

ДЕЙСТВИЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева

В целях интенсификации процесса вулканизации в технологической практике находят широкое применение вулканизующие системы, состоящие из двух и более ускорителей. Такие системы, как правило, обладают повышенной вулканизационной активностью по сравнению с действием, оказываемым каждым из ускорителей в отдельности. Несмотря на широкое практическое применение сочетаний ускорителей, механизм совместного действия ускорителей недостаточно изучен. В связи с этим до сего времени не установлены принципы составления двойных и тройных ускорительных систем.

Обычно возрастание вулканизационной активности при действии двух ускорителей рассматривается как результат образования между ними солеобразного комплекса [1, 2, 3], являющегося более сильным ускорителем по сравнению с исходными соединениями.

В настоящем сообщении изложены результаты исследования ряда двойных систем ускорителей вулканизации, различных по химическому строению:

а) Органические дисульфиды и азотсодержащие органические основания (ди-2-бензотиазилдисульфид — дифенилгуанидин, ди-2-бензотиазилдисульфид — гексаметилентетрамин, тетраметилтиурамдисульфид — дифенилгуанидин, тетраметилтиурамдисульфид — гексаметилентетрамин).

б) Органические дисульфиды и сульфенамиды (ди-2-бензотиазилдисульфид — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид, ди-2-бензотиазилдисульфид — N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид, тетраметилтиурамдисульфид — N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид).

в) Сульфенамиды и азотсодержащие органические основания (N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид — дифенилгуанидин, N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид — дифенилгуанидин, N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид — гексаметилентетрамин, N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид — гексаметилентетрамин).

г) Меркаптаны и азотсодержащие органические основания — 2-меркаптобензотиазол в сочетании с дифенилгуанидином, гексаметилентетрамином и меламином.

д) Сульфенамиды (N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид, N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид), а также дисульфиды (ди-2-бензотиазилдисульфид) в сочетании с тетраметилтиураммоносульфидом.

Как видно из приведенного перечня, в круг объектов исследования включены наиболее распространенные ускорители вулканизации.

Динамика вулканизации бутадиенстирольного каучука в присутствии вышеуказанных комбинаций ускорителей исследовалась в смеси следующего состава: каучук СКС-30АМ — 100,0 вес. ч., стеариновая кислота — 2,0, ускорители — в различных дозировках, окись цинка — 5,0, сажа канальная — 30,0, сера — 2,0.

Во всех случаях применялся термопластикат СКС-30АМ с пластичностью по Карреру 0,50—0,55.

Динамика вулканизации резиновых смесей исследовалась по изменению их физико-механических свойств, по данным присоединения серы к каучуку и изменения степени набухания.

Наряду с этим были проведены опыты по определению характера взаимодействия некоторых ускорителей друг с другом в среде растворителя и в присутствии каучука.

Динамика вулканизации резиновых смесей

Дисульфиды и азотсодержащие органические основания. В случае применения систем ди-2-бензотиазилдисульфид—дифенилгуанидин, ди-2-бензотиазилдисульфид—гексаметиленитетрамин, тетраметилтиурамдисульфид—гексаметиленитетрамин наблюдается ярко выраженная взаимная активация ускорителей.

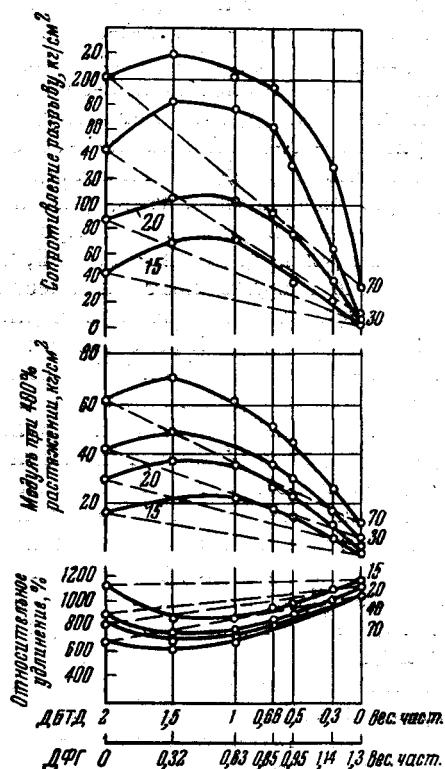


Рис. 1

Рис. 1. Действие двойной системы, ди-2-бензотиазилдисульфид — дифенилгуанидин
 Рис. 2. Изменение содержания связанной серы и максимума набухания смесей при вулканизации в присутствии ди-2-бензотиазилдисульфида — дифенилгуанидина

