

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. БЛОХ, Е. А. ГОЛУБКОВА и Г. П. МИКЛУХИН

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ
С МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ (КАПТАКСОМ)**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 VIII 1952)

Одной из важнейших проблем в области физики и химии каучука является проблема вулканизации. До настоящего времени еще не создана единая теория, объясняющая сложные физико-химические превращения, протекающие при этом процессе. Еще более неясен механизм действия ускорителей вулканизации, которые, как известно, не только сокращают время и температуру вулканизации, но и влияют на физико-механические и химические свойства резины (¹, ²). Большинство исследователей считает, что ускорить, взаимодействуя с серой, переводит ее в активную форму, способную вызывать вулканизацию при более низкой температуре и с большей скоростью, чем обычная элементарная сера в отсутствие ускорителя. Эта точка зрения основывается на том экспериментальном факте, что, например, вулканизация каучука сернистым газом и сероводородом, образующими серу в момент выделения, протекает быстро даже при комнатной температуре.

Полагают, что активирование серы в присутствии ускорителей в процессе вулканизации может происходить по различным механизмам. Возможно, что ускоритель, реагируя с элементарной серой, образует нестойкие промежуточные соединения, разлагающиеся с выделением серы в активной форме. Последняя реагирует с каучуком, а регенерированный ускоритель снова взаимодействует с элементарной серой и т. д. Возможен, однако, и иной процесс активирования элементарной серы. При этом втором механизме нестойкое соединение ускорителя с серой реагирует с каучуком непосредственно, без выделения активной серы.

Оба эти механизма предполагают обязательное образование промежуточных нестойких соединений ускорителя с серой. Однако прямые экспериментально обоснованные доказательства такого взаимодействия в литературе отсутствуют. Существуют лишь теоретические предположения о характере возможного промежуточного соединения ускорителя с серой. Согласно представлениям И. Остромысленского (³), развитым в дальнейшем Бедфордом (⁴), такое промежуточное соединение имеет характер полисульфида. По Бруни и Романи (⁵), этим промежуточным соединением является дисульфид. Как известно, дисульфидная теория была поставлена под сомнение О. А. Зейде и Е. Петровым (⁶) на основании данных вулканизации каучука в присутствии дибензотиазолдисульфиды (альтакса).

Настоящая работа была поставлена с целью экспериментального подтверждения образования промежуточных соединений между меркаптобензотиазолом и элементарной серой, в которых все атомы серы или определенная их часть уравнивались бы, были бы химически обезли-

чены. Этот вопрос может быть выяснен с помощью метода меченых атомов. Для решения поставленной задачи мы изучили обменную реакцию атомов серы между меркаптобензотиазолом (каптакс) и элементарной серой в сплавах, растворах и смесях с каучуком в температурных условиях вулканизации.

Опыты

1. Изучение обмена в смесях сера-меркаптобензотиазол. Смеси порошкообразной радиоактивной серы и химически чистого меркаптобензотиазола подвергались сплавлению при температурах 145, 150 и 154° (колебания температуры не превышали $\pm 1^\circ$), а также тепловой обработке при температуре 100° в течение различных промежутков времени. После нагревания смеси быстро охлаждались до комнатной температуры и из полученного сплава каптакс выделялся путем обработки разбавленным 1% водным раствором едкого натра на холоду с последующим разложением натриевой соли меркаптобензотиазола соляной кислотой. Выделенный таким путем каптакс имел т. пл. 178—179°. Результаты измерений активности каптакса приведены в табл. 1. Остающаяся на фильтре сера оказывалась несколько окрашенной, и мы ее в дальнейшем не очищали; не измерялась и ее активность. Отдельно были поставлены опыты обратного обмена каптакса, меченного радиоактивной серой, с неактивной элементарной серой.

Таблица 1

Обменная реакция между каптаксом и радиоактивной серой в их смесях и сплавах*

№ опытов	Продолжит., мин.	Т-ра в °	Обмен, %	№ опытов	Продолжит., мин.	Т-ра в °	Обмен, %
1	30	100	0	10	3	150	31
2	60	100	1	11	10	150	44
3	180	100	1	12	30	150	52
4	5	145	28	13	60	150	58
5	10	145	31	14	3	154	31
6	15	145	44	15	5	154	46
7	30	145	44	16	67	154	74
8	60	145	48	17	180	154	88
9	240	145	76				

* Аналогичные результаты были получены при исследовании обратного обмена между каптаксом, меченным радиоактивной серой, и обычной элементарной серой.

