

В.И. Овчаров, А.П. Ранский, О.В. Охтина, Л.А. Соколова, В.В. Киселев

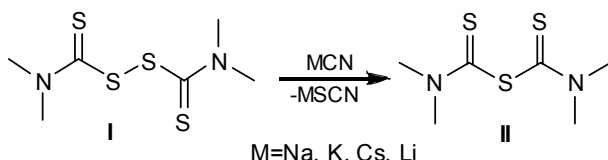
ХИМИЯ ДИТИОКАРБАМАТОВ. СООБЩЕНИЕ III. СИНТЕЗ ДИТИОКАРБАМАТОВ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ В РЕЗИНОВЫХ СМЕСЯХ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
Винницкий национальный технический университет

На основе продуктов переработки непригодных для использования пестицидных препаратов, содержащих тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), синтезированы диметилдитиокарбаматы d-металлов, которые испытаны в качестве ингредиентов резиновых смесей.

В последнее время особую остроту приобрела проблема, связанная с утилизацией пестицидов, которые запрещены к применению, имеют истекший срок хранения или не соответствуют техническим условиям. Между тем, многие пестициды являются веществами «двойного применения», т.е. кроме биологической активности обладают рядом полезных свойств, что делает их утилизацию экономически выгодной.

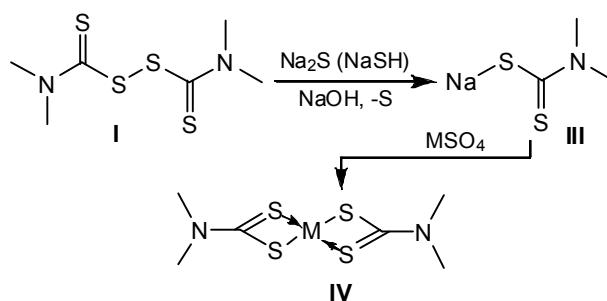
Интересным является подход, когда в качестве реагентов для утилизации используются высокотоксичные вещества, также требующие переработки. Например, предлагается утилизировать ТМТД при помощи отходов пестицидов, содержащих неорганические цианиды [1]:



В этом превращении из ТМТД образуется тетраметилтиураммоносульфид, который широко применяется в качестве вторичного ускорителя вулканизации резиновых смесей на основе каучуков общего назначения [2].

Ранее нами исследованы химические свойства дитиокарбаматов в сульфидно-щелочных растворах [3], реакции комплексообразования тиурамов и дитиокарбаматов с медью (0, II, III) в различных растворителях [4], а также реагентные методы переработки серосодержащих пестицидных препаратов, содержащих ТМТД [5–7]. С целью получения образцов для испытаний в резиновых смесях технические реагенты (I) (содержание основного вещества не превышало 80%) переводились по модифицированной методике, представленной в [6], в натриевую соль диметилдитиокарбаматовой кислоты, а далее полученные реагенты (III) без очистки использовались для получения

соединений (IV):



Для уменьшения затрат при получении дитиокарбаматов металлов использованы сульфидно-щелочные растворы заводов нефтепереработки, что позволяет одновременно утилизировать и их. Преимуществом такого подхода является наличие в реакционной смеси гидросульфида натрия, что активизирует процесс восстановления за счет образования в реакционной массе избыточного количества сероводорода, это в свою очередь позволяет снизить температуру процесса.

Экспериментальная часть

Диметилдитиокарбаматы Zn (IVa) и Cu (IVб). Смесь 30 г технического ТМТД (0,1 моль действующего вещества) и 60 мл 5%-ного раствора NaOH перемешивают при температуре 40–45°C в течение 30–40 мин. К полученной суспензии в течение 15 мин добавляют 30–35 мл отработанного сульфидно-щелочного раствора (Na₂S – 10–12%, NaSH – 8–10%). Смесь перемешивают 10–15 мин при температуре 40–45°C, осадок отфильтровывают, фильтрат охлаждают до 20–25°C, доводят его pH до 7–8 и добавляют к нему 0,12 моль ZnSO₄·7H₂O или CuSO₄·5H₂O в 40–50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают. Выход соединения (IVa) – 57%; элементный анализ (IVб) – 63%.

Исследование влияния дитиокарбаматов ме-

таллов на процесс серной вулканизации и свойства вулканизатов осуществляли в модельных композициях на основе *ски-3* на основе *цис-1,4*-полиизопренового каучука марки *СКИ-3* состава (мас.ч.): каучук — 100,0; сера — 1,0; оксид цинка — 5,0; стеариновая кислота — 2,0. Действие диметилдитиокарбамата цинка и диметилдитиокарбамата меди оценивали в сравнении с традиционными ускорителями тетраметилтиурамдисульфидом марки «тиурам Д» и ди-(2-бензтиазолил)дисульфидом марки «тиазол 2МБС» при эквимолярном их содержании в смеси $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль на 100 мас.ч. каучука. Изготовление и испытание опытных резиновых смесей и их вулканизатов проводили согласно действующих ГОСТ и методик [8,9].

