

**ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА В ПРИСУТСТВИИ
N,N-ДИЭТИЛ-2-БЕНЗОТИАЗИЛСУЛЬФЕНАМИДА В КАЧЕСТВЕ
УСКОРИТЕЛЯ**

B. A. Догадкин, O. H. Беляцкая, A. B. Добромуслов, M. C. Фельдштейн¹

В присутствии большинства ускорителей кинетика вулканизации описывается уравнением первого порядка. Однако для некоторых систем работами Догадкина с сотрудниками [1], Цаппа [2] и других на кинетических кривых было установлено наличие начального периода вулканизации с замедленной скоростью. Этот начальный период (условно называемый индукционным) наиболее отчетливо выявляется при применении сульфенамидных ускорителей, например N, N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида (сульфенамид БТ)². Обладая замедленной вулканизующей способностью на ранних стадиях, эти ускорители обеспечивают высокую скорость вулканизации на более поздних стадиях процесса.

Наличие индукционного периода способствует увеличению времени пребывания смесей в вязкотекучем состоянии, что улучшает свойства многослойных резиновых изделий, создает условия для хорошего заполнения вулканизационных форм резиновой смесью и т. д. Поэтому ускорители, обеспечивающие подобный вид кинетики вулканизации, в последнее время находят наибольшее распространение. Последнее обстоятельство и побудило нас заняться изучением особенностей вулканизации в присутствии сульфенамидных ускорителей, действие которых в литературе совершенно не освещено.

Исследование сульфенамидных ускорителей проводилось нами в неизмененных смесях из натрийбутадиенового каучука следующего состава (вес. ч.) каучук — 100, сера — 2,0, сульфенамид БТ — 1,0, окись цинка — 5,0, стеариновая кислота — 2,0, неозон Д — 2,0. В зависимости от назначения опыта в состав смеси вносили те или иные изменения. Смесь готовили на микровальцах и вулканизовали в электропрессе при 143°.

В вулканизатах определяли связанную серу методом окисления азотной кислотой с бромом в присутствии окиси магния и радиометрически. Из значений максимума набухания в ксиоле рассчитывали число попечных связей по уравнению Флори и Ренера [3].

1. Кинетика присоединения серы и образования попечных связей. Кинетика присоединения серы к каучуку, как уже отмечалось, характеризуется S-образной кривой (рис. 1, кривая I), так что в процессе вулканизации в присутствии сульфенамида БТ можно выделить три периода: начальный (индукционный)

¹ Статья содержит, в основном, экспериментальный материал диссертации О. Н. Беляцкой, выполненной в 1952—1955 г. в МИТХТ им. М. В. Ломоносова.

² N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамид выпускается в качестве ускорителя вулканизации в СССР под маркой «сульфенамид БТ», в Германии под маркой «вулкантит AZ».

период, в течение которого скорость вулканизации мала; главный период, в течение которого сера присоединяется с некоторой постоянной скоростью, существенно большей, чем в начальном периоде, и, наконец, период окончания реакции. Скорость присоединения серы к каучуку в начальном

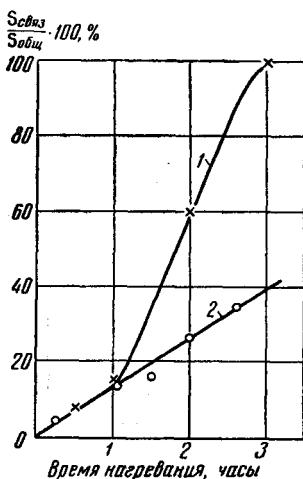


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика присоединения серы в смесях с сульфенамидом БТ — 1 и без [] ускорителя — 2

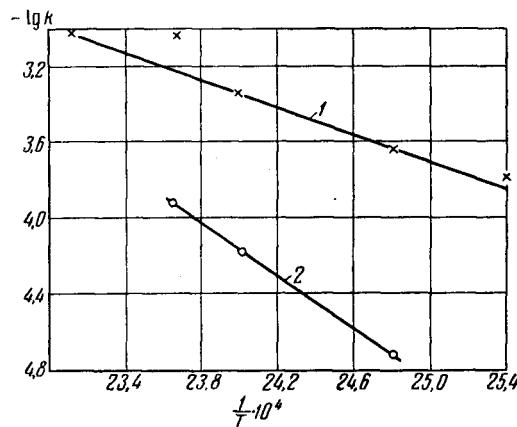


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости присоединения серы к каучуку от температуры в стационарном периоде — 1, и начальном периоде — 2 вулканизации

