

## ДЕЙСТВИЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

### II. ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ И МЕХАНИЗМ АКТИВИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

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

Применение вулканизующих систем, состоящих из двух и более ускорителей, является тем присмом, который позволяет в определенной степени регулировать и направлять процесс вулканизации в соответствии с предъявляемыми технологическими требованиями.

Во-первых, применением активных сочетаний ускорителей, которые по вызываемому ими эффекту вулканизации превосходят действие каждого из ускорителей в отдельности, в известной мере, решается проблема интенсификации процесса вулканизации. Во-вторых, использование определенных сочетаний ускорителей позволяет получать системы, сочетающие высокую вулканизационную активность с отсутствием преждевременной вулканизации. В-третьих, применением сочетаний ускорителей достигается благоприятная динамика вулканизации, обеспечивающая, в частности, необходимое плато вулканизации. В-четвертых, в случае применения двойных систем ускорителей оказывается возможным, как будет показано ниже, подобрать такие сочетания, которые значительно уменьшают эффект реверсии с повышением температуры.

В предыдущем сообщении [1] нами были изложены результаты исследования ряда двойных систем ускорителей, принадлежащих к различным классам химических соединений. При этом было показано, что двойные комбинации ускорителей по вызываемому ими действию на процесс вулканизации смесей из бутадиен-стирольного каучука могут быть разделены на следующие группы:

1. Системы со значительной взаимной активацией ускорителей.
2. Системы с активацией одного ускорителя. Вулканизационная активность таких систем не превосходит действия входящего в систему наиболее сильного ускорителя в случае самостоятельного его применения в эквимолярной концентрации.

3. Системы с аддитивным действием ускорителей вулканизации.

Теоретически можно предполагать наличие четвертой группы ускорителей с взаимным ингибированием процесса вулканизации.

Эта классификация основывается на характере изменения свойств вулканизуемой смеси в главном периоде вулканизации (в начальном периоде вулканизации кинетика изменения свойств имеет свои особенности). К системам со значительной взаимной активацией ускорителей относятся сочетания дисульфидов и меркаптанов с азотсодержащими органическими основаниями, а также сочетания дисульфидов с сульфениамидаами. К двойным системам, характеризующимся активацией одного из ускорителей, принадлежат сочетания сульфениамидов с азотсодержащими органическими основаниями. Примером систем ускорителей с аддитивным действием являются сочетания сульфениамидов или дисульфидов с тиурам-моносульфидом, а также сочетания ускорителей, принадлежащих к одному классу химических соединений.

Приводимые ниже данные показывают, что аналогичным образом могут быть классифицированы двойные системы ускорителей и в случае вулканизации натурального каучука. Рис. 1, а характеризует вулканизацию натурального каучука в присутствии системы, содержащей ди-2-бензотиазидисульфид и дифенилгуанидин. Числа на оси абсцисс показывают, что при различных соотношениях ускорителей их суммарная молярная

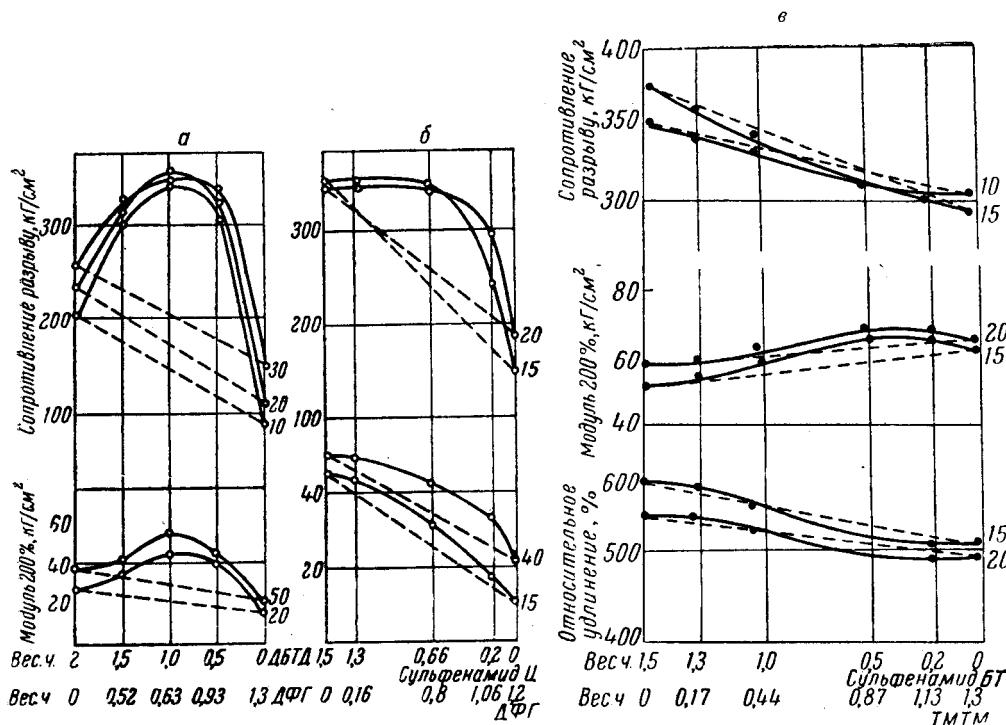


Рис. 1. Вулканизация натурального каучука. Действие двойной системы: а — ди-2-бензотиазидисульфид (ДБТД) + дифенилгуанидин (ДФГ); б — N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (сульфенамид II) + дифенилгуанидин (ДФГ); в — N,N'-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид (сульфенамид BT) + тетраметилтиураммоносульфид (ТМТМ)