Судя по характеру кинетических кривых процесса серной вулканизации резиновых смесей из *СКИ-3* при 175°C (рис. 1), опытные дитиокарбаматы обладают сильным ускоряющим действием. Кинетика процесса вулканизации *СКИ-3* в присутствии продукта (IVa) характеризуется непродолжительным индукционным периодом, высокой скоростью и относительной степенью сшивания в главном периоде вулканизации, непродолжительным плато вулканизации и последующей реверсией. Процесс вулканизации *СКИ-3* с опытным образцом (IVb) протекает менее активно и глубоко по отношению к резиновым смесям с соединением (IVa), но по эффективности продукт (IVb) превосходит известные ускорители тиурам Д и тиазол 2МБС (рис. 1).

Определены различные кинетические параметры процесса ускоренной серной вулканизации *СКИ-3* при температурах 155°C, 165°C и 175°C. Установлено (рис. 2), что подобно резиновым смесям с тиурамом Д опытные резиновые смеси с продуктами (IVa) и (IVb) в изученном температурном интервале обладают непродолжительным индукционным периодом процесса вулканизации t_i и времени полного расхода ускорителя t_{dis} . Уменьшение значений показателей t_i и t_{dis} опытных резиновых смесей с повышением температуры вулканизации незначительное и свидетельствует о вы-

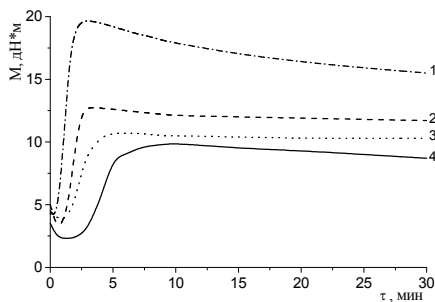


Рис. 1. Кинетические кривые серной вулканизации при температуре 175°C модельных эластомерных композиций на основе *СКИ-3* с различными ускорителями (содержание $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль): 1 — продукт (IVa); 2 — тиурам Д; 3 — продукт (IVb); 4 — тиазол 2МБС

сокой ускоряющей активности образцов (IVa) и (IVb) и при более низких температурах ведения процесса. Это подтверждают и результаты определения показателей относительной степени сшивания ΔM и скорости вулканизации V_C по данным реометрии (рис. 3). Среди изученных ускорителей серной вулканизации соединение (IVa) обеспечивает максимальные значения показателей сшивания ΔM и V_C эластомерным композициям из *СКИ-3*; соединение (IVb) — превосходит тиазол 2МБС, но уступает тиураму Д.

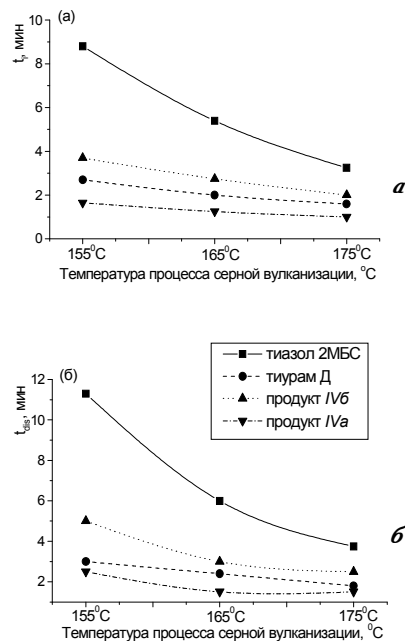


Рис. 2. Температурная зависимость длительности индукционного периода процесса вулканизации (а) и времени полного использования ускорителя (б) ненаполненных модельных композиций *СКИ-3* в присутствии различных ускорителей (содержание $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль)

По значениям условных констант процесса вулканизации в изученном температурном диапазоне были рассчитаны величины эффективных энергий серной вулканизации модельных композиций из *СКИ-3* в индукционном (E_1) и главном (E_2) периодах вулканизации [9]:

	тиазол 2МБС	тиурам Д	IVa	IVb
E_1 , кДж/моль	75,70	42,36	44,60	49,10
E_2 , кДж/моль	123,10	115,65	72,50	65,00

Приведенные значения показателей E свидетельствуют о том, что в отличие от тиазольного и тиурамного ускорителей исследуемые дитиокарбаматы обеспечивают эффективное ведение процесса серной вулканизации *СКИ-3* при температурах ниже 155°C.

Вулканизаты из *СКИ-3* с опытными ускорителями по комплексу физико-механических свойств в оптимуме вулканизации при 155°C в целом не уступали резинам с известными ускорителями (рис. 4).