периоде приблизительно такая же, как при вулканизации той же смеси без ускорителя (рис. 1), т. е. в индукционном периоде сульфенамид БТ как бы не оказывает влияния на скорость присоединения серы к каучуку. Этот вывод подтверждается также величиной энергии активации, рассчитанной для реакции присоединения серы к каучуку в индукционном периоде, которая равна 30 ккал/моль, что совпадает с энергией активации реакции присоединения серы к каучуку в отсутствие ускорителя [4] и соответствует энергии раскрытия восьмичленного серного кольца. Энергия активации реакции присоединения серы к каучуку в главном периоде равна 14 ккал/моль, что свидетельствует о том, что ускоритель, или, вернее, продукты его распада, принимают активное участие в реакции присоединения серы к каучуку в этом периоде.

Энергия активации была рассчитана по тангенсу угла наклона кинетических кривых в температурном интервале 120—160° (рис. 2). Скорость присоединения серы к каучуку, выраженная отношением серы связанной к сере общей $S_{\text{свяж}}/S_{\text{общ}}$, в главном периоде зависит как от начальной концентрации серы в каучуке (рис. 3), так и от концентрации ускорителя. В последнем случае эта зависимость линейна (рис. 4).

Образование пространственной структуры вулканизата в смесях с сульфенамидом БТ тоже характеризуется продолжительным индукционным периодом. Единая пространственная сетка, с концентрацией поперечных связей порядка $0,1-0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г каучука, образуется через 15—40 мин. нагревания (рис. 5), в момент, когда количество присоединенной серы составляет больше 40% от введенной. Формирование пространственной структуры после индукционного периода происходит с большой скоростью, и по достижении оптимума вулканизации число поперечных связей изменяется незначительно. С повышением температуры вулканизации продолжительность индукционного периода уменьшается, и при 160° индукционный период на кинетических кривых практически отсутствует (рис. 6).

2. Влияние щелочности каучука. Технический натрийбутадиеновый каучук содержит остатки катализатора щелочного характера, и наиболее отчетливо индукционный период выявляется, если натрийбутадиеновый каучук очистить от щелочи. Кинетическая кривая

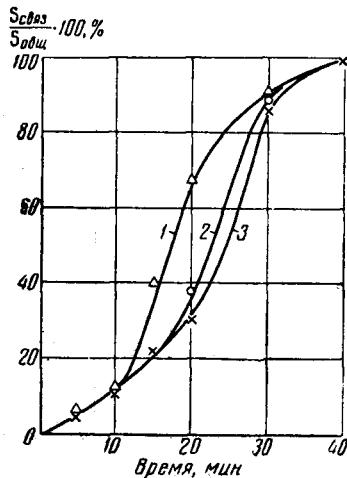


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации серы на кинетику ее присоединения к каучуку

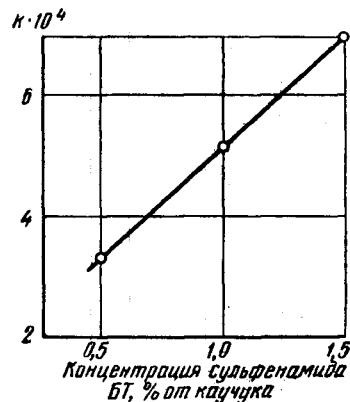


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость константы скорости присоединения серы к каучуку в главном периоде от концентрации сульфенамида БТ

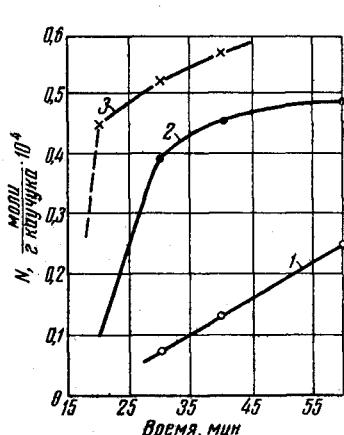


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика образования поперечных связей для смесей с различным содержанием общей серы

1 — 1,0% S; 2 — 2,0% S; 3 — 3,0% S; N — число поперечных связей

Рис. 6. Влияние температуры на кинетику присоединения серы в присутствии сульфенамида БТ:

1 — 160°, 2 — 150°, 3 — 143°, 4 — 130°, 5 — 102°

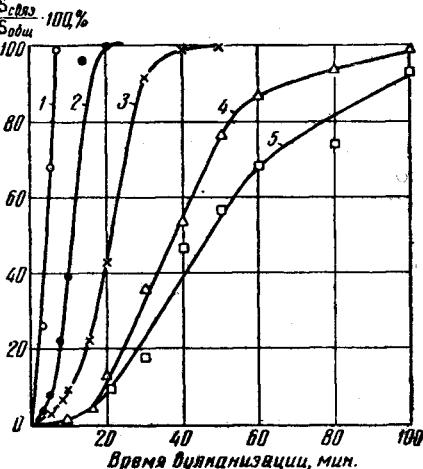


Рис. 6

присоединения серы для смесей СКБ с малым содержанием щелочи (меньше 0,1% при пересчете на Na_2CO_3) имеет характерный S-образный вид с продолжительным индукционным периодом (рис. 7). Единая пространственная структура вулканизата образуется лишь через 30 мин. вулканизации.

