

678.76 + 678.028

О РОЛИ ОКИСИ ЦИНКА В ПРОЦЕССЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ
КАУЧУКОВ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДОМ

P. Ш. Френкель, А. С. Кузьминский

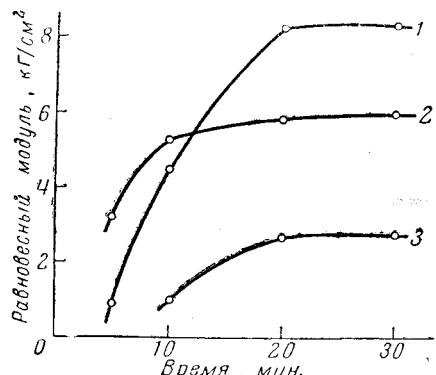
Известно, что тетраметилтиурамдисульфид и другие тиурамы наибольшую активность проявляют только в присутствии окиси цинка.

Исходя из литературных данных, можно предположить, что окись цинка влияет на вулканизацию тиурамом по крайней мере в двух направлениях. Согласно Догадкину [1] роль окиси цинка в процессе вулканизации тиурамом (в отсутствие элементарной серы) сводится к реакции с дитиокарбаминовой кислотой, образующейся во время вулканизации. Окись цинка, переводя легко разлагающуюся дитиокарбаминовую кислоту в устойчивый дитиокарбамат цинка, предохраняет вулканизат от реверсии. Некоторые авторы [2] отмечают, что окись цинка оказывает катализическое влияние на уменьшение концентрации тиурама в процессе вулканизации, не указывая, однако, в чем сущность этого влияния.

Первое направление достаточно полно изучено Догадкиным и сотрудниками, а второе почти не исследовано. Данная работа и была проведена с целью изучения этого вопроса.

Экспериментальная часть

Влияние окиси цинка на свободнорадикальный распад тетраметилтиурамдисульфида. Вулканизация каучука тиурамом обусловлена распадом последнего на свободные радикалы, которые, присоединяясь по месту двойных связей молекул каучука или отрывая атом водорода от макромолекул полимера, вызывают образование пространственной структуры вулканизата. Естественно предположить, что окись цинка способствует распаду тиурама на свободные радикалы.



Влияние окиси и сульфида цинка на вулканизацию натурального каучука тиурамом при 132°:

1 — резиновая смесь состава: смокед-шилтс — 100,0, тиурам — 3,0, окись цинка — 5,0 вес. ч.; 2 — резиновая смесь состава: смокед-шилтс — 100,0, тиурам — 3,0, сульфида цинка — 5,0 вес. ч.; 3 — резиновая смесь состава: смокед-шилтс — 100,0, тиурам — 3,0 вес. ч.

Для проверки этого положения нами использована методика, описанная Клебанским [3], в которой показано, что свободные радикалы, образовавшиеся в результате распада тиурамов, отрывают атом хлора от четыреххлористого углерода, образуя соединение $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{S})\text{Cl}$. Было изучено влияние окиси цинка на выход указанного соединения.

Взяты две системы: 1) 3 г тетраметилтиурамдисульфида *, 3 г окиси цинка и 30 мг четыреххлористого углерода и 2) 3 г тиурама и 30 мг четыреххлористого углерода **. Указанные смеси помещали в ампулы, заполняли очищенным азотом и затем нагревали в течение 3 час. при 135°. Предварительно было установлено, что окись цинка в данных условиях непосредственно не реагирует с четыреххлористым углеродом.

Для первой системы найдено, что 90% всего тиурама распалось на свободные радикалы и прореагировало с четыреххлористым углеродом с образованием $(\text{CH}_3)_2\text{NC-S-Cl}$, причем примерно 60% этого соединения вступает в побочную реакцию с окисью цинка с образованием хлористого цинка.

Во второй системе хлорсодержащих продуктов не было обнаружено. Весь введенный тиурам практически не изменился.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что окись цинка способствует распаду тиурама на свободные радикалы.