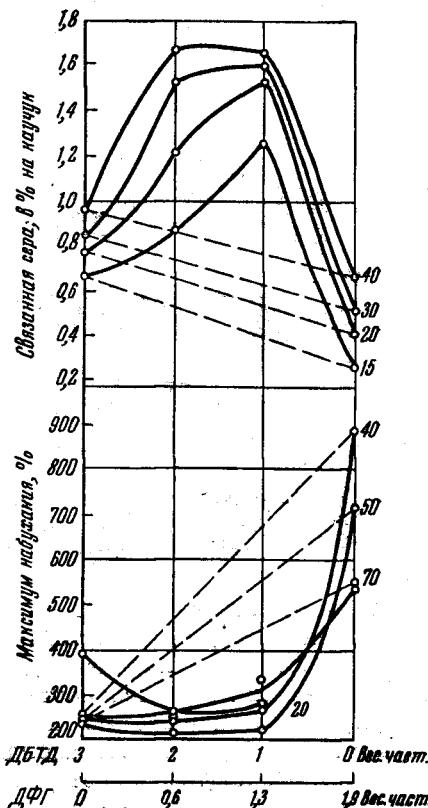


Рис. 2

На рис. 4 представлено изменение физико-механических свойств резиновых смесей, содержащих систему ди-2-бензотиазилдисульфид — ди-фенилгуанидин. Из данных, приведенных на оси абсцисс, следует, что при различных соотношениях ускорителей их суммарная молярная концентрация сохраняется постоянной. Прямые пунктирные линии на этом и последующих рисунках, соединяющие показатели вулканизационной активности каждого ускорителя в отдельности, характеризуют изменение

ние свойств, примерно соответствующее аддитивному действию ускорителей.

Данные, приведенные на рис. 1 (числа на кривых обозначают продолжительность вулканизации в минутах), свидетельствуют о том, что в рассматриваемом случае действие ускорителей не является аддитивным. Любое соотношение ди-2-бензотиазилдисульфид — дифенилгуанидин обеспечивает большие значения прочности и модулей резиновых смесей, большие количества связанный серы и меньшие значения максимума набухания (рис. 2), чем каждый ускоритель в отдельности. Подобное действие характерно и для других исследованных ускорителей указанных классов соединений.

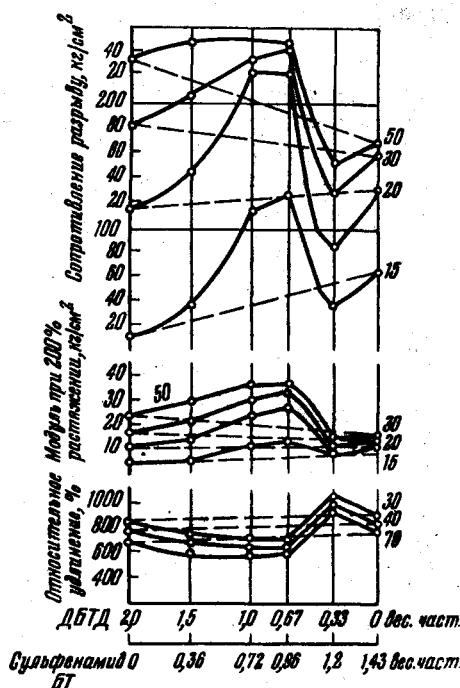


Рис. 3. Действие двойной системы ди-2-бензотиазилдисульфид — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид

ких к эквимолярным. Интересно при содержании ди-2-бензотиазилдисульфида 1,2 вес. ч. и N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамида 1,2 вес. ч. наблюдается замедление вулканизации — снижение прочности и модулей.

Полученные данные по кинетике вулканизации резиновых смесей в присутствии ди-2-бензотиазилдисульфида и N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамида подтверждают ранее отмеченный для системы тетраметилтиурамдисульфид — ди-2-бензотиазилдисульфид факт [4] замедления вулканизации в начальном периоде. Как видно из данных присоединения серы на ранней стадии процесса вулканизации смеси из бутадиенстирольного каучука, наполненной канальной сажей (рис. 4, кривая для 5 мин.), система из двух ускорителей обусловливает меньший эффект вулканизации, чем каждый из применяемых ускорителей в отдельности. На последующей стадии вулканизации (после 10 мин.) имеет место, как это видно по данным изменения физико-механических свойств вулканизатов (рис. 3), повышение вулканизационной активности. Замедление вулканизации в течение первых 5–10 мин. значительно выражено также и в случае вулканизации ненаполненных смесей (рис. 5).

