

УДК 678.41+678.01 : 53

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ  
НЕКОТОРЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ  
И ИХ АКТИВНОСТЬЮ КАК УСКОРИТЕЛЕЙ ПЛАСТИКАЦИИ  
НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА**

***A. С. Пращикова, А. Е. Гринберг, И. М. Макарова***

В предыдущих наших работах [1, 2] было показано, что дибензоилсульфид и некоторые металлические соли тиобензойной кислоты ускоряют процесс пластикации натурального каучука (НК). Представлялось интересным продолжить работу в области изучения других серусодержащих соединений, различных по химическому строению, в качестве ускорителей пластикации.

В литературе [3, 4] описано большое число веществ, которые в той или иной степени ускоряют пластикацию НК. Однако систематических исследований отдельных классов или групп соединений и выявления их активности как ускорителей пластикации каучука в зависимости от химического строения этих соединений не проводилось. Отсутствие таких исследований в значительной мере затрудняет изучение механизма реакций, протекающих при взаимодействии ускорителей пластикации с каучуком в процессе пластикации. В этой связи накопление экспериментальных данных, устанавливающих закономерную зависимость между химическим строением серусодержащих соединений и их активностью как ускорителей пластикации НК, представляет как практический, так и теоретический интерес.

Т а б л и ц а 1

**Соединения, испытанные в качестве ускорителей пластикации НК**

Соединение	Формула	T. пл., °C
Тиобензойная кислота (I)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COSH	23—24
Дибензоилсульфид (II)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> S	46—48
Дибензоилдисульфид (III)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COS) <sub>2</sub>	128—129
Тиобензоат натрия (IV)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COSNa	—
Тиобензоат аммония (V)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COSNH <sub>4</sub>	—
Тиобензоат цинка (VI)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COS) <sub>2</sub> Zn	108—110
Тиобензоат никеля (VII)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COS) <sub>2</sub> Ni	158—162
Тиобензоат кадмия (VIII)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COS) <sub>2</sub> Cd	205—207
Тиобензоат свинца (IX)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COS) <sub>2</sub> Pb	144—148
Бензилтиобензоат (X)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COSCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	39—140
бис-Тиобензоатбензилиден (XI)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COS) <sub>2</sub> CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	139—40
Тритиобензоатметан (XII)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COS) <sub>3</sub> CH	119—120
Дибензилсульфид (XIII)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	46—48
Дибензилмеркаптид цинка (XIV)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Zn	220
2,4-Динитрофенилтиобензоат (XV)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COSC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,4	110—111
2,2',4,4'-Тетранитродифенилсульфид (XVI)	[2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> S	194—196

Нами были синтезированы и исследованы 16 соединений, строение и название которых приведены в табл. 1.

В состав большинства из 16 соединений входят радикалы  $C_6H_5C(O)S$  — или  $C_6H_5CH_2S$  —.

Ускоряющее действие соединений изучалось в широком интервале температур и концентраций при пластикации НК на лабораторных вальцах и в смесителе (табл. 2).

Таблица 2  
Условия испытаний серусодержащих органических соединений как ускорителей пластикации каучука

Соединение	Темпера-тура, °C	Концентрация, вес. ч.	Оборудование для пластикации
I	40—120	0,2—1,0	Вальцы и смеситель
II	40—140	0,1—3,0	То же
III	40—140	0,1—3,0	» »
IV	100—120	0,2—0,6	» »
V	100	0,1—0,6	Вальцы
VI	40—140	0,1—3,0	Вальцы и смеситель
VII	40—140	0,1—3,0	То же
VIII	40—140	0,1—3,0	» »
IX	40—140	0,1—3,0	» »
X	100—120	0,1—0,1	» »
XI	100—120	0,1—0,6	» »
XII	100	0,15—0,4	Вальцы
XIII	100	0,1—0,6	То же
XIV	100	0,3	» »
XV	100	0,1—0,1	» »
XVI	100	0,1—0,1	» »

Эффективность действия того или иного соединения оценивали по увеличению пластичности каучука, пластицированного в присутствии изучаемых соединений, по сравнению с пластичностью каучука, пластицированного без добавок.

Исследованные соединения по своей активности как ускорители пластикации НК могут быть разделены на три группы. К первой из них относятся I, II и III. Эффективность этой группы соединений с повышением концентрации соединений и температуры пластикации возрастает.

Ко второй группе относятся соли тиобензойной кислоты. Активность этих соединений как ускорителей пластикации проявляется уже при температурах около 30°, а в интервале 30—100° изменяется незначительно. С увеличением концентрации соединений этой группы выше определенного предела (0,3—0,6 вес. ч.) их ускоряющее действие не усиливается, а в ряде случаев даже ослабляется. Иными словами, для данной группы соединений характерен оптимум концентрации.

К третьей группе относятся соединения X—XVI, которые какого-либо эффекта как ускорители пластикации не проявляют.

Результаты исследования приведены на рис. 1 и 2. Нет необходимости приводить результаты ускоряющего эффекта всех испытанных соединений, так как они незначительно различаются в пределах своей группы. Поэтому на рисунках приведены результаты ускоряющего действия для двух — трех представителей каждой группы.

