Том II ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 4
1960

ЯВЛЕНИЕ РЕВЕРСИИ ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДОМ

Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, А. В. Добромыслова

Получение технически ценных тиурамных резин в значительной мере определяется типом окисла или соли металла, присутствующих в смеси. Мы объясняем это участием окислов или солей металлов во вторичных реакциях связывания продукта взаимодействия тиурама с каучуком — диалкилдитиокарбаминовой кислоты [1]. Этот процесс оказывает существенное влияние на качество получаемых вулканизатов. В присутствии окиси или солей цинка дитиокарбаминовая кислота связывается в виде дитиокарбамата цинка. В отсутствие окислов металлов, в также в смесях с окислами или солями магния и кальция она распадается на диалкиламин и сероуглерод (с окисью кальция имеет место частичное связывание). Тиурамные вулканизаты с окисью цинка характеризуются наилучшими механическими показателями и в этом случае отсутствует реверсия вулканизации — число поперечных связей не уменьшается при длительном нагревании в условиях вулканизации. Значительно более низкие механические показатели и отчетливо выраженное уменьшение густоты пространственной сетки вулканизатов после достижения некоторого максимального значения наблюдается при вулканизации смесей с тиурамом в прессе, если смеси совсем не содержат окислов металлов или содержат окислы или соли магния и кальция (рис. 1, *а*). В этих же случаях имеет место рас-

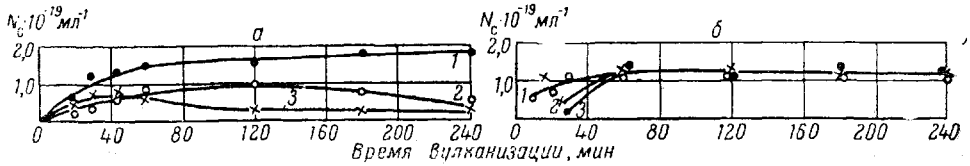

Рис. 1. Изменение густоты пространственной сетки (N_c) в процессе вулканизации при 143° в прессе смесей из СКИ с ТМТД, изготовленных: *а* — на воздухе; *б* — в среде аргона

Составы смесей в вес. ч.: *1* — СКИ-100; ТМТД-3; окись цинка-5; *2* — СКИ-100; ТМТД-3; окись магния-2,5; *3* — СКИ-100; ТМТД-3

пад дитиокарбаминовой кислоты с выделением сероуглерода и диметиламина. Поэтому естественно было предположить, что причину реверсии следует искать в действии этих летучих продуктов, так как по количеству присоединенной серы и азота тиурама все вулканизаты практически не различаются.

Представляло интерес исследовать влияние кислорода на процесс вулканизации тиурамом. С этой целью были изготовлены смеси из синтетического изопренового каучука (СКИ) с тетраметилтиурамдисульфидом (ТМТД) на микровальцах в шкафу в атмосфере инертного газа (аргона). Смеси заклеивали в целлофановые пакеты в аргоне и вулканизовали в прессе при 143°. Как видно из рис. 1, *б*, при вулканизации этих смесей явление реверсии (оптимум вулканизации) не наблюдается.

Густота пространственной сетки практически одинакова у всех указанных вулканизатов и уменьшения ее при вулканизации без окислов металлов и с окисью магния, как это имеет место при изготовлении смесей на воздухе, в аргоне не наблюдается.

Судя по количеству присоединенной и общей серы ТМТД в вулканизатах, взаимодействие ТМТД с каучуком в среде аргона протекает таким же образом, как и при изготовлении смесей на воздухе (рис. 2).

