

**ВУЛКАНИЗУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ  
ДИ-ОКСИДИЭТИЛЕНТИУРАМДИСУЛЬФИДА**

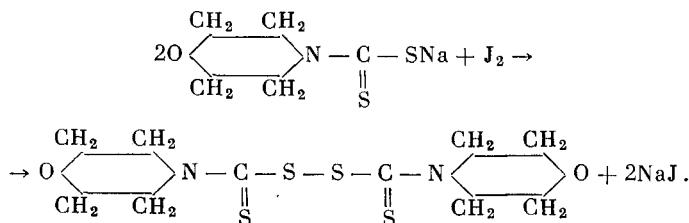
***М. С. Фельдштейн, И. И. Эйтингон, Б. А. Догадкин***

Из ускорителей серной вулканизации каучуков, принадлежащих к так называемому классу тиурамов, наибольшее практическое применение нашли тетраалкилпроизводные тиурамдисульфидов, в частности тетраметилтиурамдисульфид. Обладая преимуществом перед ускорителями тиазольного типа по вулканизационной активности, этот ускоритель и самостоятельный агент вулканизации вместе с тем не обеспечивают безопасности технологической обработки резиновых смесей в отношении преждевременной вулканизации. Поэтому изыскание ускорителей тиурамного типа, сочетающих высокую вулканизационную активность и меньшую склонность к преждевременной вулканизации, представляет большой практический интерес. Постановка такой задачи по отношению к тиурамам является частным случаем известной проблемы создания ускорителей замедленного действия.

Литературный материал, посвященный этому вопросу [1, 2], а также исследования авторов [3—6] по выяснению характера действия ускорителей в зависимости от их химического строения, позволяют уже на ряде примеров проследить влияние различных заместителей в молекуле органических ускорителей на их вулканизационную активность. Так, ранее нами показано благоприятное действие на замедление вулканизации в начальной стадии процесса наличия в молекулах сульфенамидных и аминометильных производных 2-меркаптобензотиазола, а также некоторых органических дисульфидов, гетероциклических группировок, содержащих два гетероатома (морфолин, пиперазин). При этом было установлено, что степень замедления вулканизации в значительной мере определяется характером и числом гетероатомов в молекуле ускорителя.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования вулканизационного действия ди-оксидиэтилентиурамдисульфida в смесях из бутадиенстирольного (СКС-30 АМ) и натурального каучуков.

Ди-оксидиэтилентиурамдисульфид был получен нами в результате окисления натриевой соли N-оксидиэтилентиокарбаминовой кислоты йодом по реакции:



Это вещество впервые было синтезировано в 1940 г. Шупе [7] действием ферроцианида калия на морфолиновую соль 4-морфолинилдитиокарбамата. Ди-оксидиэтилентиурамдисульфид — кристаллический продукт с температурой плавления 136—137°.

Для характеристики эффективности действия ди-оксида этилентиурамдисульфида (ДОТД) в качестве ускорителя вулканизации и самостоятельного вулканизующего агента этот продукт был подвергнут исследованию в резиновых смесях, состав которых приведен в таблице.

#### Состав резиновых смесей

Наименование	Количество, вес. ч.									
	№ смесей									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Натуральный каучук	100	100	—	—	—	—	—	—	—	—
СИС-30 АМ	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100
Сера	2	2	2	2	2	2	1,5	1,5	—	—
ТМТД	0,3	—	0,4	—	0,4	—	0,3	—	3,0	—
ДОТД	—	0,4	—	0,54	—	0,54	—	0,4	—	4,0
Окись цинка	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Стеариновая кислота	0,5	0,5	2	2	2	2	2	2	2	2
Сажа канальная	—	—	50	50	—	50	—	—	50	50
Сажа печная	—	—	—	—	50	50	—	—	—	—

Эталонами служили смеси, содержащие тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД). Во всех случаях ДОТД вводили в количествах, эквимолярных содержанию в эталонных смесях ТМТД. Вулканизацию смесей проводили при температуре 143°.

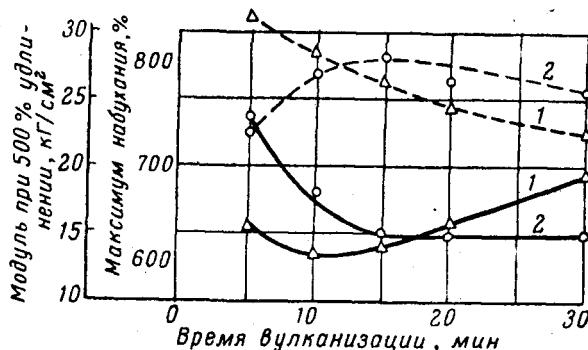


Рис. 1. Вулканизация ненаполненных смесей из натурального каучука.