Сульфенамиды и азот содержащие органические основания. Данные рис. 6 характеризуют действие сочетаний ускорителей указанных классов на вулканизацию резиновых смесей, в частности для системы N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид — ди-

Дисульфиды и сульфенамиды. Все три испытанные системы ускорителей ди-2-бензотиазилдисульфид — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид, ди-2-бензотиазилдисульфид — N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид, тетраметилтиурамдисульфид — N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид проявляют значительную взаимную активацию, выражющуюся в увеличении прочности и модулей резиновых смесей, по сравнению с вулканизатами смесей, содержащих эти ускорители в отдельности. Система ди-2-бензотиазилдисульфид — N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид действует аналогично системе ди-2-бензотиазилдисульфид — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид (рис. 3). В этих случаях максимальная активация ускорителей наблюдается при соотношениях, близких к единице. Отметить, что в исследуемой системе ди-2-бензотиазилдисульфид — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид замедление вулканизации наблюдается при соотношениях, близких к единице.

фенилгуанидин. Применение дифенилгуанидина в смеси, содержащей N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид, снижает сопротивление разрыву и значение модулей по сравнению со смесями, содержащими один N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид. Действие ускорителей этой системы не аддитивно. В данном случае взаимная активация ускорителей отсут-

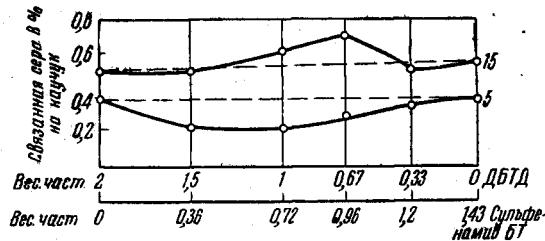


Рис. 4. Изменение содержания связанный серы при вулканизации в присутствии ди-2-бензотиазидисульфида — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамида

ствует, имеет место лишь активация одного из них, а именно дифенилгуанидина N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом. Сопротивление разрыву и модули смесей, содержащих сочетания ускорителей N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид—дифенилгуанидин, намного превосходят значения, обеспечиваемые одним дифенилгуанидином, но не превышают, а в ряде случаев и не достигают значений прочности и модулей смесей с одним N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом. Данные по кинетике присоединения серы (рис. 7) подтверждают вывод о том, что для указан-

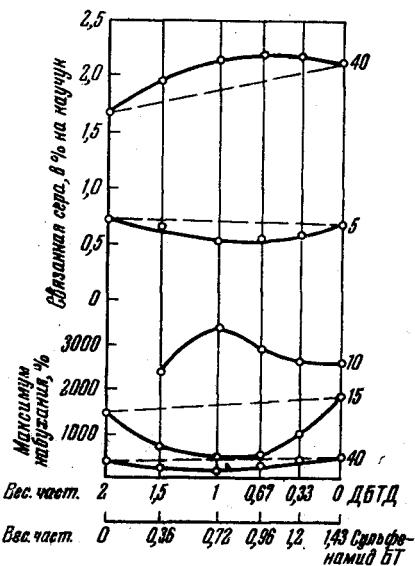


Рис. 5

Рис. 5. Изменение содержания связанный серы и максимума набухания ненаполненных смесей при вулканизации в присутствии ди-2-бензотиазидисульфида — N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамида

Рис. 6. Действие двойной системы N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид — дифенилгуанидин

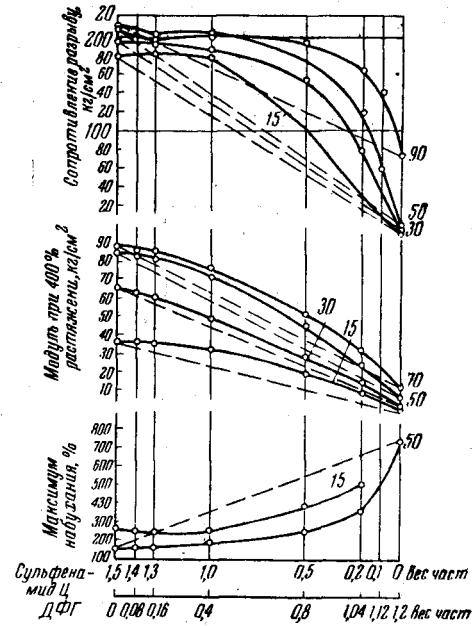


Рис. 6

ных систем имеет место активация одного ускорителя, принадлежащего к классу азотсодержащих органических оснований.