концентрация остается постоянной. Числа на кривых обозначают продолжительность вулканизации в минутах. Пунктирные линии на этом и последующих рисунках, соединяющие показатели вулканизационной активности каждого ускорителя в отдельности, характеризуют изменение свойств, примерно соответствующее аддитивному действию ускорителей. Для проверки правильности такого расчета аддитивного действия ускорителей были определены значения модулей вулканизатов, полученных при раздельном применении 2-меркаптобензотиазола (МБТ) и дифенилгуанидина (ДФГ). Как видно из данных табл. 1, значения модулей для смесей МБТ + ДФГ, определенные на основании экспериментально полученных данных, хорошо совпадают с значениями, определенными графическим путем. Данные рис. 1, б характеризуют действие N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида и дифенилгуанидина при вулканизации смесей из натурального каучука. Указанное сочетание ускорителей представляет собой систему с активацией одного из них, так как в этом случае взаимная активация отсутствует и имеет место лишь активация одного ускорителя, а именно дифенилгуанидина N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида. На рис. 1, в представлена кинетика вулканизации резиновых смесей в присутствии N, N'-диэтил-2-бензотиазолсульфенамида и тетраметилтиураммоносульфида. Изменение значений сопротивления разрыву, модулей и относительного удли-

нения резиновых смесей в этом случае происходит по кривым, близким к линиям, характеризующим аддитивное действие ускорителей.

**Особенность кинетики вулканизации резиновых смесей в присутствии двойных систем ускорителей.** Существенной особенностью кинетики вулканизации в присутствии сочетаний ускорителей 1 и 2 группы, т. е. с неаддитивным действием, является наблюдаемое замедление вулканизации в начальный период и резкое увеличение эффективности на последующих стадиях. Как было показано ранее [2] на примере ди-2-бензотиазилдисульфида (ДБТД) и тетраметилтиурамдисульфида (ТМДТ), в случае совместного применения этих ускорителей в смесях из бутадиен-стирольного каучука, имеет место замедление вулканизации в течение первых 10–15 мин. (рис. 2) при возрастающей скорости вулканизации в главном периоде.

На рис. 3 представлены данные<sup>1</sup> о количестве прореагированной серы при вулканизации в присутствии системы ди-2-бензотиазилдисульфид + диметилтиокарбамилсульфенидометиламид. Как видно из этих данных, для ряда соотношений указанных ускорителей замедление скорости присоединения серы наблюдается только на протяжении первых пяти минут вулканизации. Аналогичная картина замедления вулкани-

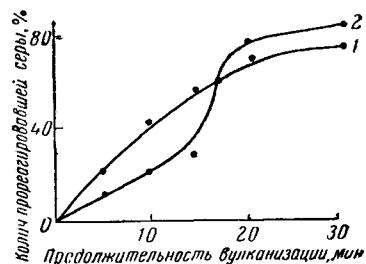


Рис. 2. Кинетика присоединения серы при вулканизации ненаполненных смесей в присутствии тетраметилтиурамдисульфида и ди-2-бензотиазилдисульфида (2) и в присутствии одного тетраметилтиурамдисульфида (1)

зации в начальной стадии процесса наблюдалась нами для систем ди-2-бензотиазилдисульфид + N,N-диэтил-2-бензотиазолсульфенамид (рис. 4, а) и N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид + дифенилгуанидин (рис. 4, б) при действии их в смесях из бутадиен-стирольного каучука, наполненных канальной сажей<sup>2</sup>.

Таким образом, приведенные данные показывают, что эффект замедления вулканизации на первой стадии этого процесса является характерным для различных по химическому составу двойных систем ускорителей. Этот факт можно рассматривать как указание на то, что в начальной стадии нагревания вулканизуемой смеси ускорители взаимодействуют друг

<sup>1</sup> Эти данные получены при участии М. Красухиной.

<sup>2</sup> Вулканизацию исследуемых смесей, кроме случаев, указанных особо, проводили при 143°.

с другом, образуя менее активный комплекс в отношении реакции серы с каучуком. Активное действие ускорителей, как будет показано ниже, осуществляется после образования в результате их химического взаимодействия свободных радикалов, инициирующих реакции каучука с серой [3] и реакции полимеризации в процессе вулканизации [4].

