

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

К СТАТЬЕ Б. А. ДОГАДКИНА И В. А. ШЕРШНЕВА «ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДА С КАУЧУКОМ И СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПОДВИЖНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛЕ»

В статье Б. А. Догадкина и В. А. Шершнева [1] в качестве подтверждения радикального механизма взаимодействия тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) с каучуком в процессе вулканизации были приведены спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), полученные в лаборатории проф. С. Е. Бреслера. После выхода указанной статьи из печати нам стали известны работы Мак-Гарвея [2] и Мак-Коннела [3], в которых аналогичные спектры наблюдались в растворах, содержащих ионы двухвалентной меди. В связи с этим возникает предположение, что спектры ЭПР смесей из натурального каучука с ТМТД обусловлены также примесями соединений меди. Количество меди, рассчитанное по величине ЭПР-спектра, составляет 0,1 вес. % по отношению к ТМТД. Тот же спектр наблюдается при нагревании бензольного раствора ацетата меди и ТМТД. Интенсивность его резко и необратимо возрастает при нагревании раствора до 100°, соответствуя 40% содержащейся в растворе меди.

Для уточнения вопроса был проведен спектральный анализ¹ исследовавшихся образцов, в частности показавший, что в тиураме содержится 10⁻⁵ вес. % меди, а в каучуке ее содержание не превышает 10⁻⁴ вес. %. Эти количества значительно меньше, чем следует из расчета по спектру ЭПР.

Описанный спектр наблюдается при нагревании смеси из натурального каучука с ТМТД, но отсутствует при нагревании смеси из полизобутилена с ТМТД, хотя в последней тоже содержится примесь меди. Если же смесь из полизобутилена с ТМТД содержит еще гераниол, который можно рассматривать в качестве модели структурных единиц натурального каучука, то наблюдается тот же спектр ЭПР.

Таким образом, для появления спектра ЭПР, описанного в указанной работе [1], необходимо наличие двойных связей или подвижного водорода в вулканизационной системе.

Изложенное выше, как нам представляется, показывает, что окончательный вывод о природе наблюдавшихся спектров ЭПР в условиях вулканизации каучука тиурамом можно будет сделать после ряда дополнительных опытов.

Поступила в редакцию
24 X 1959

С. Е. Бреслер, Б. А. Догадкин,
Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский,
В. А. Шершnev

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 1, 58, 1959.
2. B. R. McGarvey, J. Phys. Chem., 60, 71, 1956.
3. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709, 1956.

ON THE PAPER BY B. A. DOGADKIN AND V. A. SHERSHNEV «THE REACTION OF TETRAMETHYLTHIURUM DISULFIDE WITH RUBBER AND WITH COMPOUNDS WITH A LABILE HYDROGEN ATOM»

S. E. Bresler, B. A. Dogadkin, E. N. Kazbekov, E. M. Saminskii,
V. A. Shershnev

S u m m a r y

The conclusions as to the source of the electron resonance spectrum appearing in the process of rubber vulcanization by thiuram [1] are not final. The spectrum is similar to that given by copper compounds present as impurities in the rubber — MTD mixtures. However in order for the spectrum to appear double bonds or labile hydrogen must be present in the vulcanization mixture.

¹ Анализ проведен Ш. И. Пейзулаем и Г. П. Кузнецовой.