Пунктирная линия — модуль, сплошная — максимум набухания. 1 — смесь № 1; 2 — № 2

Первая серия опытов была осуществлена на смесях, содержащих серу, и имела целью выявить эффективность действия ДОТД как ускорителя вулканизации. Введение ДОТД в ненаполненную смесь из натурального каучука (смесь № 2) приводит в оптимуме вулканизации к получению вулканизатов по физико-механическим и физико-химическим свойствам, идентичным вулканизатам с ТМТД. Это видно по данным кинетики изменения модуля и максимума набухания (рис. 1). В смесях из бутадиенстирольного каучука, содержащих канальную сажу (смесь № 4), ДОТД дает вулканизаты равнопенные, а при наличии в смесях печной сажи (смесь № 6) — даже превосходящие по прочностным показателям вулканизаты, полученные с применением ТМТД (рис. 2). Наполненные смеси из бутадиенстирольного каучука, содержащие 2,0 вес. ч. серы, под действием тиуромовых ускорителей вулканизуются настолько интенсивно, что по общепринятым методам оценки вулканизационной активности (по

изменению физико-механических показателей) не было обнаружено каких-либо существенных различий в кинетике вулканизации исследуемых смесей. В связи с этим была проведена вулканизация ненаполненных смесей из бутадиенстирольного каучука с уменьшенным содержанием серы (смеси № 7 и 8) и определена кинетика ее присоединения к каучуку (рис. 3) и эффективность структурирования по данным изменения максимума набухания (рис. 4).

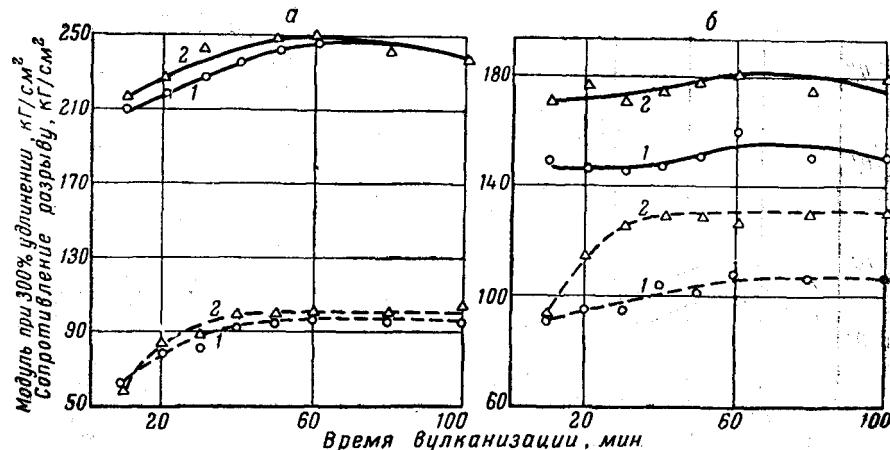


Рис. 2.1. Вулканизация смесей из бутадиенстирольного каучука (СКС-30 АМ).  
а — смеси с канальной, б — с печной сажей; сплошная линия — сопротивление разрыву, пунктируя — модуль. 1 — смеси № 3 и 5; 2 — № 4 и 6

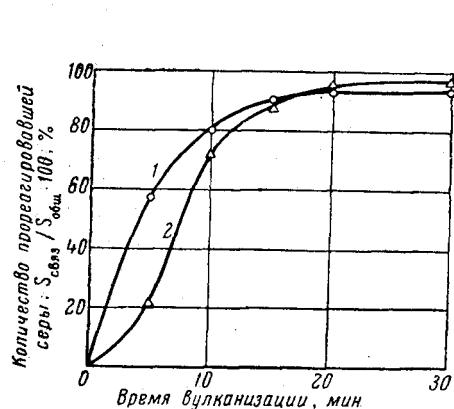


Рис. 3. Кинетика присоединения серы при вулканизации ненаполненных смесей из СКС-30 АМ:

1 — смесь № 7; 2 — № 8

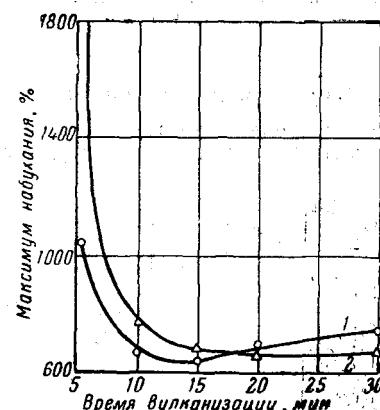


Рис. 4. Максимум набухания вулканизированных ненаполненных смесей из СКС-30 АМ:

1 — смесь № 7; 2 — № 8

Из приведенных данных видно, что отличительная особенность действия ди-оксида этилентиурамдисульфида состоит в том, что он по сравнению с тетраметилтиурамдисульфидом обуславливает более замедленную вулканизацию в начальной стадии процесса (рис. 3 и 4). Так, в результате 5 минут вулканизации количество присоединенной серы к каучуку в присутствии ТМТД составляет 57,2%, тогда как в смеси, содержащей ДОТД, количество прореагировавшей серы за указанный период достигает лишь 20,6%. В первом случае, т. е. в присутствии ТМТД, наблюдается значительный эффект структурирования — максимум набухания равен 1030%, во втором же происходит неограниченное набухание, т. е. растворение

образцов. Это означает, что при наличии в смеси ДОТД в качестве ускорителя пространственная структура вулканизата в течение первых пяти минут вулканизации не образуется. Такая особенность кинетики вулканизации, обусловленная действием ди-оксидиэтилентиуродисульфида, имеет важное значение, так как увеличивает стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации (рис. 5).

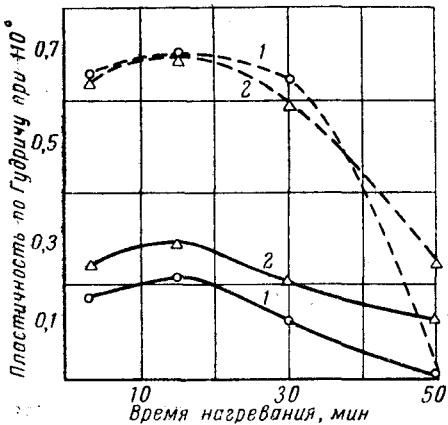


Рис. 5. Кинетика изменения пластичности по Гудричу смесей из СКС-30 АМ при 110°.

Сплошная линия — смеси с канальной, пунктирная — с печной сажей. 1 — смеси № 3 и 5; 2 — № 4 и 6

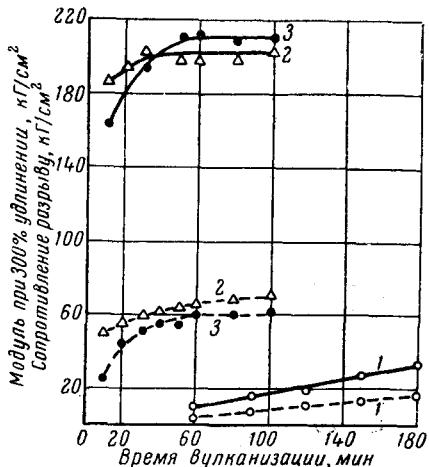


Рис. 6. Вулканизующее действие ди-оксидиэтилентиуродисульфида в смесях из СКС-30 АМ, содержащих канальную сажу.

Сплошная линия — сопротивление разрыву, пунктирная — модуль. 1 — сера 3,0 вес. ч.; 2 — смесь № 9; 3 — № 10

Следует отметить еще одно различие в характере кинетических кривых изменения максимума набухания (рис. 1 и 4): они для смесей как из натурального, так и бутадиенстирольного каучука, содержащих ДОТД, имеют монотонный характер, тогда как кинетические кривые смесей с ТМТД обладают отчетливо выраженным минимумом. Это свидетельствует о том, что в присутствии ди-оксидиэтилентиуродисульфида реверсия вулканизации не имеет места.



Рис. 7. Кинетика изменения пластичности по Гудричу смесей из СКС-30 АМ с канальной сажей при 110°.

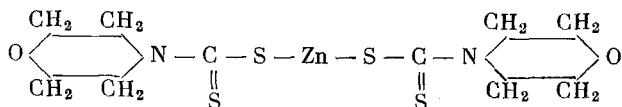
1 — смесь № 9; 2 — № 10

тому вулканизации. В смесях, не содержащих элементарной серы, ДОТД дает вулканизаты, по прочностным характеристикам практически равнозначные вулканизатам, полученным с применением ТМТД, показывая при этом замедленное действие в начальной стадии процесса и большую стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации (рис. 7).

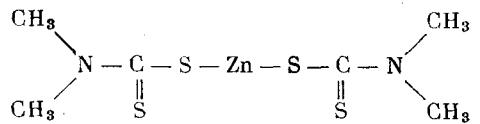
Регулирование динамики вулканизации в сторону ее замедления на начальной стадии введением в молекулу ускорителя морфолиновой групп-

Резкое различие в вулканизационном эффекте, достигаемом применением ДОТД в отсутствие свободной серы, по сравнению с вулканизацией одной серой в смесях из различных типов каучука — бутадиенстирольного (рис. 6) и натурального, — показывает, что ДОТД является активным агентом вулканизации.