При большом содержании щелочи в смеси ($\geq 0,75\%$) индукционный период на кинетических кривых отсутствует. Это влияние щелочи можно объяснить известным ускоряющим действием ее на процесс вулканизации.

3. Влияние кислорода. Можно было предполагать, что начальный период замедленной реакции присоединения серы связан с на-

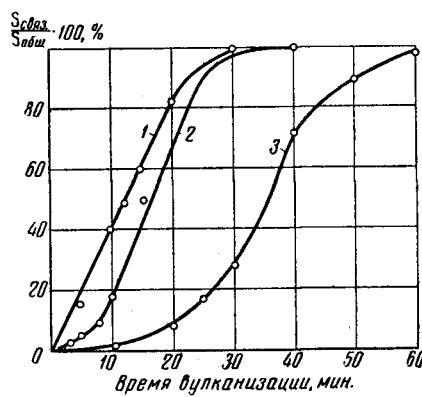


Рис. 7

Рис. 7. Влияние содержания щелочи в каучуке на кинетику присоединения серы:
1 — 0,75%, 2 — 0,37%, 3 — 0,1% щелочи

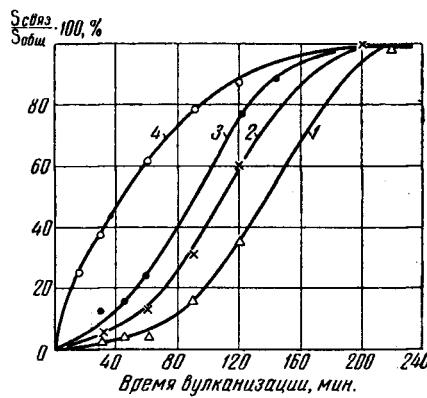


Рис. 8

Рис. 8. Влияние кислорода на кинетику присоединения серы к каучуку (вулканизация в ампулах):
1 — 0,2%, 2 — 4,7%, 3 — 21%, 4 — 100% O_2 (объемных)

личием в реакционной среде кислорода и кислородсодержащих соединений, реагирующих с ускорителем или радикалами, образующимися из ускорителя. Подобное ингибирующее действие кислорода на присоединение серы отмечал Блюмфилд [4]. Для установления или исключения этой возможности была проведена вулканизация в условиях изоляции от кислорода и в условиях введения в систему определенных количеств его. Вулканизацию осуществляли двумя методами: нагреванием смесей в ампулах и в прессе. В первом случае смеси готовили из очищенного от щелочи каучука на микровальцах, помещенных в специально сконструированный шкаф, заполненный азотом или аргоном [5]. Ингредиенты (ускорители, сера, окись цинка) предварительно эвакуировали и насыщали азотом. После изготовления образцы вулканизуемой смеси загружали в ампулы, содержащие чистый азот или смесь азота с необходимым количеством кислорода, и нагревали ампулы в масляном термостате. Во втором случае образцы изготавливали на микровальцах в шкафу, заполнявшемся газовой смесью азота с определенным содержанием кислорода. В этой же атмосфере образцы закладывали в целофановые пакеты и загружали в вулканизационные формы, нагревавшиеся затем в электропрессе.

Как видно из рис. 8, представляющего результаты работы в ампулах, наибольший индукционный период наблюдается в случае вулканизации в атмосфере азота, содержащего не более 0,2% кислорода; с увеличением концентрации кислорода в реакционном объеме индукционный период сокращается. При вулканизации в среде чистого кислорода индукционный период отсутствует, и кинетическая кривая присоединения серы из S-образной трансформируется в выпуклую к оси присоединения серы. Аналогичные результаты получены при вулканизации в прессе. Однако вследствие меньшего абсолютного содержания кислорода в вулканизуемых смесях влияние кислорода выражено слабее, но кинетические кривые расположены в той же последовательности, как и в опытах нагревания смесей в ампулах. Таким образом, в присутствии сульфенамида БТ кис-

лород ускоряет присоединение серы к каучуку и не может служить причиной индукционного периода.