Влияние среды на термическое разложение тиурама. Можно предположить, что не только дитиокарбаминовые кислоты, но и сам тиурам является нестойким соединением. С целью проверки мы нагревали тиурам (в виде порошка) в среде азота и воздуха в течение 60 мин. Среди продуктов распада тиурамаами были найдены сероуглерод и амины; полученные данные приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что при 135–140° тиурам разлагается с заметной скоростью, причем этот распад значительно ускоряется кислородом воздуха.

Термическое разложение тиурама

Температура, °C	Среда	Разложившийся тиурам, % от исходного
130	Воздух	80
	Азот	3
140	Воздух	100
	Азот	5
145	Азот	25

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что возможны два пути термического распада тиурама: 1) в отсутствие окиси цинка тиурам преимущественно распадается с образованием сероуглерода и аминов. Этот путь не ведет к образованию поперечных связей и, следовательно, для вулканизации бесполезен; 2) свободнорадикальный распад тиурама, который осуществляется в присутствии окиси цинка и приводит к развитию трехмерной пространственной сетки вулканизата. Кроме того, окись цинка может также реагировать и с дитиокарбаминовой кислотой, образующейся в процессе вулканизации, что также способствует вулканизации. Необходимо было уточнить, что является главным фактором действия окиси цинка при вулканизации тиурамом: реакция ли с дитиокарбаминовой кислотой или ускорение распада тиурама на свободные радикалы.

С этой целью нами было изучено влияние сульфида цинка на вулканизацию тиурамом. Сульфид цинка, как и окись цинка, по нашим данным, способствует распаду тиурама на свободные радикалы; связывать же диметилдитиокарбаминовую кислоту сернистый цинк, очевидно, не может, так как он слабо реагирует даже с такой сильной кислотой как уксусная.

Данные, приведенные на рисунке, показывают, что на первой стадии вулканизации действие окиси и сульфида цинка практически одинаково. При дальнейшем нагревании вулканизаты с сульфидом цинка несколько уступают вулканизатам с окисью цинка по величине равновесного модуля, значительно превосходя, однако, в этом отношении вулканизаты с одним тиурамом.

Полученные данные свидетельствуют о том, что главная роль окиси цинка, как активатора процесса, заключается в ускоряющем влиянии на свободнорадикальный распад тиурама. Связывание же дитиокарбаминовой кислоты является, очевидно, побочной функцией окиси цинка, практически не проявляющейся на начальной стадии вулканизации.

* Для упрощения в дальнейшем тексте тетраметилтиурамдисульфид называется тиурамом.

** Все вещества были химически чистыми.

В последующие стадии вулканизации, по мере накопления дитиокарбаминовой кислоты, реакция окиси цинка с этой кислотой приобретает большее значение.

Выводы

1. Показано, что окись цинка способствует распаду тиурама на свободные радикалы, что является главной функцией окиси цинка, как активатора вулканизации тиурамом.

2. Показано, что в отсутствие окиси цинка тиурам в процессе вулканизации разлагается с выделением сероуглерода и аминов.

Волжский филиал
Научно-исследовательского института
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
17 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, В. А. Шершиёв, А. В. Добромуслов, Высокомолек. соед., 2, 518, 1960.
2. С. Мап, W. Sheele, G. Кемме, Kautschuk und Gummi, № 11, 1959, 440.
3. А. П. Клебанский, Л. П. Фомина, Ж. общ. химии, 30, 795, 1960.

THE ROLE OF ZINC OXIDE IN THE VULCANIZATION OF RUBBERS BY TETRAMETHYLTHIURAMDISULFIDE

R. Sh. Frenkel, A. S. Kuzminskii

Summary

It has been shown that zinc oxide facilitates the formation of free radicals from tetramethylthiuramdisulfide. In the absence of zinc oxide tetramethylthiuramdisulfide breaks down under the vulcanization conditions with the formation of carbon disulfide and amines.