокарбаминовой кислоты. Как было показано нами ранее [1], продукты распада ее (сероуглерод и диметиламин) ускоряют термоокислительный распад вулканизационной сетки. Поэтому, когда в условиях вулканизации не происходит связывания этой кислоты в виде устойчивой цинковой соли, наблюдается отчетливо выраженное явление реверсии вулканизации.

Считаем приятным долгом выразить благодарность С. Е. Бреслеру, Е. М. Самионову и Э. Н. Казбекову за исследование спектров парамагнитного резонанса смесей с тиурарами.

Выводы

1. При вулканизации каучука тетраметилтиурамдисульфидом происходит присоединение к каучуку серы и азота тиурара в виде радикалов, причем на кинетической кривой присоединения серы наблюдается отчетливо выраженный максимум в начальном периоде вулканизации.

* Эти опыты проводились нами в лаборатории С. Е. Бреслера в ИВС АН СССР совместно с Е. М. Самионовым и Э. Н. Казбековым. Более подробный анализ указанных спектров последует в дальнейшем сообщении.

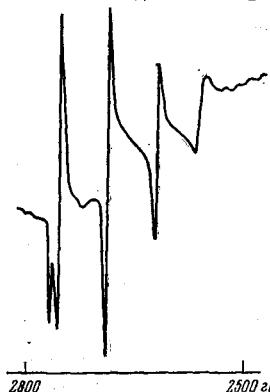
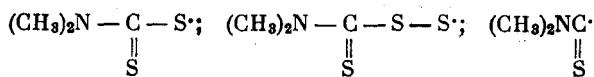


Рис. 7. Спектр электронного парамагнитного резонанса смеси HCl (100 вес. ч.) с ТМТД (3 вес. ч.) через 10 мин. после прогрева при 140°.

2. Наличие максимума на кинетических кривых присоединения серы тиурама к каучку объясняется распадом серусодержащих радикалов, присоединенных к каучку, с образованием сероуглерода.

3. Неодинаковые относительные количества присоединенных к каучку серы и азота тиурама позволяют считать, что в условиях вулканизации имеет место симметричный и несимметричный распад тиурама на радикалы



4. Реакции этих радикалов с каучуком приводят к образованию макро-радикалов, взаимодействие которых друг с другом и с молекулами каучука приводит к образованию пространственной сетки вулканизата.

5. Дитиокарбамилловые радикалы акцептируют водород из α -метиленовых групп молекул каучука, образуя дитиокарбаминовую кислоту, которая в присутствии окиси цинка связывается в устойчивый дитиокарбамат цинка. В этом случае образуется густая пространственная сетка и реверсия вулканизации не проявляется.

6. В смесях без окислов металлов и в смесях с окислами магния и кальция образующаяся дитиокарбаминовая кислота распадается на диметиламин и сероуглерод. В этом случае наблюдается реверсия вулканизации вследствие ускорения этими веществами термоокислительного распада вулканизационной сетки.

7. В смесях из натурального каучука, содержащих окислы свинца и никеля, пространственная сетка не образуется, причем сероуглерод и диметиламин не выделяются. По-видимому, образующиеся в этом случае дитиокарбаматы металлов связываются с каучуком.

8. Концентрация поперечных связей в вулканизате возрастает с увеличением содержания в каучуках структурных единиц типа 1,4, а количество присоединенной серы и скорость накопления дитиокарбамата цинка изменяются в обратном отношении.

9. При взаимодействии тиурама с гераниолом и изопропилбензолом, так же как и с каучуком, образуется дитиокарбаминовая кислота, распадающаяся на диметиламин и сероуглерод.

10. При нагревании тиурама в отсутствие веществ, содержащих в своей молекуле подвижный водород, происходит распад его с образованием тетраметилтиурраммоносульфида, сероуглерода, тетраметилтиомочевины и серы.

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

Поступила в редакцию
15 V. 1958

ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Колл. журн., 20, 124, 1958.
- D. Craig, A. Juve, W. Davidson, Rub. Chem. Techn., 24, 254, 1951; O. Brunii, O. Romani, India Rub. J., 62, 63, 1921; там же 64, 937, 1922.
- A. Jarrigion, Rub. Chem. Techn., 19, 1061, 1946; W. Schele и др. Kautschuk u. Gummi, 7, 12, 1954; 8, 1, 1955; 8, 2, 1955; A. Л. Клебанский, Л. П. Фомина. Вопросы химич. кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, М. 1955, стр. 845. Е. И. Тилякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева. ЖОХ, 26, 2476, 1956.
- W. Schele и др. Kautschuk u. Gummi, 9, 5, 1956; 10, 3, 1957; 10, 5, 1957; 10, 10, 1957.
- Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, З. Н. Таракова, А. В. Добромуслов, М. С. Фельдштейн, М. Я. Капунов. Колл. журн., 17, 3, 1955.
- А. Г. Шварц. Каучук и резина, № 7, стр. 31, 1957.
- Химические реактивы и препараты. Справочник под ред. В. И. Кузнецова. Госхимиздат. М.—Л., 1953, стр. 493. Z. Bardoděj, Chem. Listy, 45, 456, 1951.
- H. Garsia-Fernandez., Bull. soc. chem. France, 594, 1947,

9. Е. Н. Гурьянова, Л. С. Кузина. ЖФХ, 28, 12, 2116, 1954.
 10. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова. Колл. журн., 15, 5, 347, 1953.
З. Н. Тарасова, М. Я. Капунов, Б. А. Догадкин. Докл. АН СССР, 99, 5, 819, 1954.
 11. R. J. Kern, J. Am. Chem. Soc., 77, 5, 1382, 1955; T. E. Ferington, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 77, 17, 1955.
-

**THE REACTION OF TETRAMETHYLTHIURAM DISULFIDE WITH RUBBER AND
WITH COMPOUNDS WITH A LABILE HYDROGEN ATOM**

B. A. Dogadkin, W. A. Shershnev

S u m m a r y

In the interaction of tetramethylthiuram disulfide (TMTD) with rubber, sulfur and nitrogen of the former add to the latter, a maximum being exhibited on the rate curve of sulfur addition. At the same time dimethyldithiocarbamic acid is formed, which in mixtures with zinc oxide becomes bound in the form of zinc dithiocarbamate or decomposes to carbon disulfide and dimethylamine in mixtures with magnesium and calcium oxides and in the absence of metallic oxides. In the latter case a rarer tri-dimensional network is formed and reversion of vulcanization takes place, accelerated by the decomposition products. The degree of cross linking increases with increase in content of the 1.4 structural units in the rubber, the amount of combined sulfur and the rate of accumulation of zinc dithiocarbamate diminishing.

Dithiocarbamic acid also forms in the interaction of TMTD with geraniol and isopropylbenzene. The thermal decomposition of TMTD to thiuram monosulfide, sulfur, tetramethylthiourea and carbon disulfide takes place in the absence of compounds with a labile hydrogen atom. The reaction proceeds through the stage of rupture of the S — S and C — S bonds of TMTD to form free radicals. The radical mechanism of the reaction is confirmed by electronic paramagnetic resonance spectra.