пировки оказалось возможным не только в ряду тиурамдисульфидов, но и для такого класса высокоактивных ускорителей вулканизации, как ди-тиокарбаматы. Это видно из сопоставления действия N-оксидиэтиленди-карбамата цинка



с действием диметилдитиокарбамата цинка



Применение N-оксидиэтиленди-тиоокарбамата цинка в смесях из бу-тадиенстирольного каучука, содержащих канальную сажу и, в качестве

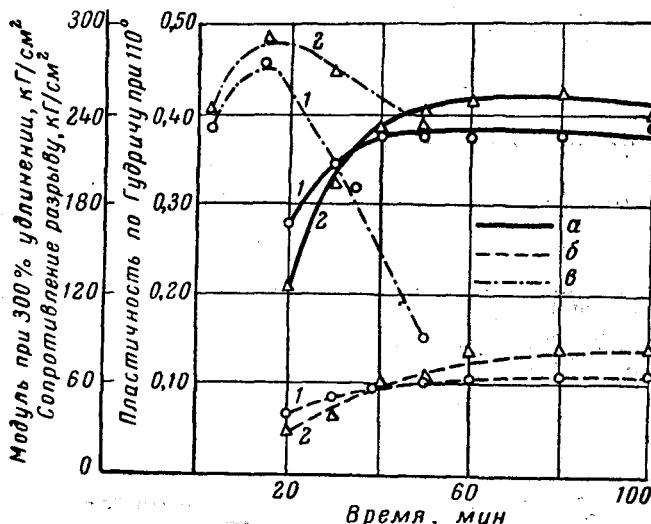


Рис. 8. Действие дитиокарбаматов цинка в смесях из СКС-30 АМ с канальной сажей (содержащих 2,0 вес. ч. серы)

а — сопротивление разрыву, б — модуль, в — пластичность по Гудричу при 110°. 1 — диметилдитиокарбамат цинка 0,5 вес. ч.; 2 — N-оксидиэтиленди-тиоокарбамат цинка 0,65 вес. ч.

агента вулканизации, серу (рис. 8), оказывая замедленное действие в начальном периоде вулканизации и не увеличивая при этом времени достижения оптимума, обеспечивает получение резин с несколько лучшими физико-механическими свойствами, чем резины с диметилдитиокарбаматом цинка. По сравнению с последним, смеси с N-оксидиэтиленди-тиоокарбаматом цинка характеризуются большей стойкостью к преждевременной вулканизации.

### Выводы

1. Ди-оксидиэтилентиурамдисульфид является эффективным ускорителем серной вулканизации и активным самостоятельным вулканизующим агентом бутадиенстирольного и натурального каучуков. Аналогично, высокой вулканизационной активностью как ускоритель вулканизации обладает также N-оксидиэтиленди-тиоокарбамат цинка.

2. Ди-оксидиэтилентиурамдисульфид по сравнению с тетраметилтиурамдисульфидом и N-оксидиэтилентиокарбамат цинка, в отличие от диметилдитиокарбамата цинка, обусловливают более замедленную вулканизацию в начальной стадии процесса и обеспечивают большую стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
9 X 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. S. Garvey, *Rubber Age*, 79, 460, 1956.
2. A. R. Davis, *Rubber Age*, 79, 463, 1956.
3. М. С. Фельдштейн, Б. А. Догадкин, И. И. Эйтингон,  
Г. П. Шербачев, Н. П. Стрельникова, Ж. прикл. химии, 32, 893,  
1959.
4. М. С. Фельдштейн, И. И. Эйтингон, Б. А. Догадкин, Докл.  
АН СССР, 128, 4, 1959.
5. Б. А. Догадкин, И. И. Эйтингон, М. С. Фельдштейн и др.,  
Коллоид. ж., 21, 427, 1959.
6. М. С. Фельдштейн, И. И. Эйтингон, Д. М. Певзнер, Б. А. Догадкин,  
Коллоид. ж., 20, 288, 1958.
7. J. Amer. Chem. Soc., 72, 2806, 1950.

#### THE VULCANIZING ACTION OF DI-OXYDIETHYLENETHIURAMDISULFIDE

*M. S. Feldshtain, I. I. Eittingon, B. A. Dogadkin*

#### Summary

Di-oxydiethylenethiuramdisulfide was shown to be an effective accelerator and active vulcanization agent of butadiene-styrene and natural rubber mixtures. In comparison with tetramethylthiuramdisulfide it leads to a lower vulcanization rate in the initial stages of the process. An analogous effect is achieved on using zinc N-oxydiethylenedithiocarbamate instead of zinc dimethyl dithiocarbamate as vulcanization accelerator.