Меркаптаны и азотсодержащие органические основания. Такие сочетания ускорителей по своему

действию подобны системам дисульфиды — органические основания. В частности, действие системы 2-меркаптобензоизолазол — дифенилгуанидин (рис. 8) на вулканизацию аналогично системе дигидроизоалдисульфид — дифенилгуанидин (см. рис. 1). Наблюдается ярко выраженная взаимная активация ускорителей.

Сульфенамиды или дисульфиды и тетраметилтиураммоносульфид. Исследовано действие тетраметилтиураммоносульфива при его совместном применении с N,N-диэтил-2-бензоизолосульфенамидом, а также с

Рис. 7. Изменение содержания связанный серы при вулканизации в присутствии N,N-диэтил-2-бензоизолосульфенамида — дифенилгуанидина

фенамидом, N-циклогексил-2-бензоизолосульфенамидом из расчета оптимальной концентрации сульфенамидов. Такие сочетания ускорителей, как видно из рис. 9, на котором представлена кинетика вулканизации резиновых смесей в присутствии N-циклогексил-2-бензоизолосульфенамид — тетраметилтиураммоносульфива, оказывают приблизительно аддитивное действие. Изменение значений прочности, модулей, относительного удлинения резиновых смесей при вулканизации происходит по кривым, близким к пунктирным линиям, характеризующим аддитивное действие ускорителей. Аналогичным действием обладают двойные системы, состоящие из ускорителей, принадлежащих к одному классу химических соединений, в частности сочетания N-циклогексил-2-бензоизолосульфенамида с N,N-диэтил-2-бензоизолосульфенамидом.

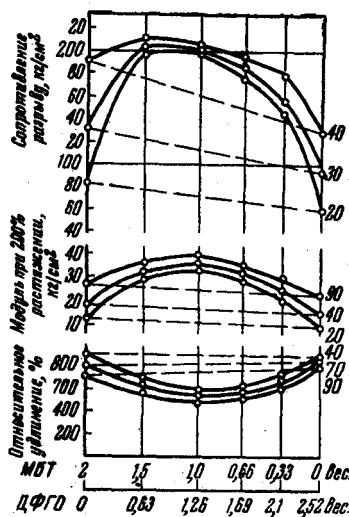


Рис. 8

Рис. 8. Действие двойной системы 2-меркаптобензоизолазол — дифенилгуанидин

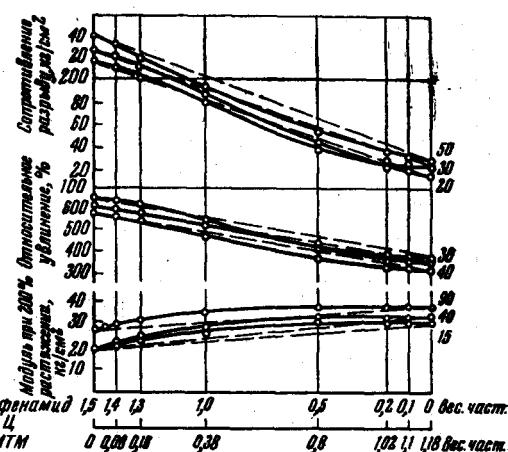


Рис. 9

Рис. 9. Действие двойной системы N-циклогексил-2-бензоизолосульфенамид — тетраметилтиураммоносульфид

Взаимодействие ускорителей вулканизации в среде растворителя

Взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином. Навески 0,71 г х. ч. ди-2-бензотиазилдисульфида и 0,45 г х. ч. дифенилгуанидина помещали в стеклянные ампулы и заливали 30 мл ксиола. Ампулы запаявали и помещали в термостат с температурой 140°. После различной по времени выдержки ампулы вскрывали. Реакционную смесь подвергали обработке на холду 1%-ным раствором едкого натра с целью извлечения как вероятного продукта взаимодействия 2-меркаптобензотиазола. Из щелочного раствора 2-меркаптобензотиазол высаживали разбавленной соляной кислотой. На рис. 10 кривая I представляет количественный выход 2-меркаптобензотиазола при реакции ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином.