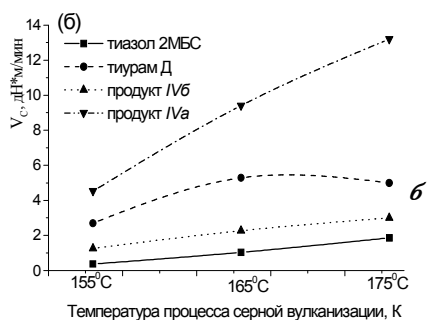
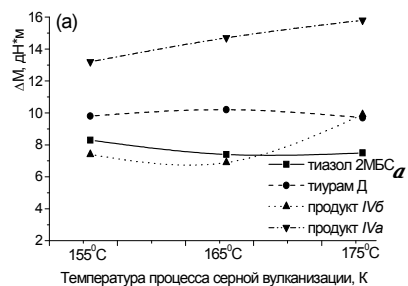


Рис. 3. Температурная зависимость относительной степени сшивания (а) и скорости вулканизации (б) незаполненных модельных композиций СКИ-3 в присутствии различных ускорителей (содержание $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль)

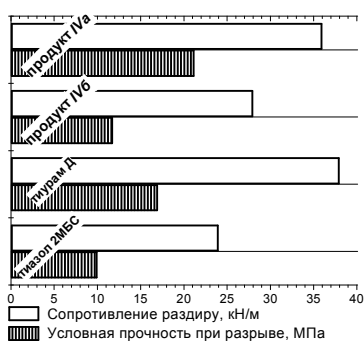


Рис. 4. Зависимость величин условной прочности при разрыве и сопротивления раздиру модельных резин на основе СКИ-3 от типа ускорителя (содержание $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль)

Таким образом, технические продукты (IVа) и (IVб), полученные в результате обеззараживания непригодных к использованию пестицидных и фунгицидных препаратов, являются высокоактивными индивидуальными ускорителями серной вулканизации диеновых каучуков, которые способны обеспечить эффективное ведение процесса вулканизации в широком температурном диапазоне, включая низкотемпературное. Данные технические продукты вторичной переработки возможно ис-

пользовать в качестве перспективных материалов для использования в отраслях шинной промышленности и РТИ. Лучший опытный образец (IVа) может быть рекомендован для создания активированных серных вулканизирующих систем резиновых смесей на основе диеновых каучуков для производства резино-технических изделий по энерго-сберегающим режимам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка методов утилизации высокотоксичных серу- и цианосодержащих соединений / Антошин А.Э., Лермонтов С.А., Рейхов Ю.Н., Тугушов В.И., Тугушов К.В. // Химич. и биол. безопасность. — 2006. — № 6. — С.10-15.
2. Справочник резищика. Материалы резинового производства / П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов, П.Н. Орловский. — М.: Химия, 1971. — 608 с.
3. Ранский А.П., Тхор И.И., Петрук В.Г. Химия тиоамидов. Сообщение I. Влияние растворителя на комплексообразование меди (0, II, III) с тиурамами и дитиокарбаматами // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 5. — С.46-51.
4. Химия тиоамидов. Сообщение II. Десульфурование тиурамдисульфидов действием нуклеофильных реагентов / А.П. Ранский, В.Г. Петрук, И.И. Тхор, О.В. Охтина // Вопр. химии и хим. технологии. — 2005. — № 6. — С.74-77.
5. Пат. 20133А Украина, МПК⁶ В 09 В3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин // М.П. Сухий, А.П. Ранський, В.І. Овчаров, А.В. Шаповалова, І.В. Рябченко, О.М. Орех. — № 95083672; Заявл. 04.08.95; Опубл. 25.12.97. Бюл. № 6. — 5 с.
6. Пат. 34805А Украина, МПК⁶ В 09 В3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин // А.П. Ранський, О.Г. Панасюк, Л.Н. Шейбітченко, О.В. Побірченко, С.Р. Бойко, М.П. Сухий. — № 990738882; Заявл. 08.07.99; Опубл. 15.03.01. Бюл. № 2. — 6 с.
7. Пат. 76472 Украина, МПК⁶ В 09 В3/00. Спосіб переробки багатоконпонентних пестицидних препаратів // А.П. Ранський, О.Г. Панасюк, М.В. Бурмістр, В.В. Лук'яненко, Л.Н. Шейбітченко, О.В. Сандомирський. — № 2004010038; Заявл. 08.01.04; Опубл. 15.08.06. Бюл. № 8. — 5 с.
8. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. — Казань, 2002. — 604 с.
9. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. Научное издание / Овчаров В.И., Бурмистр М.В., Смирнов А.Г. и др. — М: Изд. дом „САНТ-ТМ”, 2001. — 400 с.

Поступила в редакцию 1.01.2011