**Применение двойных систем ускорителей для осуществления вулканизации при повышенных температурах.** Известно, что повышение температуры вулканизации приводит к ухудшению физико-механических свойств вулканизатов. Действительно, чем выше температура вулканизации, тем, естественно, в большей степени проявляются процессы деструк-

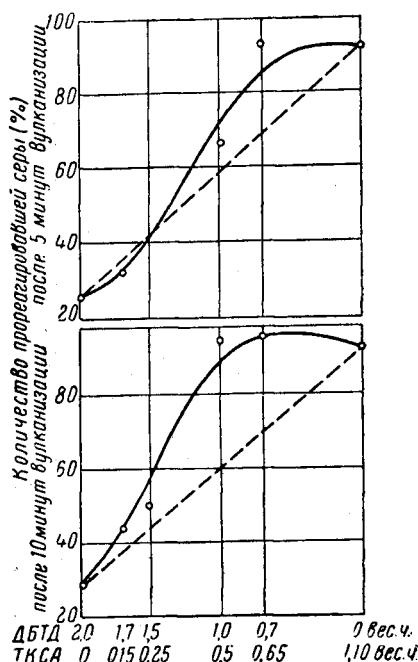


Рис. 3

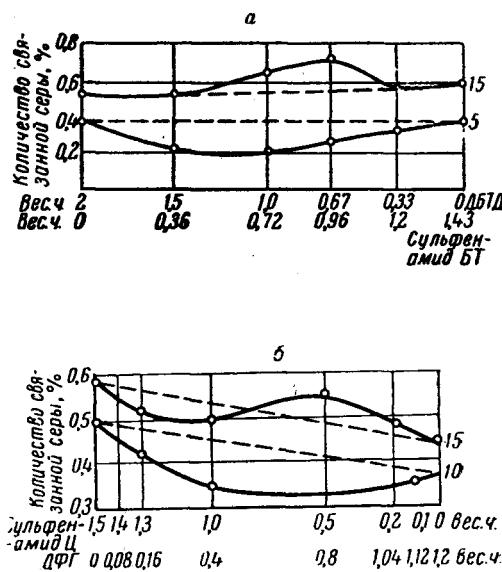


Рис. 4

**Рис. 3.** Изменение количества прореагированной серы при вулканизации в присутствии системы ди-2-бензотиазилдисульфида (ДБТД) + диметилтиокарбамилсульфен-диметиламид (ТКСА)

**Рис. 4.** Изменение содержания связанный серы при вулканизации в присутствии: а — ди-2-бензотиазилдисульфида (ДБТД) и *N,N'*-диэтил-2-бензотиазолсульфенамида (сульфенамида БТ); б — *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида (сульфенамида II) и дифенилгуванидина (ДФГ). Температура вулканизации 133°

ции как в результате действия кислорода, так и в результате термического распада серных поперечных связей и диаллильных связей в молекулярных цепях каучука. Вследствие этого с повышением температуры вулканизации повышается максимум набухания, понижаются модуль и статическая прочность вулканизата.

Большинство из исследованных сочетаний ускорителей было подвергнуто испытаниям в обычных типовых смесях из бутадиен-стирольного каучука при повышенных температурах вулканизации с целью подыскания наиболее эффективных для таких температур ускорительных систем. Нами установлено, что двойные системы с активацией одного ускорителя, т. е. смеси сульфенамидов с аминами, являются в этом отношении наиболее благоприятными. Так, в присутствии 0,2 вес. ч. *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида и 1,0 вес. ч. дифенилгуванидина (рис. 5) достигается положительный температурный коэффициент изменения свойств в оптимуме вулканизации. На рис. 6 и 7 представлено

влияние *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида и дифенилгуанидина на вулканизацию в условиях повышенных температур при их раздельном применении.

В случае действия одного *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида с повышением температуры (163°, 173°) наблюдается реверсия вулканизации (по данным значений прочности и модуля). Дифенилгуанидин при 143° является слабым ускорителем для бутадиен-стирольного каучука. При применении дифенилгуанидина наблюдается положительный темпе-

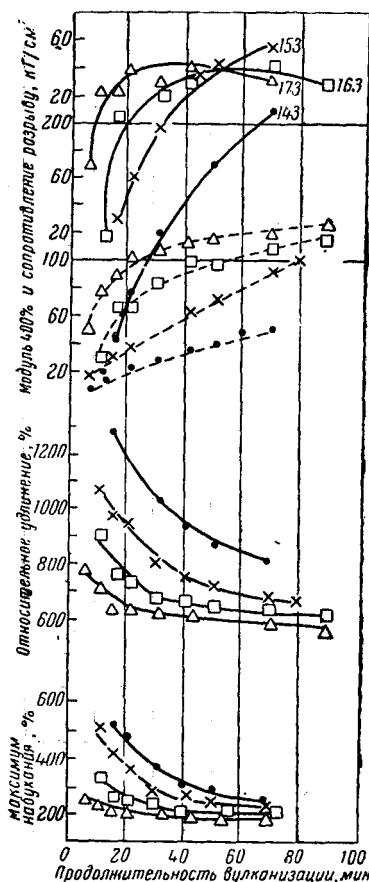


Рис. 5

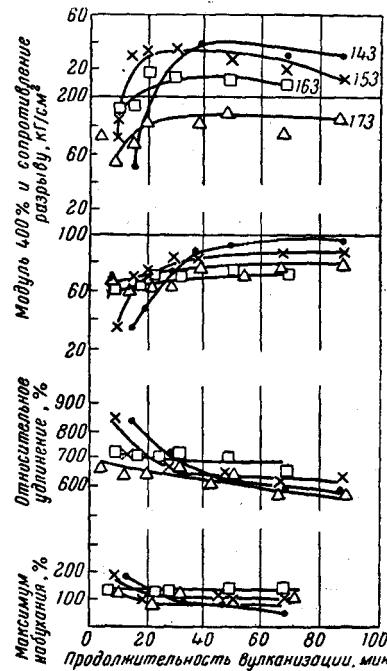


Рис. 6

Рис. 5. Действие двойной системы *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (0,2 вес. ч.) + дифенилгуанидин (1,0 вес. ч.). Числа на кривых указывают температуру вулканизации, °С

Рис. 6. Действие *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида (1,2 вес. ч.)