Ускорение реакции присоединения серы к каучуку молекулярным кислородом может быть объяснено тем, что при окислении каучука образуются полимерные радикалы, которые способны реагировать с серой.

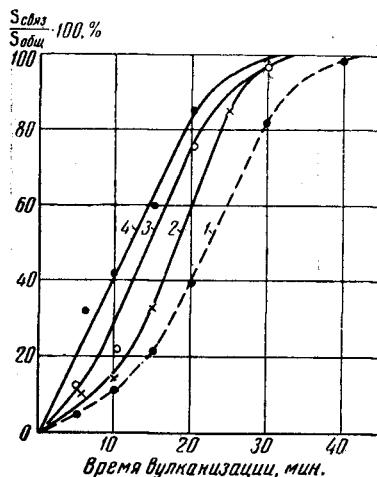


Рис. 9

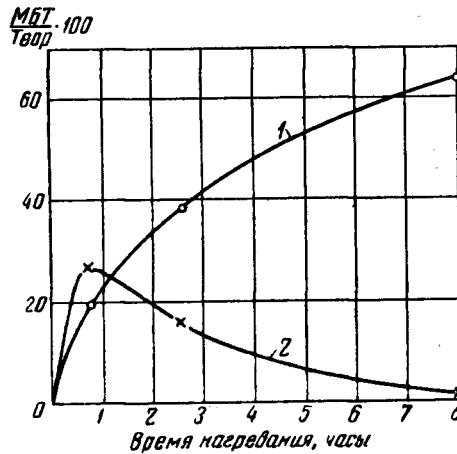


Рис. 10

Рис. 9. Влияние гидроперекиси кумола на кинетику присоединения серы:

1 — 0%, 2 — 0,5%, 3 — 1%, 4 — 3% перекиси

Рис. 10. Кинетика присоединения бензотиазильного радикала к каучуку (по связанный сере) — 1 и содержание свободного меркаптобензотиазола — 2 в системе каучук + 6 вес. % сульфенамида БТ

Кроме того, перекисные соединения, образующиеся на известной стадии окисления каучука, по-видимому, могут образовать с сульфенамидом БТ окислительно-восстановительную систему, в результате чего происходит более интенсивное образование радикалов ускорителя.

Действительно, как видно из рис. 9, гидроперекись изопропилбензола существенным образом повышает скорость присоединения серы к каучуку в присутствии сульфенамида БТ. Не исключена возможность активации элементарной серы активными формами кислородсодержащих соединений.

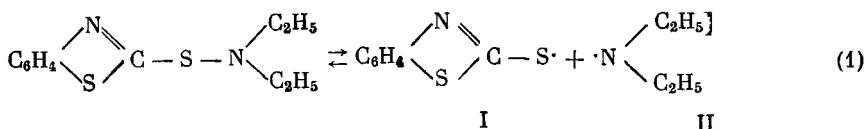
4. Взаимодействие N, N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида с каучуком. Процесс вулканизации сопровождается присоединением к каучуку элементов ускорителя и образованием меркаптобензотиазола и диэтиламина. Меркаптобензотиазол выделяли из ацетонового экстракта вулканизуемой смеси и количественно определяли титрованным раствором олеата меди. Наличие свободного диэтиламина констатировали качественной реакцией с сероуглеродом и сернокислой медью.

На рис. 10 представлена кинетика присоединения элементов ускорителя (по количеству связанный серы) к каучуку при 143° (смесь содержит на 100 вес. ч. натрийбутадиенового каучука 6 вес. ч. сульфенамида). Кривая 2 на том же рисунке представляет накопление свободного меркаптобензотиазола. Она имеет максимум; можно предполагать, что этот максимум связан с тем, что образующийся меркаптобензотиазол в последующем превращается в диэтиламинную соль. Взаимодействие сульфенамида БТ с каучуком (в отсутствие серы) при 143° сопровождается потерей каучуком растворимости, уменьшением пластичности и возрастанием эластичности, т. е. проявляются все признаки вулканизации. Число поперечных

химических связей в смеси натрийбутадиенового каучука с 6 вес. % сульфениамида БТ возрастает по мере нагревания существенно быстрее, чем это наблюдается при нагревании одного каучука (рис. 11).

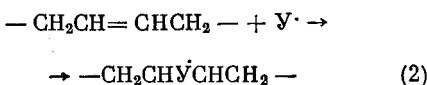
Таким образом, сульфениамид БТ является самостоятельным вулканизующим агентом натрийбутадиенового каучука, аналогично тому, как это было установлено ранее Догадкиным и Фельдштейном [1] для бутадиен-стирольного каучука.