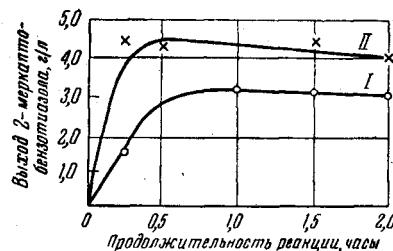


Рис. 10

Рис. 10. Выход 2-меркаптобензотиазола при реакции ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином в ксиоле при 140° в присутствии серы (II) и без серы (I)

Рис. 11. Выход 2-меркаптобензотиазола при реакции ди-2-бензотиазилдисульфида с гексаметилентетрамином при 140, 160 и 170°

Максимальный выход 2-меркаптобензотиазола составляет 3,16 г/л, что соответствует 30% теоретического расчета, если считать, что реакция протекает в эквимолярных соотношениях. Установить другие продукты взаимодействия ввиду трудности выделения не удалось.

Взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином в присутствии 0,55 г серы (количество, эквимолярное содержанию ди-2-бензотиазилдисульфида) приводит к увеличению выхода 2-меркаптобензотиазола. Кривая II рис. 10 характеризует кинетику образования 2-меркаптобензотиазола при реакции ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином в присутствии серы.

Взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с гексаметилентетрамином. 0,71 г х. ч. ди-2-бензотиазилдисульфида и 0,3 г х. ч. гексаметилентетрамина помещали в стеклянные ампулы и заливали ксиолом (30 мл). Запаянные ампулы нагревали в течение различных промежутков времени в термостате при 140, 160 и 170°. В опытах при 160 и 170° вместо ксиола применяли фракцию уайт-спирита, очищенного от непредельных соединений, с температурой кипения 150—180°. Количественный выход 2-меркаптобензотиазола в результате реакции представлен на рис. 11.

При 140° выход 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ди-2-бензотиазилдисульфида с гексаметилентетрамином по сравнению с реакцией ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином резко снижен. Увеличение температуры взаимодействия приводит к возрастанию выхода 2-меркаптобензотиазола.

Взаимодействие N-циклогексил-2-бензотиазолдисульфидом с ди-2-бензотиазилдисульфидом

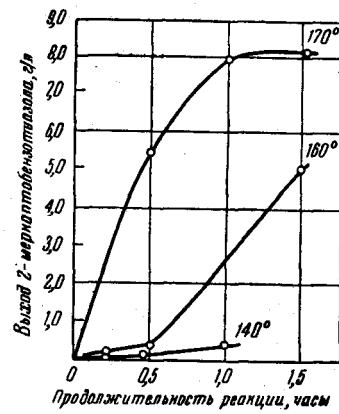


Рис. 11

и дифенилгуанидином. Навески 1,0 г х. ч. N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида и 1,2 г х. ч. ди-2-бензотиазилдисульфида в одном случае и 1,0 г х. ч. N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида и 0,8 г дифенилгуанидина — в другом, помещали в ампулы и заливали растворителем (30 м. ксилола или уайт-спирита).

Ампулы запаивали и нагревали при 150, 160 и 170°; выделения 2-меркаптобензотиазола не наблюдалось.

Взаимодействие ускорителей вулканизации в присутствии каучука

Опыты по взаимодействию ускорителей в присутствии каучука проводили также в запаянных ампулах с той лишь разницей, что вместо растворителя ампулы заполняли 2,5%-ным раствором очищенного натрийбутадиенового каучука (СКБ-пищевой) в ксилоле. Очистку СКБ от щелочи производили по методике, разработанной Добромусловой [5].

По окончании реакции из реакционной смеси выделяли 2-меркаптобензотиазол. Выход 2-меркаптобензотиазола в результате взаимодействия ускорителей в растворе каучука для ряда систем представлен в таблице.

На рис. 12 приведены данные, характеризующие выделение 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ди-2-бензотиазилдисульфида с N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом

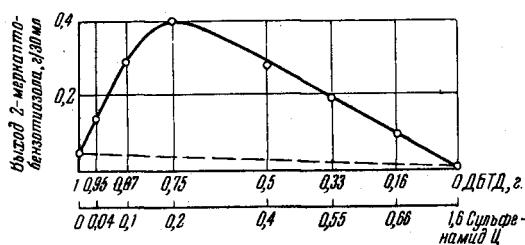


Рис. 12. Выход 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ди-2-бензотиазилдисульфида с N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом при нагревании в растворе каучука. Продолжительность нагревания 90 мин., температура 150°

цил-2-бензотиазолсульфенамидом (взятых в различных соотношениях) при нагревании в растворе каучука. В этом случае наблюдается значительно больший выход 2-меркаптобензотиазола по сравнению с тем, что следовало ожидать, если бы действие ускорителей было не зависимым друг от друга (пунктирная линия на рис. 12).