ратурный коэффициент<sup>1</sup>, но вулканизация протекает медленно и при 173° время достижения оптимума составляет 40—50 мин. При добавлении к 1,0 вес. ч. дифенилгуанидина 0,2 вес. ч. *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида сохраняется положительный температурный коэффициент, а время достижения оптимума сокращается с 40—50 до 20 мин. С увеличением дозировки *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида до 0,5 вес. ч. (рис. 8) система становится более активной и вполне применима для вулканизации при повышенных температурах. Дальнейшее же увеличение дозировки *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида вызывает значительную реверсию.

<sup>1</sup> Положительный температурный коэффициент изменения прочности в оптимуме вулканизации наблюдается в смесях из бутадиен-стирольных каучуков. В смесях с дифенилгуанидином из натурального каучука, как показано в работе [8], в пределе температур 123—153° прочность в оптимуме вулканизации не меняется.

В случае необходимости получения более активных вулканизационных систем (с очень малым временем достижения оптимума) положительный эффект может быть достигнут применением тройных систем ускорителей. Как видно из данных рис. 9, применение дифенилгуанидина (0,8 вес. ч.), *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида (0,5 вес. ч.) и тетраметилтиурамдисульфида (0,2 вес. ч.) приводит к сокращению оптимума вулканизации при 163° до 5–10 мин. и при этом реверсии не наблюдается.

**Химическое взаимодействие ускорителей в процессе вулканизации.** Ранее нами [1] был отмечен факт образования 2-меркаптобензотиазола при

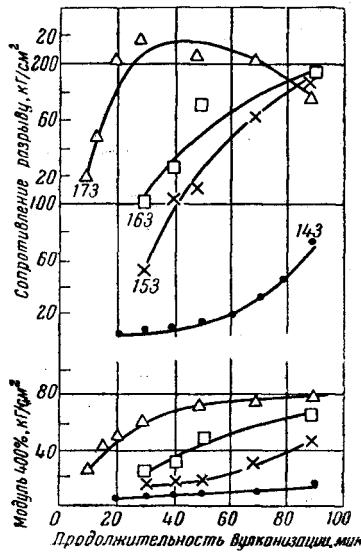


Рис. 7. Действие дифенилгуанидина (1,16 вес. ч)

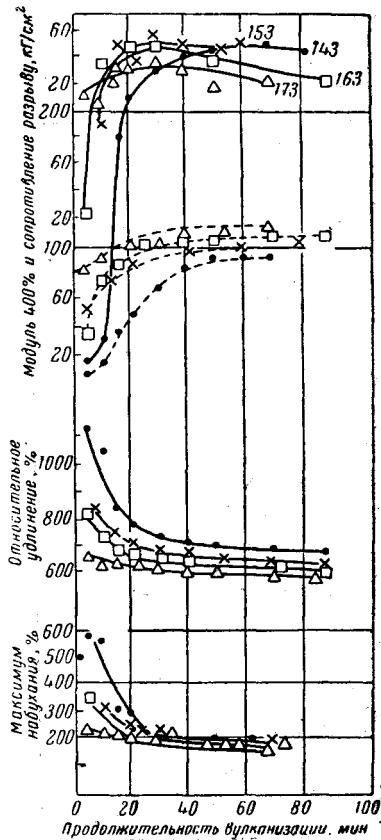


Рис. 8. Действие двойной системы *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (0,5 вес. ч.) + дифенилгуанидин (0,8 вес. ч.)

нагревания ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином в ксиоле и при взаимодействии ди-2-бензотиазилдисульфида с *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом в растворе каучука. Этот факт свидетельствует о том, что в указанном случае имеет место химическое взаимодействие между ускорителями, что не согласуется с развиваемой рядом исследователей точкой зрения о том, что активация ускорителей при их совместном применении обусловливается образованием между ними солеобразного молекулярного соединения [5, 6]. Основным результатом химического взаимодействия ускорителей, по нашему мнению, является образование значительных количеств свободных радикалов, способных возбуждать реакции каучука с серой и реакции полимеризации в процессе вулканизации. Одним из доказательств такого взаимодействия между ускорителями является образование 2-меркаптобензотиазола в количествах, значительно больших, чем следовало ожидать, если бы действие ускорителей было независимым друг от друга (рис. 10, кривая 1). Увеличение выхода 2-меркаптобензотиазола наблюдается и для случая системы с активацией одного ускорителя *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид + дифенилгуанидин (рис. 10, кривая 2), но отклонение от ад-

дитивности в этом случае меньше, чем в случае системы ди-2-бензотиазилдисульфид + *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид.