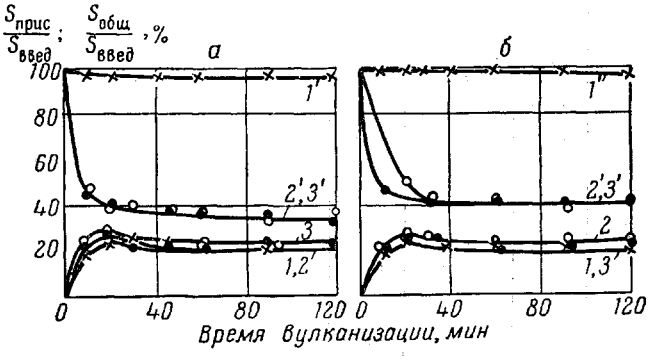

Рис. 2. Кинетика присоединения (*1*, *2*, *3*) и изменения количества общей серы ТМТД (*1'*, *2'*, *3'*) в процессе вулканизации смесей из СКИ с ТМТД в прессе при 143°:

а — смеси изготовлены на воздухе; *б* — смеси изготовлены в аргоне. Обозначения те же, что и на рис. 1

Количество диметиламина и сероуглерода, выделившихся в смесях без окисла и с окисью магния, приготовленных в аргоне, то же, что и в приготовленных на воздухе. В смесях с окисью цинка летучие не выделяются.

Сопоставление всех указанных фактов свидетельствует о том, что реверсия вулканизации в смесях с тиурамом обусловлена присутствием молекулярного кислорода и активных кислородсодержащих соединений,

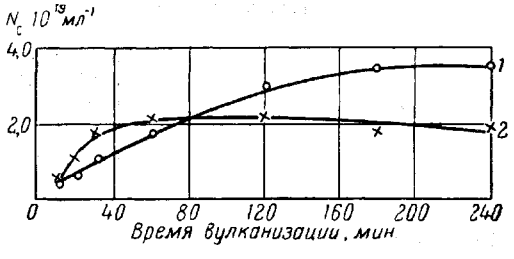

Рис. 3. Изменение густоты пространственной сетки (N_c) в процессе вулканизации смесей из НК с ТМТД в прессе при 143°

Составы смесей в вес. ч.: *1* — НК-100; ТМТД-3; окись цинка-5; фенил-β-нафтиламин-1; *2* — НК-100; ТМТД-3; окись цинка-5

даже в тех незначительных количествах, которые остаются в условиях вулканизации в прессе. Кислород и кислородсодержащие соединения вызывают деструкцию вулканизационных структур, причем эти деструктивные окислительные процессы интенсифицируются диметиламином и сероуглеродом, образующимися при распаде дитиокарбаминовой кислоты в смесях без окиси цинка. Наоборот, дитиокарбамат цинка препятствует окислительной деструкции вулканизата и поэтому реверсия при вулканизации смесей из натурального каучука (НК) и СКИ с ТМТД, даже приготовленных на воздухе, не наблюдается. Наиболее эффективно образование поперечных связей происходит, если в смеси присутствует еще обычный противостаритель — фенил-β-нафтиламин (рис. 3).

С повышением температуры вулканизации эффект реверсии в смесях, содержащих окись магния, существенно возрастает. В смесях с окисью цинка реверсия не проявляется до температуры 160°. Предельная густота

сетки в присутствии окиси цинка почти не зависит от температуры вулканизации (см. табл. 1).

Таблица 1

Изменение предела набухания при вулканизации смесей из натурального каучука с ТМТД и окислами цинка и магния при различных температурах

(Смеси готовили на воздухе)

Время вулканизации, мин.	Предел набухания, %					
	Смесь: НК-100; ТМТД-3; ZnO-5; Ф-β-НА[1]-1			Смесь: НК-100; ТМТД-3 MgO-2,5; Ф-β-НА -1		
	120°	143°	160°	120°	143°	160°
10	—	1400	542	—	Раствор	1645
20	—	1350	—	—	Гель	—
30	—	908	535	—	6500	4140
45	—	—	—	—	2040	5400
60	—	750	—	—	1190	—
80	—	—	600	—	—	7350
120	902	552	520	1585	1109	7530
240	672	501	560	1525	2010	Сильно набухший гель
480	603	—	—	1945	—	—
840	628	—	—	2800	—	—

[1] Фенил-β-нафтиламин.

По изложенным выше причинам сопротивление тепловому старению вулканизатов из СКИ с ТМТД и окисью цинка значительно выше, чем с окисью магния (табл. 2).