Обсуждение результатов

Изложенные выше экспериментальные данные показывают, что двойные системы ускорителей по оказываемому ими действию на процесс вулканизации можно разделить на три группы:

1. Системы со значительной взаимной активацией ускорителей.

2. Системы с активацией одного (более слабого) ускорителя. Вулканизационная активность таких систем, как уже отмечалось выше, не превосходит действие входящего в систему наиболее сильного ускорителя в случае отдельного его применения.

3. Системы с аддитивным действием ускорителей вулканизации.

В пределах одной системы вулканизационная активность зависит от соотношения ускорителей.

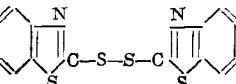
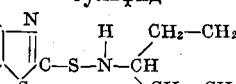
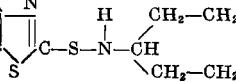
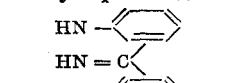
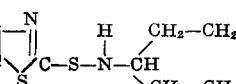
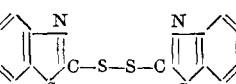
К системам со значительной взаимной активацией ускорителей относятся сочетания дисульфидов или меркаптанов с азотсодержащими органическими основаниями, а также сочетания дисульфидов с сульфенамидами.

К системам с активацией одного ускорителя относятся сочетания сульфенамидов с азотсодержащими органическими основаниями.

Для систем, состоящих из сульфенамидов (и некоторых дисульфидов) и тетраметилтиураммоносульфида, а также для сочетания ускорителей, принадлежащих к одному классу химических соединений, характерно аддитивное действие ускорителей.

Таблица

Выход 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ускорителей в растворителях и в растворе каучука (продолжительность взаимодействия — 1,5 часа)

№ систем	Реагирующие вещества	Характерная химическая связь реагирующих веществ	Навеска реагирующих веществ, г/30 мл раствора	Выход 2-меркаптобензотиазола			
				в иси- лоле при 150°	в уайт-спирите при 160°	в 2,5%-ном растворе каучуна СКБ при 170°	
1.	 Ди-2-бензотиазилдисульфид	—S—S—	1,0+1,26	—	—	—	0,83
	 N-циклогексил-2-бензотиазол-сульфенамид	—S—N—	0,5+0,63	Следы	—	—	0,40
2.	 N-циклогексил-2-бензотиазол-сульфенамид	—S—N—	1,0+0,8	—	—	—	0,25
	 Дифенилгуанидин	—N—H	0,71+0,57	Следы	Нет	Нет	0,17
3.	 N-циклогексил-2-бензотиазол-сульфенамид	—S—N—	1,0	Нет	Нет	Нет	0,025
4.	 Ди-2-бензотиазилдисульфид	—S—S—	1,26	—	—	—	0,45
			0,63	Нет	Нет	—	0,08

Образование 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ускорителей в среде растворителя (взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином или с гексаметилентетрамином), а также в присутствии каучука (*N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида с ди-2-бензотиазилдисульфидом или дифенилгуанидином) указывает на то, что в рассматриваемых случаях имеет место химическое взаимодействие между ускорителями.

Таким образом, полученные нами данные не согласуются с выдвигаемой рядом исследователей точкой зрения [1, 2, 3] о том, что активация ускорителей при их совместном применении обусловливается образованием

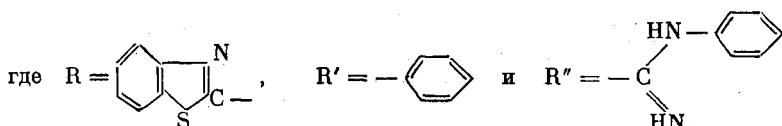
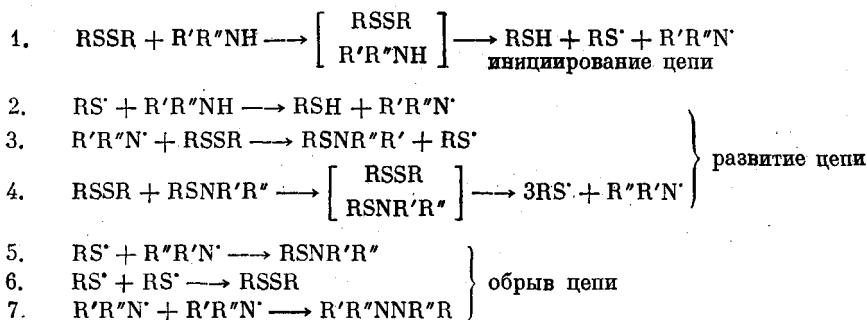
между ними солеобразного молекулярного соединения, которое и обладает повышенной вулканизационной активностью.