Ниже излагаются данные об образовании 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии различных по химическому строению ускорителей друг с другом как в растворителях, так и в растворах каучука, и о влиянии серы на кинетику выделения при этом 2-меркаптобензотиазола. Опыты проводили с химически чистыми препаратами ускорителей в запаянных стеклянных ампулах при 140°. 2-Меркаптобензотиазол выделяли из реакционной смеси обработкой на холода 1%-ным раствором NaOH с последующим осаждением соляной кислотой.

**Взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом, *N*-оксидизтилен-2-бензо-**

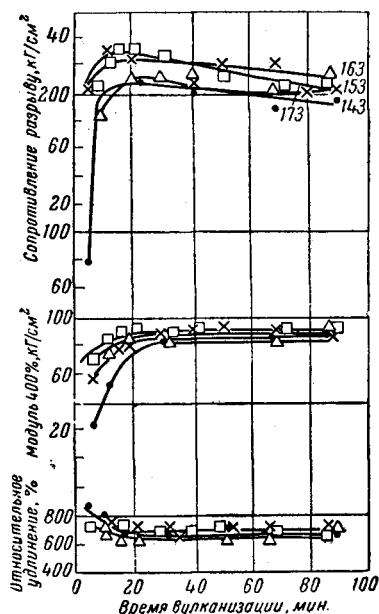


Рис. 9

тиазолсульфенамидом и *N,N'*-дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом в ксиоле. При взаимодействии ускорителей в ксиоле (рис. 11, а) лишь в случае

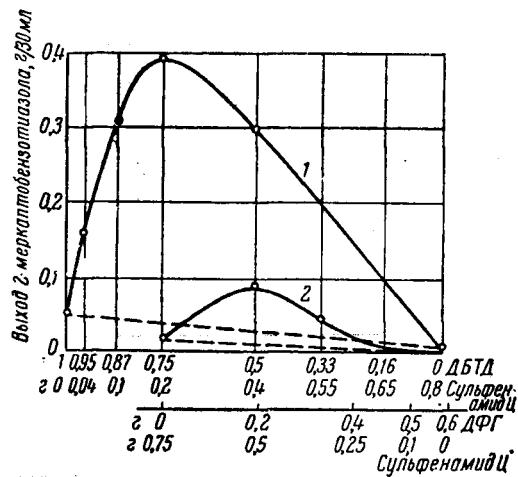


Рис. 10

Рис. 9. Действие тройной системы *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (0,5 вес. ч.) + дифенилгуанидин (0,8 вес. ч.) + тетраметилтиурамидсульфид (0,2 вес. ч.)

Рис. 10. Выход 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида (сульфенамид Ц) с ди-2-бензотиазилдисульфидом (1) и с дифенилгуанидином (2) при нагревании в растворе каучука. Продолжительность нагревания — 90 мин., температура — 150°

системы ди-2-бензотиазилдисульфид + дифенилгуанидин наблюдается образование 2-меркаптобензотиазола (рис. 11, а, кривая 1). В этом случае сам дифенилгуанидин является донором водорода. Взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом, *N*-оксидизтилен-2-бензотиазолсульфенамидом и *N,N'*-дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом не приводит к образованию меркаптана. Возможно, что в этих случаях происходит распад дисульфида на радикалы, но из-за отсутствия донора водорода радикалы рекомбинируют друг с другом.

Отсюда следует, что бензотиазолильные радикалы в указанных выше условиях эксперимента неспособны отрывать атомы водорода от молекул ксиола.

**Взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с дифенилгуанидином, *N*-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом, *N*-оксидизтилен-2-бензо-**

тиазолсульфенамидом и  $N,N'$ -дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом в ксильтольном растворе каучука<sup>1</sup>. Взаимодействие ускорителей в присутствии каучука во всех рассматриваемых случаях приводит к выделению значительных количеств 2-меркаптобензотиазола (рис. 11, б). Как видно из данных рис. 11, б, количество выделяющегося 2-меркаптобензотиазола зависит от химического строения азотсодержащих соединений. Наиболее активной системой является ди-2-бензотиазилдисульфид + дифенилгуанидин (при этом количество образующегося 2-меркаптобензотиазола достигает 50% от исходного количества дисульфида).

Наименее активной является система ди-2-бензотиазилдисульфид +  $N,N'$ -дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамид; выход 2-меркаптобензотиазола в этом случае меньше 5% от исходного количества дисульфида. Следует отметить, что сульфенамиды по способности образовывать 2-меркаптобензотиазол при реакции с ди-2-бензотиазилдисульфидом располагаются в ряд согласно своей вулканизационной активности при совместном употреблении с ди-2-бензотиазилдисульфидом. Для сравнения на рис. 12 представлена вулканизационная активность двойных систем ускорителей при вулканизации. Вычисленные по данным прямолинейных участков кривых рис. 11, б и 12 в интервале до 15–20 мин. скорости образования 2-меркаптобензотиазола и увеличения сопротивления разрыву и модуля (табл. 2) отчетливо показывают, что наиболее эффективные вулканизационные системы характеризуются большим выходом 2-меркаптобензотиазола.