2. Изучение обмена серы с меркаптобензотиазолом. Исследования проводились с натуральным каучуком (светлый — креп), предварительно обессмоленным длительным экстрагированием смолистых соединений ацетоном. После введения в очищенный каучук радиоактивной серы и каптакса резиновые смеси подвергались вулканизации в электропрессе при температурах 145 и 150° и гидравлическом давлении 120 атм. в течение различных промежутков времени от 15 до 180 мин., т. е. в условиях, обеспечивающих глубокую вулканизацию. Полученные вулканизованные пленки толщиной 0,1—0,2 мм подвергались измельчению и длительному экстрагированию ацетоном с целью выделения из вулканизата свободных серы и каптакса. Последующее отделение каптакса от серы проводилось по методике, описанной выше. В табл. 2 приведены результаты измерений активности каптакса, отделенного от серы.

Определение активности каптакса, выделенного из сплавов, растворов и вулканизованных резин и исходной серы, проводилось с помощью торцовых счетных трубок. Фон счетчика составлял 13—15 счетов

в минуту. Активность исходной элементарной серы составляла 700—1000 счетов в минуту. Количество серы и каптакса относились как 2 : 1, т. е. дозировки ускорителя и серы были общепринятыми в практике.

Из приведенных в таблицах опытных данных очевидно, что между меркаптобензотиазолом и серой в сплавах при температурах 145, 150, 154° происходит интенсивный обмен атомами серы. При 100° и ниже (смеси не плавятся) обмен не наблюдается. Атомы серы обмениваются также и в присутствии каучука в условиях его вулканизации*.

Полученные данные однозначно доказывают наличие интенсивного химического взаимодействия между серой и меркаптобензотиазолом как в сплавах, так и в смесях с каучуком в температурных условиях, отвечающих вулканизации. Подобное взаимодействие возможно только при образовании каких-либо промежуточных соединений между элементарной серой и меркаптобензотиазолом (или продуктами их расщепления) в условиях опытов.

Механизм обменной реакции между серой и меркаптобензотиазолом еще не ясен. Для суждения о механизме этой реакции прежде всего должен быть точно локализован обменивающийся атом серы каптакса. Если, как мы предполагаем, обменивается сульфгидральный атом серы, то обменная реакция может происходить различными путями, например, путем промежуточного образования ди- или полисульфидных соединений с последующей перегруппировкой, путем смещения атома водорода от серы к азоту и последующего обмена серы в $S = S$ -связи и т. д. Точно так же могут быть предположены различные механизмы менее вероятного, с нашей точки зрения, обмена серы, входящей в кольцо.

Мы благодарны действительному члену АН УССР А. И. Бродскому за постоянный интерес к этой работе и ряд ценных указаний, а также А. Ф. Рекашевой за помощь в работе.

Таблица 2

Обменная реакция между каптаксом и радиоактивной серой в процессе вулканизации каучука

№ опытов	Продолжит., мин.	Т-ра в °	Обмен, %
1	15	145	3
2	30	145	4
3	60	145	8
4	120	145	13
5	180	145	16
6	15	150	6
7	30	150	13
8	60	150	24

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР и
Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступило
29 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, М., 1947. ² В. Б. Маргаритов, Физико-химия каучука и резины, М., 1941. ³ И. Остромысленский, ЖРФХО, 47, 1892 (1915). ⁴ С. Bedford, L. Sebrell, Ind. Eng. Chem., 15, 720 (1923); W. Scott, C. Bedford, ibid., 13, 20 (1921); ⁵ G. Bruni, E. Romani, India-Rubber Journ., 62, 63, 89 (1921). ⁶ О. А. Зайде, Е. Петров, Журн. резин. пром., 7, 665 (1935); Каучук и резина, 2, 51 (1937).

* Некоторое замедление обмена объясняется уменьшением концентраций реагирующих компонентов, а также происходит в связи с взаимодействием серы с каучуком. Подобное же замедление обменной реакции наблюдалось нами при изучении взаимодействия серы с каптаксом в кумольном растворе при температуре 148° в течение 30—60 мин.