Высказываемые ниже положения о механизме совместного действия ускорителей являются дальнейшим развитием наших представлений о свободно-радикальном действии ускорителей вулканизации [6, 7, 8].

Имеются основания полагать, что при совместном применении ускорителей в результате протекающих между ними реакций образуются свободные радикалы. Образование свободных радикалов может происходить как вследствие термического распада ускорителей в условиях вулканизации, так и вследствие химического взаимодействия между ними. Последнее происходит, по-видимому, с меньшей затратой энергии по сравнению с термической диссоциацией и таким образом обеспечивает большую концентрацию свободных радикалов.

Известно, что химическое поведение органических дисульфидов в ряде случаев аналогично действию органических перекисей. Как перекиси, так и дисульфиды легко окисляют йодистый водород до свободного йода — как те, так и другие склонны к термическому и фотохимическому распаду на свободные радикалы. Благодаря этому дисульфиды, так же как и перекиси, могут являться инициаторами процесса полимеризации [6, 11]. Если органические перекиси могут под влиянием аминов распадаться на радикалы [9, 10], то правомерно предположить, что органические дисульфиды могут также распадаться под действием некоторых аминов на свободные радикалы. В литературе не имеется прямых указаний на существование таких реакций, однако, в работе Гурьяновой [12] отмечается роль дибутиламина как катализатора обменных реакций органических дисульфидов с полисульфидами, идущих по механизму свободных радикалов.

Мы предполагаем, что в условиях вулканизации взаимодействие дисульфидов с азотсодержащими органическими основаниями (в частности ди-2-бензотиазиддисульфида с дифенилгуанидином) происходит по следующей схеме:



Образующиеся в результате взаимодействия ускорителей радикалы могут инициировать другие свободно-радикальные процессы, в частности поперечное спивание молекул каучука в процессе вулканизации.

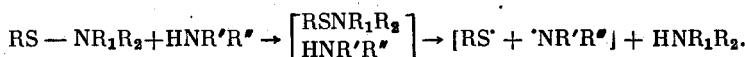
Выделение 2-меркаптобензотиазола в качестве одного из продуктов реакции при взаимодействии ди-2-бензотиазидисульфида с дифенилгуанидином при 140° в ксиоле в известной мере подтверждает предлагаемую схему. Установить два других конечных продукта реакции (согласно схеме) — бензотиазолилсульфенидифенилгуанидин ($\text{RSNR}'\text{R}''$) и бис-ди-

фенилгуанидин ($R'R''NNR''R'$) не удалось ввиду трудности выделения их из реакционной смеси.

Существенно отметить, что данная схема включает стадии (3,5) образования соединений типа сульфенамидов, являющихся в настоящее время широко распространенными ускорителями вулканизации. Согласно схеме сульфенамиды могут сами вызывать радикальный распад дисульфидов (стадия 4). Это подтверждается данными исследования химического взаимодействия ди-2-бензотиазилдисульфида с N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом, а именно, отсутствием образования 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии в чистых растворителях и интенсивным его образованием в присутствии каучука, являющегося донором водорода (таблица и рис. 12). Выделение значительно больших количеств 2-меркаптобензотиазола по сравнению с тем, какое должно наблюдаться, если действие реагируемых ускорителей в данной системе было бы не зависимым друг от друга, свидетельствует о том, что основным результатом химического взаимодействия ускорителей является возникновение значительных количеств свободных радикалов, отщепляющих водород из молекулярных цепей каучука с образованием полимерных каучуковых радикалов. Этим и объясняется явление взаимной активации ускорителей в системах дисульфидов как с азотсодержащими органическими основаниями, так и с сульфенамидами.

Активация ускорителей в системе меркаптаны и азотсодержащие органические основания, по-видимому, также связана с протеканием радикальной реакции между ускорителями.