Таблица 2

Сравнительная характеристика вулканизационной активности двойных систем ускорителей по данным роста прочности показателей вулканизаторов и скорости образования 2-меркаптобензотиазола (МБТ)

Система	Скорость об-разования МБТ, % от исходного дисульфида, мин.	Скорость увеличения $\kappa\text{Г}\cdot\text{см}^{-2}/\text{мин}$	
		сопротив-ление раз-рыву	модуля при 400% растиже-нии
ДБТД + $N$ -циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид	24	1,7	7,5
ДБТД + $N$ -оксидиэтилен-2-бензотиазолсульфенамид	0,3	0,9	5,3
ДБТД + $N,N'$ -дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамид	0,1	0,5	3,5

**Влияние серы на образование 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ускорителей.** Сера оказывает значительное влияние на кинетику образования 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ускорителей как в ксиололе (для случая системы ди-2-бензотиазилдисульфид + дифенилгуанидин), так и в растворе каучука (рис. 13, а, б, в). Во всех случаях в присутствии серы наблюдается значительное увеличение выхода 2-меркаптобензотиазола.

Механизм протекающих при этом реакций, объясняющий увеличение выхода 2-меркаптобензотиазола в присутствии серы, представляется нам следующим образом. Например, для случая системы ди-2-бензотиазилдисульфид +  $N$ -циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид в растворе каучука в присутствии серы могут протекать следующие основные реакции:

- 1) распад дисульфида под действием сульфенамида на свободные ра-

<sup>1</sup> Каучук СКБ (пищевой), очищенный от щелочи.

дикалы, согласно предложенной нами ранее схеме [1]



и другие продукты согласно схеме [1];

2) дегидрирование каучука бензотиазолильными радикалами, приводящее к образованию 2-меркаптобензотиазола

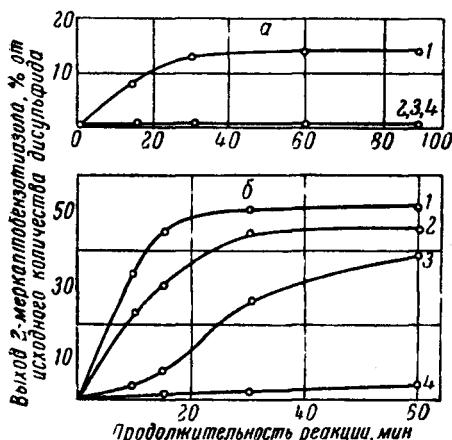
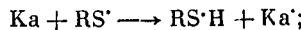


Рис. 11

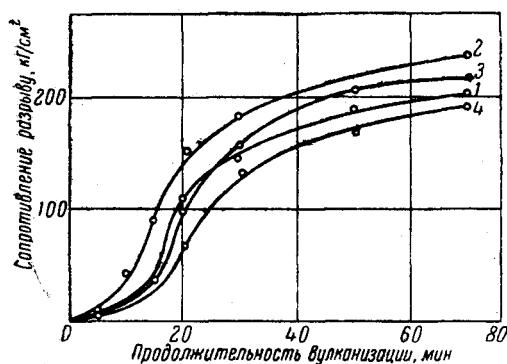


Рис. 12

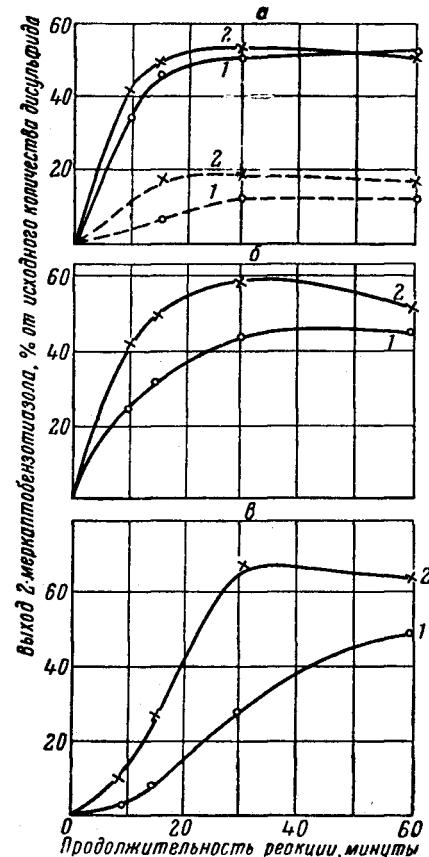


Рис. 13

Рис. 11. Выход 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ускорителей при 140°; а — в ксиоле, б — в ксиольном растворе каучука:

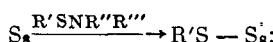
1 — ди-2-бензотиазилдисульфид + дифенилгуванидин; 2 — ди-2-бензотиазилдисульфид + N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид; 3 — ди-2-бензотиазилдисульфид + N-оксидизтилен-2-бензотиазолсульфенамид; 4 — ди-2-бензотиазилдисульфид + N,N'-дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамид

Рис. 12. Кинетика вулканизации в присутствии двойных систем. Обозначения кривых см. рис. 11

Рис. 13. Выход 2-меркаптобензотиазола при реакции ди-2-бензотиазилдисульфида при 140°

а — с дифенилгуванидином; б — с N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамидом; в — с N-оксидизтилен-2-бензотиазолсульфенамидом; 1 — без серы; 2 — в присутствии серы; сплошные кривые — в ксиольном растворе каучука; пунктирные — в ксиоле

3) превращение восьмичленного кольца серы под влиянием сульфенамида в цепочечный радикал (разрыв полисульфидной связи аналогично разрыву дисульфидной связи)



4) взаимодействие полисульфидного радикала с каучуком, приводящее

к выделению в качестве конечного продукта сероводорода



5) взаимодействие сероводорода с дисульфидом, приводящее к образованию дополнительных количеств 2-меркаптобензотиазола

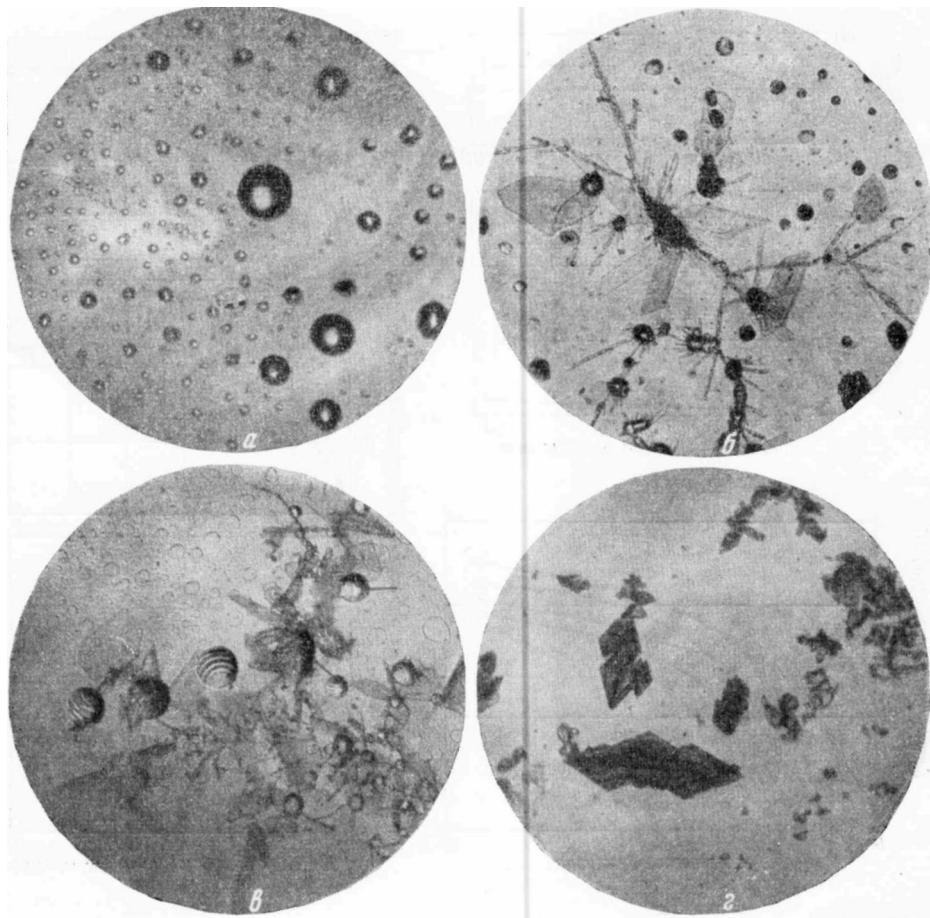


Рис. 14. Превращения серы, полученной при взаимодействии ди-2-бензотиазилдисульфида с сероводородом (микрофотографии,  $\times 80$ ):  
а — капельно-жидкая форма серы; б — пластинчатая; в — переход пластинчатой серы в ромбическую; г — ромбическая форма серы

Для подтверждения существования реакций (4) и (5) необходимо было обнаружить образование сероводорода и серы. Качественной реакцией по образованию меркаптида свинца было установлено, что при нагревании каучука с серой при  $140$ — $170^{\circ}$  образуется сероводород. Образование серы *in situ nascendi* было обнаружено следующим образом. Ранее было показано [7], что взаимодействие ди-2-бензотиазилдисульфида с сероводородом протекает по уравнению (5), причем сера *in situ nascendi* сначала выделяется в виде жидких капель, кристаллизующихся в пластинки с перламутровым блеском. Последние затем превращаются в ромбическую серу. Этот процесс перехода серы в устойчивую при обычной температуре ромбическую серу идет во времени: продолжительность перехода капельно-жидкой серы в пластинчатую составляет 5—6 сут., а переход пластин-

чатой серы в ромбическую 2,5—3 мес. На рис. 14 представлены микрофотографии<sup>1</sup>, иллюстрирующие стадии кристаллизации серы, выделяющейся при взаимодействии ди-2-бензотиазилдисульфида с сероводородом.