Описанные факты позволяют представить следующий механизм взаимодействия сульфениамида БТ с каучуком (в отсутствие серы). Диссоциация N, N-диэтил-2-бензотиазилсульфениамида происходит по схеме

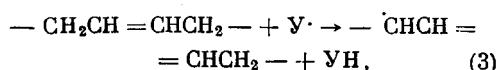


Образовавшиеся при распаде ускорителя радикалы (U^{\cdot}) по аналогии с радикалами, образующимися при разложении ди-2-бензотиазилдисульфида [6], оказывают структурирующее влияние на каучук, взаимодействуя с ним в двух направлениях:

а) Присоединение по месту двойной связи:



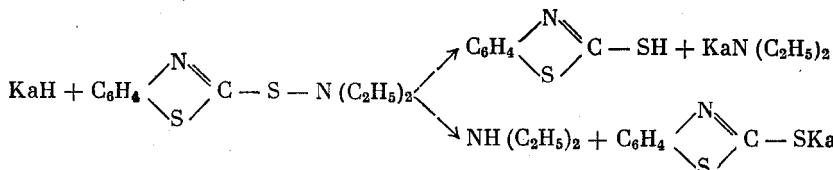
б) Акцептирование водорода из α -метиленовой группы (или от третичного атома углерода структуры 2—4):



где UH — меркаптобензотиазол или дизтиламин.

Наличие первого направления процесса подтверждается нахождением химически связанных серы и азота в каучуке, второго — образованием меркаптобензотиазола и дизтиламина в вулканизуемой смеси.

Возникающие полимерные каучуковые радикалы, взаимодействуя между собой или с двойными связями других молекул каучука, согласно схеме, предложенной Догадкиным [5], образуют поперечные $-\text{C}—\text{C}-$ связи пространственной структуры вулканизата. Реакцию между каучуком (KaH) и N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфениамидом можно также представить как бимолекулярный процесс, идущий по схеме:



Однако такое представление не соответствует кинетическим данным и не может объяснить эффекта структурирования (вулканизации) каучука под действием сульфениамида БТ (без участия серы).

5. Механизм действия сульфениамида БТ в качестве ускорителя вулканизации. В присутствии серы

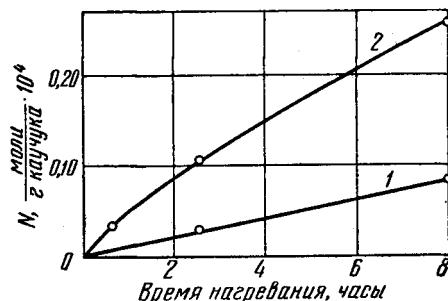


Рис. 11. Кинетика образования поперечных связей в системах: каучук — 1; и каучук + 6% сульфениамида БТ — 2; N — число поперечных связей

и активаторов (в случае смеси, содержащей на 100 вес. ч. каучука 2 вес. ч. серы, 1 вес. ч. сульфенамида БТ, 5 вес. ч. окиси цинка и 2 вес. ч. стеариновой кислоты) превращения ускорителя имеют тот же характер, как и в случае бинарной смеси: каучук — ускоритель.

На рис. 12 представлена кинетика присоединения серы к каучуку и образование меркаптобензотиазола при вулканизации указанной выше технической смеси.

Рис. 13 изображает кинетику накопления в вулканизатах связанного азота вследствие присоединения к каучуку радикалов ускорителя. Количество последнего достигает 60% от введенного (при общем содержании 1,0% на каучук).

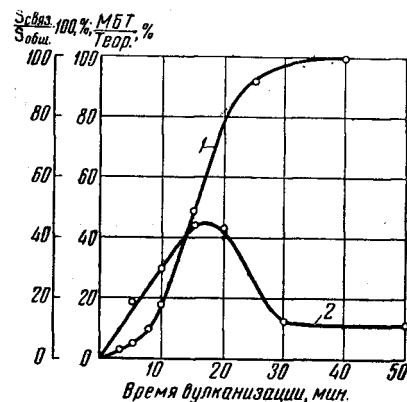


Рис. 12. Кинетика присоединения серы — 1 и содержание свободного меркаптобензотиазола в смеси — 2

как указано выше, диссоциация меркаптобензотиазольный и диэтиламинный радикалы. Взаимодействуя с каучуком, они акцептируют водород из α -метиленовой группы (или от третичного атома углерода структуры 1—2) молекулярных цепей каучука, образуя меркаптобензотиазол и диэтиламин. Меркаптобензотиазол яв-

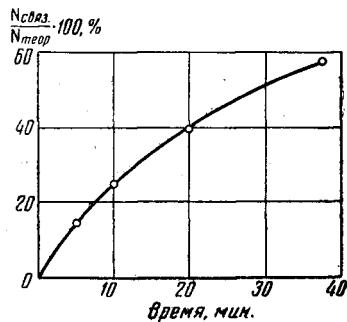


Рис. 13.