Полученные экспериментальные данные показывают закономерную зависимость между химическим строением соединения и его активностью как ускорителя пластикации каучука.

И ее металлические соли являются эффективными ускорителями пластикации НК. Замена атома водорода при тиольной сере тиобензойной кислоты бензиловым, денитрофениловым, тиобензоилфенилметиловым или дитиобензоилметиловым радикалами полностью дезактивирует тиобензойную кислоту как ускоритель пластикации.

II и III, по своей активности как ускорители пластикации НК, не уступают I. Из трех исследованных нами моносульфидов: II, XIII и XVI, только II ускоряет пластикацию НК.



Рис. 1. Ускоряющее действие серусодержащих соединений при пластикации НК на вальцах (температура пластикации 100°):

1 — тиобензойная кислота; 2 — дibenзоилсульфид; 3 — тиобензоат цинка; 4 — тиобензоат кадмия; 5 — тиобензоат никеля; 6 — тиобензоатбензил; 7 — дibenзилсульфид; 8 — бис-тиобензоатбензилиден

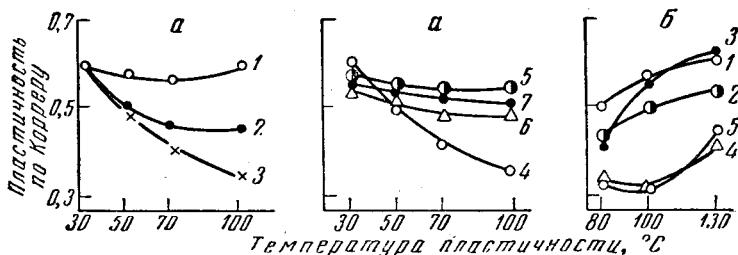


Рис. 2. Ускоряющее действие серусодержащих соединений при пластикации НК на вальцах (а) и в смесителе (б) (концентрация соединений 0,3 вес. ч.)

а: 1 — дibenзоилсульфид; 2 — дibenзоилдисульфид; 3 — дibenзилмеркаптид цинка; 4 — каучук, пластицированный без добавок; 5 — гиобензоат цинка;  
б: 1 — дibenзоилсульфид; 2 — thiобензоат цинка; 3 — дibenзоилдисульфид; 4 — бис-тиобензоатбензилиден; 5 — каучук, пластицированный без добавок

Таким образом, из рассмотрения полученных нами экспериментальных данных следует, что одна часть соединений ускоряет пластикацию НК, а другая в этом отношении активности не проявляет. Это обстоятельство подтверждает наличие связи между химическим строением серусодержащих соединений и их активностью как ускорителей пластикации,

Можно предполагать, что такая закономерная зависимость обусловливается способностью соединения, в условиях пластикации, к распаду на свободные радикалы. Те из соединений, которые легко распадаются на свободные радикалы, являются и наиболее эффективными ускорителями пластикации. Сказанное объясняет также и существующую зависимость между эффективностью действия соединения в качестве ускорителя пластикации и температурой пластикации НК.

Вещества, которые распадаются на свободные радикалы при низкой температуре, как например I и ее соли, ускоряют пластикацию НК при 30—40°, а III проявляет ускоряющее действие только при температурах, выше 80°.

### Выводы

- Изучалась зависимость между активностью некоторых серусодержащих соединений как ускорителей пластикации НК и их химическим строением.

2. Показано, что тиобензойная кислота, ее соли, дibenзоилсульфид и dibenzoyldisulfide являются эффективными ускорителями пластикации НК. Замена атома водорода при тиольной сере thiobenzoicной кислоты бензиловым, динитрофениловым, thiobenzoilfенилметиловым или дитиобензоилметиоловым радикалами полностью дезактивирует thiobenzoicную кислоту как ускоритель пластикации.

3. Высказано предположение о зависимости между эффективностью действия данной группы соединений как ускорителей пластикации каучука и их способностью к распаду на свободные радикалы в условиях пластикации.

Научно-исследовательский институт  
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию  
21 III 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Гринберг, А. И. Цветков и др., Каучук и резина, 1959, № 10, 35.
2. А. С. Прощикова, А. Е. Гринберг и др., Каучук и резина, 1963, № 4, 23.
3. M. Pike, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
4. J. Williams, S. Smith, Industr. and Engng. Chem., 27, 1317, 1935.

---

#### CORRELATION BETWEEN THE CHEMICAL STRUCTURE OF SOME SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS AND THEIR ACTIVITY AS ACCELERATORS OF NATURAL RUBBER PLASTICIZATION

*A. S. Prashchikina, A. E. Grinberg, I. M. Makarova*

#### Summary

The dependence between the chemical structure of substituted thiobenzoic acids and their action as accelerators of NR plasticization has been studied. It has been shown that thiobenzoic acid and its salts as well as dibenzoylsulfide and dibenzoyldisulfide are efficient accelerators of NR plasticization. The accelerating effect of this group of compounds is nullified if the hydrogen on the thiol sulfur is substituted by benzyl, dinitrophenyl and a number of other radicals of unsymmetric structure.