Существование характерных пластинок серы с перламутровым блеском указывает на выделение серы *in statu nascendi*. Этот показатель и был использован в данном случае. Действительно, при хранении реакционной смеси (после удаления кислола в случае взаимодействия каучука с системой ди-2-бензотиазилдисульфид + *N*-циклогексил-2-бензотиазол-сульфенамид в присутствии серы) наблюдалось выделение серы в пластинчатой форме. Эти данные подтверждают предполагаемую выше схему реакций, протекающих при взаимодействии двойных систем ускорителей с каучуком в присутствии серы.

### Выводы

1. По данным вулканизации различных типов каучуков (бутадиен-стирольного и натурального) установлено, что исследованные сочетания ускорителей по своей вулканизационной активности в главном периоде разделяются на следующие группы: а) системы со значительной взаимной активацией ускорителей, б) системы с активацией одного (более слабого) ускорителя; в) системы с аддитивным действием ускорителей вулканизации.

2. Кинетика вулканизации в присутствии двойных систем ускорителей первой и второй групп характеризуется по сравнению с кинетикой при раздельном применении ускорителей замедлением вулканизации в начальной стадии процесса.

3. При взаимодействии ускорителей, один из которых содержит бензотиазолильные группировки, а другой является донором водорода (система ди-2-бензотиазилдисульфид + дифенилгуанидин) имеет место образование 2-меркаптобензотиазола.

4. При взаимодействии ускорителей в среде каучука для всех исследованных систем с взаимной активацией имеет место образование 2-меркаптобензотиазола. В этом случае донором водорода является сам каучук. Для этих систем установлена зависимость между количественным выходом 2-меркаптобензотиазола и их вулканизационной активностью.

5. В присутствии серы в системах дисульфиды + сульфенамиды или дисульфиды + азотсодержащие органические основания наблюдается значительное увеличение выхода 2-меркаптобензотиазола, что связано с образованием сероводорода и с последующим его взаимодействием с дисульфидом.

6. Количественный выход 2-меркаптобензотиазола при взаимодействии ускорителей, относящихся к системам с активацией одного ускорителя, значительно меньше, чем для систем с взаимной активацией.

7. На основании изложенных экспериментальных данных предложена схема взаимной активации ускорителей, предусматривающая образование в начальной стадии вулканизации промежуточного комплекса, распадающегося на радикалы, возбуждающие реакции каучука с серой и реакции полимеризации в процессе вулканизации.

8. Установлена принципиальная возможность подбора двойных и тройных систем ускорителей, обеспечивающих проведение вулканизации смесей из бутадиен-стирольного каучука при повышенных температурах без понижения прочностных показателей вулканизатов в оптимуме вулканизации.

<sup>1</sup> Микрофотографии выполнены М. В. Розовой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Э. Н. Беляева, Высокомолек. соед., 1, 254, 1959.
2. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, Д. М. Певзнер, Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Госхимиздат, 1956, стр. 118.
3. Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, З. Н. Тарасова, М. С. Фельдштейн, А. В. Добромусловы, М. Я. Каплунов, Колloid. ж., 17, 3, 1955.
4. Б. А. Догадкин, М. С. Фельдштейн, В. В. Шкурина, А. В. Добромусловы, М. Я. Каплунов, Докл. АН СССР, 92, 1, 1953.
5. S. Minotaya, K. Kojima, I. Nagai, Rubb. Chem. Techn., 5, 656, 1932.
6. I. Aoe, H. Yokosima, Rubb. Chem. Techn., 7, 648, 1934.
7. Б. А. Догадкин, Э. Н. Беляева, Высокомолек. соед., 1, 315, 1959.
8. Б. А. Догадкин, Исследования по физике и химии каучука и резины. Госхимиздат, 1950, стр. 21.

**THE ACTION OF DOUBLE SYSTEMS OF VULCANIZATION ACCELERATORS. II.  
CHEMICAL INTERACTION OF ACCELERATORS AND THE ACTIVATING  
MECHANISM OF DOUBLE SYSTEMS**

*B. A. Dogadkin, M. S. Feldshtein, E. N. Belyaeva*

S u m m a r y

From data on the vulcanization of various types of rubbers it has been found that double systems of accelerators may be divided into three classes: a) systems with mutual activation of the accelerators, b) systems with activation of one of the accelerators and c) systems with additive action of the accelerators. The vulcanization kinetics of the first two classes of accelerators (non-additive action) are characterized by a lag in the initial stages and sharp acceleration in the main period of the process. On the interaction of accelerators of which one contains a benzothiazolyl group and the other is a hydrogen donor 2-mercaptopbenzothiazol has been observed to form. The latter also forms on interaction of the accelerators in the rubber medium, the yield being significantly higher in that case, than on separate action of the accelerators on the rubber. The introduction of sulfur to the mix increases the yield of 2-mercaptopbenzothiazol. The activity of double accelerator systems is the greater the more intensive the formation of 2-mercaptopbenzothiazol. The mutual activation of the accelerators is explained by the formation of an intermediate complex, decomposing into free radicals that induce the reaction of sulfur with rubber and polymerization of the latter.