Рис. 13. Количество связанных азота в смеси в зависимости от времени вулканизации

Рис. 14. Кинетика выделения диэтиламина ($t = 143^\circ$)

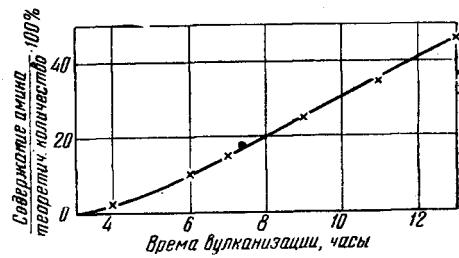


Рис. 14.

ляется активным ускорителем; он вступает во взаимодействие с серой по механизму, изложенному в работах Догадкина и Туторского [8—10]. Согласно данным этих авторов, реакция между серой и меркаптобензотиазолом приводит к образованию полисульфидного бирадикала $S_x^{\cdot\cdot}$, пер-

сульфидильного S_xH и бензотиазильного $C_6H_4-N=C=S^{\cdot\cdot}$ радикалов,

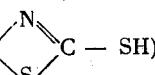


которые присоединяются к каучуку. Важная роль меркаптобензотиазола в реакции с серой видна из рис. 12: кривая, характеризующая накопление меркаптобензотиазола в смеси, имеет максимум, соответствующий максимальной скорости присоединения серы к каучуку. Уменьшение содержания свободного меркаптобензотиазола, наблюдаемое за максимумом, объясняется в этом случае присоединением его к каучуку, которое происходит до тех пор, пока в смеси, как было установлено Догадкиным и Туторским [8], содержится свободная сера. Аналогичное действие в качестве ускорителя следует допустить и для диэтиламина. Однако участие диэтиламина в вулканизационных актах проявляется, по-видимому, в меньшей (по сравнению с меркаптаном) степени, поскольку происходит монотонное накопление этого соединения в вулканизующей смеси (рис. 14).

Бензотиазильный и диэтиламинный радикалы, образующиеся при первичной термической диссоциации сульфенамида БТ, так же как и полимерный радикал, возникающий в результате отрыва водорода из молекулярных цепей каучука, очевидно, способны непосредственно взаимодействовать с серой, раскрывая восьмичленное кольцо последней и тем самым обеспечивая взаимодействие ее с каучуком. Наряду с этим процессом происходит взаимодействие полимерных радикалов между собой и молекулами каучука, с образованием углерод-углеродных связей в структуре вулканизата. Наличие этих связей обнаруживается поведением вулканизатов при их химической релаксации [11].

6. О причинах особого вида кинетики и наличия индукционного периода при вулканизации каучука в присутствии сульфенамида БТ. Особый вид кинетических кривых, с индукционным периодом и наличием стадии самоускорения характерен для изученных Семеновым и его школой цепных реакций с вырожденными разветвлениями [12]. Однако механизм реакций с вырожденными разветвлениями не может быть перенесен на рассматриваемый случай, так как в нашем распоряжении нет данных об образовании устойчивых промежуточных соединений, распад которых мог бы вызвать образование добавочных реакционных цепей. Таким образом, описываемое нами явление нуждается в специальном объяснении.

Наличие начального периода замедленного присоединения серы (условно названного нами индукционным) — свойство, характерное для сульфенамидных производных меркаптобензотиазола. Как видно из рис. 15, этого периода не наблюдается на кинетических кривых вулканизации смесей с другими ускорителями: меркаптобензотиазолом



и дибензотиазилдисульфидом $(C_6H_4\begin{array}{c} N \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ C - S - S - C \end{array}\begin{array}{c} N \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ C_6H_4 \end{array})$. Длительность индукционного периода зависит от характера атомной группировки при азоте сульфенамидной группы [13]. Предположение об ингибирующем действии кислорода как причине индукционного периода не подтверждается приведенными выше экспериментальными данными. Действие