Таблица 2

Изменение физико-механических показателей тиурамных вулканизатов в оптимуме после старения

(Смеси готовили на воздухе и вулканизовали в прессе при 143°)

Условия испытания	Смесь: СКИ—100; ТМТД-3; ZnO-5; стеар. к-та-1;-Ф-β-НА-1. Вулк. 60 мин.		Смесь: СКИ-100; ТМТД-3; MgO-2,5; стеар. к-та-1; Ф-β-НА—1. Вулк. 45 мин.	
	Сопр. разрыву, $кГ/см^2$	Отн. удлинение, %	Сопр. разрыву, $кГ/см^2$	Отн. удлинение, %
До старения	240	1050	110	1450
После 20 час. старения при 110°	185	1100	38	800
После 6 час. старения при 150°	165	965	Липкая масса	
После 12 час. старения при 150°	104	860	То же	

Сопротивление старению резко снижается, если диалкилдитиокарбамат цинка удалить из вулканизатов экстракцией [2].

Влияние различных дитиокарбаматов на старение вулканизатов по скорости релаксации напряжения при 100° на воздухе исследовали Данн и Скенлан [3]. Диалкилдитиокарбаматы цинка эффективно защищают от старения перекисные и тиурамные вулканизаты. Авторы считают, что дитиокарбаматы цинка, а также некоторые другие, разлагают перекиси и гидроперекиси, образующиеся при окислении каучука. Это совпадает с развитой нами точкой зрения на природу явления реверсии в тиурамовой вулканизации.

Выводы

1. Уменьшение густоты пространственной сетки вулканизатов (реверсия вулканизации) наблюдается при вулканизации смесей из НК и СКИ с ТМТД без окислов металлов и с окислами магния и кальция, изготовленных на воздухе. В этих случаях образующаяся в процессе вулканизации диметилдитиокарбаминовая кислота распадается на сероуглерод и диметиламин.

2. При изготовлении и вулканизации этих смесей в атмосфере аргона реверсия отсутствует, хотя выделение сероуглерода и диметиламина наблюдается.

3. При вулканизации смесей, содержащих окись цинка, реверсия не имеет места как при изготовлении смесей на воздухе, так и в аргоне. Диметилдитиокарбаминовая кислота в этом случае связывается в виде устойчивого диметилдитиокарбамата цинка.

4. Реверсия вулканизации каучука тиурамом объясняется окислительными деструктивными процессами, которые интенсифицируются продуктами распада диметилдитиокарбаминовой кислоты, т. е. сероуглеродом и диметиламином, и подавляются при связывании ее в виде диметилдитиокарбамата цинка, являющегося ингибитором окислительной деструкции вулканизата.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА:

1. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Коллоидн. ж., **20**, 124, 1958.
Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., **1**, 58, 1959.
2. W. P. Fletcher, S. G. Fogg, Rub. Journ. and Int. Plast., **134**, 16, 1958.
3. I. R. Dunn, J. Scanlan, Trans. Inst. Ind., **34/5**, 228, 1958.
I. R. Dunn, J. Scanlan, J. Polymer Sci., **35**, 267, 1959.

REVERSION IN THE VULCANIZATION OF RUBBER BY TETRAMETHYLTHIURAMDISULFIDE

B. A. Dogadkin, V. A. Shershnev, A. V. Dobramislova

Summary

Reversion in the vulcanization of natural rubber and synthetic isoprene rubber mixes with tetramethylthiuramdisulfide (TMTD) takes place in the absence of a metallic oxide or in the presence of magnesium and calcium oxides but not in the presence of zinc oxide. If all the mixes are prepared in an argon atmosphere and are vulcanized in a press, reversion phenomena are not observed. The amount of TMTD bound with the rubber and of the volatiles evolved is the same whether the mixes are prepared in air or in argon. In the presence of zinc oxide dimethyldithiocarbamic acid becomes bound in the form of the zinc salt, an anti-aging agent, which is the reason for the absence of reversion. Reversion in rubber vulcanization with TMTD is due to oxidative degradation processes that are intensified by decomposition products of dimethyldithiocarbamic acid (carbon bisulfide and dimethylamine).