Эти же представления справедливы и для системы сульфенамиды и азотсодержащие органические основания. Известно, что амины способны к взаимному вытеснению из их производных [13]. На основании этого мы считаем, что сульфенамиды и амины могут взаимодействовать друг с другом с промежуточным образованием в результате этой реакции свободных радикалов согласно уравнению:



Отсутствие взаимной активации ускорителей в системах с аддитивным действием указывает на то, что в этом случае наличие одного ускорителя не влияет на накопление радикалов другого ускорителя.

Выводы

1. Установлено, что при совместном применении ускорителей вулканизации, в зависимости от химического строения последних, имеют место взаимная активация ускорителей, активация одного из ускорителей или их аддитивное действие.

2. Из исследованных сочетаний ускорителей вулканизации к системам с взаимной активацией относятся дисульфиды или меркаптаны и азотсодержащие органические основания, а также дисульфиды и сульфенамиды. К двойным системам, характеризующимся активацией одного из ускорителей, принадлежат сочетания сульфенамидов с азотсодержащими органическими основаниями. Примером систем ускорителей с аддитивным действием являются сочетания сульфенамидов или дисульфидов с тиураммоносульфидом.

3. Установлено, что в случае систем с взаимной активацией, таких как ди-2-бензотиазолдисульфид и дифенилгуанидин или ди-2-бензотиазилдисульфид и N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид, взаимодействие ускорителей приводит к образованию 2-меркаптобензотиазола. Для этих систем в условиях вулканизации наблюдается больший выход 2-меркаптобензотиазола по сравнению с тем, что имеет место при раздельном действии

ускорителей. Это служит указанием на то, что основным результатом химического взаимодействия ускорителей является образование свободных радикалов, способных отщеплять водород из молекул каучука с образованием полимерных каучуковых радикалов.

4. Предложена примерная схема радикального механизма совместного действия ускорителей вулканизации для случая систем с взаимной активацией ускорителей.

Научно-исследовательский институт
химической промышленности
Москва

Поступила в редакцию
8 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Minotaya, K. Kojima, J. Nagai, R. C. T. 5, 656, 1932.
2. S. Minotaya, K. Kojima, J. Nagai, R. C. T. 6, 402, 1933.
3. J. Aoe, H. Jokosima, R. C. T. 7, 648, 1934.
4. Б. Догадкин, М. Фельдштейн, Д. Певзнер. Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Госхимиздат, 1956, стр. 115.
5. В. В. Селюкова, Диссертация. МИТХТ им. Ломоносова, М., 1954.
6. Б. Догадкин, М. Фельдштейн, В. Шкурина, А. Добромуслов, М. Каплинов, Докл. АН СССР, 92, 1, 1953.
7. Б. Догадкин, М. Фельдштейн, Д. Певзнер, Ж. пр. х, 27 5, 1955.
8. Б. Догадкин, В. Селюкова, З. Тарасова, А. Добромуслов, М. Фельдштейн, М. Каплинов, Коллоид. ж., 17, 3, 1955.
9. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Проблемы механизма органических реакций, Изд-во АН Укр. ССР, Киев, 1954, стр. 88.
10. О. А. Чалтырькин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 354.
11. Б. А. Долгополов, Д. С. Короткин и др., Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 32.
12. Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, ЖФХ, 28, вып. 1, 1954.
13. Б. А. Порай-Кошиц, А. А. Ремизов, Проблемы механизма органических реакций, Изд-во АН Укр. ССР, Киев, 1954, стр. 238.

THE ACTION OF DOUBLE SYSTEMS OF VULCANIZATION ACCELERATORS

B. A. Dogadkin, M. S. Fel'dshtein, E. N. Belyaeva

Summary

In the joint utilization of vulcanization accelerators, depending upon their chemical structure, there takes place either a mutual activation or activation of one of them, or else their additive action. To systems with mutual activation refer disulfides or mercaptans and organonitrogen bases as well as disulfides and sulphenamides. In the interaction of di-2-benzothiazyldisulfide with N-cyclohexyl-2-benzothiazol sulphenamide in the presence of rubber the formation of 2-mercaptopbenzothiazole takes place in amounts considerably larger than are observed on separate action of the accelerators. Hence the main result of the chemical interaction is the formation of free radicals capable of breaking off hydrogen from the rubber molecule with the formation of polymer rubber radicals.

A possible scheme has been proposed for the radical mechanism of the joint action of vulcanization accelerators.