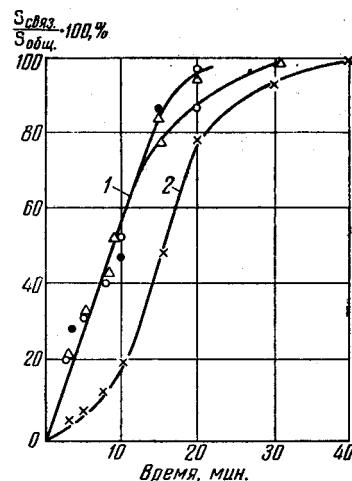
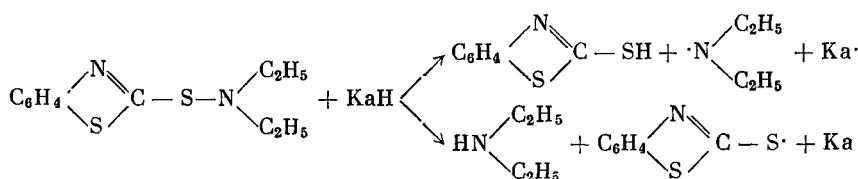


Рис. 15. Влияние различных производных меркаптобензотиазола на кинетику присоединения серы:
1 — меркаптобензотиазол, дибензотиазилдисульфид, 2 — сульфенамид БТ

вие других побочных «загрязняющих» веществ тоже исключается, поскольку очистка каучука не укорачивала, а удлиняла индукционный период. Таким образом, следует признать, что особый характер кинетики присоединения серы в присутствии сульфенамидных ускорителей связан с механизмом действия последних.

Как указывалось выше, скорость и энергия активации (30 ккал/моль) присоединения серы в начальном периоде соответствует этим величинам для реакции присоединения серы к каучуку в отсутствие ускорителя. На основании этого можно сделать вывод, что молекулярная форма N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида не активирует серу. Активирующее действие проявляется со стороны бензотиазильных и диэтиламинных радикалов, образующихся при термической диссоциации сульфенамида [схема (1)] и, в особенности, со стороны меркаптобензотиазола и диэтиламина, возникающих в результате реакции сульфенамида с каучуком. Если принять, что эта реакция идет по схеме (3), то каждый акт взаимодействия молекулы сульфенамида с каучуком приводит к образованию молекулы активного ускорителя и двух свободных радикалов, могущих реагировать с серой:



Другими словами, каждая прореагировавшая молекула ускорителя заменяется тремя активными, в смысле реакции с серой, группировками.

Подобное развитие процесса должно резко ускорить присоединение серы — переход от начального периода к главному.

Энергия активации присоединения серы в главном периоде равна 14 ккал/моль, что существенно выше величин, принимаемых для цепных радикальных процессов. Как было показано в работе Догадкина, Селюковой и др. [6], при вулканизации каучука бензотиазилдисульфирем на каждый акт образования радикала ускорителя падает от 0,6 до 2,7 элементарных актов соединения молекулярных цепей. Именно такая ограниченность развития реакционной цепи, определяемая особенностями теп-

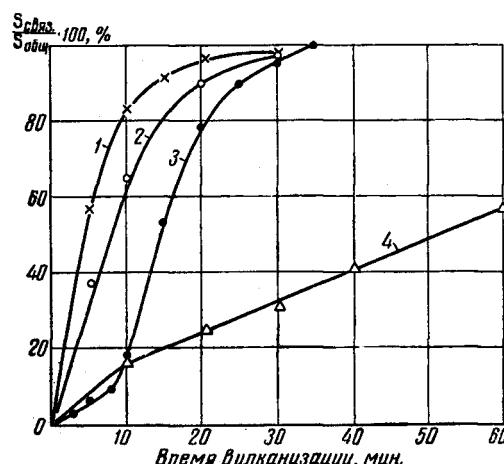


Рис. 16. Кинетика присоединения серы в присутствии ускорителей:

1 — меркаптобензотиазол + диэтиламин, 2 — меркаптобензотиазол, 3 — сульфенамид BT, 4 — диэтиламин

лового движения молекул каучука, и может служить одной из причин повышения энергии активации рассматриваемой реакции.

Повышение скорости реакции присоединения серы к каучуку в главном периоде связано и со следующей особенностью процесса. Как видно из экспериментальных данных, во время процесса значительная часть молекул N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида заменяется удвоенным

количеством молекул двух новых ускорителей — меркаптобензотиазола и диэтиламина.

Из рис. 16 видно, что действие этих двух ускорителей не аддитивно: их смесь ускоряет присоединение серы к каучуку в большей степени, чем каждый из этих ускорителей, взятый в той же молярной концентрации в отдельности. Причина повышенной активности смеси двух ускорителей состоит, по-видимому, в образовании промежуточного соединения, облегчающего возникновение свободных радикалов вулканизующего агента [15].

Особый вид кинетики присоединения серы в смесях с сульфенамидом БТ, естественно, находит отражение в динамике образования поперечных связей и изменении пластоэластических свойств смеси. В отличие от других ускорителей вулканизации (тиурам, каптакс и др.) сульфенамид БТ обеспечивает длительное нахождение смеси в вязко-текущем состоянии, причем, не взирая на присоединение серы, на некоторой стадии начального периода пластичность вулканизуемой смеси возрастает. Это указывает, что сульфенамид БТ способен вызывать термический и термоокислительный распад молекулярных цепей каучука. Есть основание считать, что распад молекул каучука под действием N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида происходит по тому же механизму, который установлен Пайк и Уотсоном [14] для свободных радикалов.

Выводы

1. Вулканизация каучука в присутствии N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида характеризуется S-образной кинетической кривой присоединения серы с начальным индукционным периодом реакции. Аналогичным образом изменяется модуль и число поперечных связей структуры вулканизата.

2. Энергия активации присоединения серы в начальном периоде составляет 30, а в главном — 14 ккал/моль.

3. Очистка натрийбутадиенового каучука от щелочи приводит к увеличению индукционного периода.

4. Молекулярный кислород, содержащийся в вулканизуемой смеси, уменьшает индукционный период и увеличивает скорость присоединения серы в главном периоде. При вулканизации в среде чистого кислорода индукционного периода не наблюдается.

5. Взаимодействие N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида с каучуком (без серы) при температуре вулканизации сопровождается образованием меркаптобензотиазола, диэтиламина и присоединением элементов ускорителя к каучуку. Исследована кинетика этих процессов.

6. Взаимодействие N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида с каучуком приводит к образованию химических поперечных связей между молекулами каучука (эффект вулканизации).

7. Изменение N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида в условиях нормальной серной вулканизации имеет тот же характер, как и при взаимодействии его с каучуком. Кинетика образования меркаптобензотиазола имеет максимум, совпадающий с максимальной скоростью присоединения серы к каучуку.

8. Предлагается механизм вулканизации и ускоряющего действия N,N-диэтил-2-бензотиазилсульфенамида, предусматривающий отрыв радикалами ускорителя водорода из молекулярных цепей каучука с образованием меркаптобензотиазола, диэтиламина и полимерных радикалов, способных взаимодействовать с серой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Д. М. Певзнер, Ж. прикл. химии, **28**, 533, 1955.
2. R. L. Zapp, Industr. a. Engng Chem., **40**, 1508, 1948.
3. P. J. Flory, J. Rehneg, J. Chem. Phys., **11**, 52, 1943.
4. G. F. Bloomfield, Rubber Chem. and Technol., **21**, 543, 1948.
5. Б. А. Догадкин и др., Коллоидн. ж., **19**, 426, 1957.
6. Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, З. Н. Тарасова, А. В. Добромыслова, М. С. Фельдштейн, М. Я. Каплунов, Коллоидн. ж., **17**, 215, 1955.
7. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн и др., Докл. АН СССР, **42**, 61, 1953.
8. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, Докл. АН СССР, **108**, 259, 1956; Коллоидн. ж., **20**, 279, 1958.
9. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, Д. М. Певзнер, Докл. АН СССР, **112**, 449, 1957.
10. Б. А. Догадкин, J. Polymer Sci., **30**, 121, 1958.
11. Б. А. Догадкин, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., **15**, 348, 1953.
12. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958.
13. М. С. Фельдштейн, И. И. Эйтингон, Д. М. Певзнер, Н. П. Стрельникова, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, **1**, 16, 1959.
14. N. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **9**, 222, 1952.
15. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева, Высокомолек. соед., **1**, 254, 1959.

**VULCANIZATION OF RUBBER IN THE PRESENCE
OF N,N-DIETHYL-2-BENZOTHIAZYL-SULFENAMIDE AS ACCELERATOR**

B. A. Dogadkin, O. N. Beljatskaya, A. V. Dobromyslova, M. S. Feldshtein

Summary

The vulcanization of rubber in the presence of N,N-diethyl-2-benzothiazylsulfenamide is characterized by an S-shaped curve with an initial induction period of reaction. The activation energy of sulfur addition in the initial period is 30 kcal/mole, in the main period 14 kcal/mole.

Oxygen and peroxides accelerate sulfur addition. No induction is noted in a pure oxygen medium. In the process of interaction with rubber N,N-diethyl-2-benzothiazylsulfenamide is reduced to mercaptobenzothiazole and diethylamine, the rate of formation of captaux showing a maximum, corresponding to the time of maximum rate of vulcanization.

A mechanism has been proposed for the accelerating effect of N,N-diethyl-2-benzothiazylsulfenamide, explaining the particular shape of the kinetic curves.