

О.В. Охтіна, В.І. Овчаров, В.В. Кисельов, П.В. Задорожній

## S-АМІДОАЛКІЛЬОВАНІ ТІОЛИ В ЯКОСТІ ПРИСКОРЮВАЧІВ СІРЧАНОЇ ВУЛКАНІЗАЦІЇ ДІЄНОВИХ КАУЧУКІВ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

На основі легкодоступних продуктів S-амідоалкілювання ароматичних і гетероциклічних тіолів N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)амідами карбонових кислот одержані та досліджені нові перспективні прискорювачі сірчаної вулканізації дієнових каучуків.

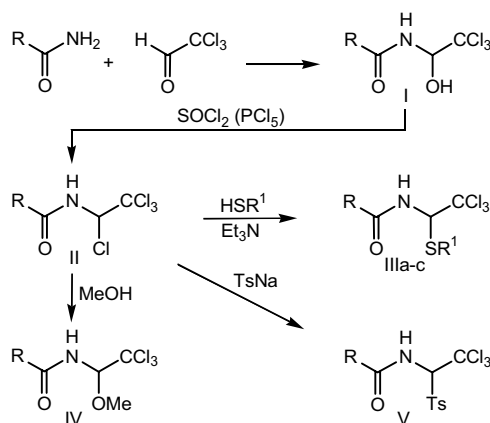
Вдосконалення технологій гумового виробництва, які б відповідали світовому рівню, потребує розширення асортименту вулканізаційно-активних речовин, особливо прискорювачів вулканізації, з огляду на їх визначальний вплив на кінетичні характеристики сірчаної вулканізації.

Тому, сьогодні вельми важливою і актуальною задачею є цілеспрямований синтез сульфуровмісних органічних сполук, які мають певний заданий комплекс властивостей, для їх використання в якості інгредієнтів гумових сумішей. Як вже зазначалося раніше перспективним підходом для одержання нових прискорювачів вулканізації є використання реакцій S- $\alpha$ -амідоалкілювання сульфуровмісних сполук ациклічної і гетероциклічної природи, які легкодоступні і вже використовуються в промисловості [1]. Крім легкодоступності вихідних реагентів та використання типового обладнання для здійснення хімічних перетворень до переваг такого підходу слід віднести, як високі виходи кінцевих продуктів, так і можливість створення цілої низки реагентів з різною комбінацією певного амідного фрагменту та сульфуровмісного залишку, що дає змогу дослідити залежність „структура-активність” і передбачити будову сполук з найбільшою ефективністю.

Нами було розширене коло амідоалкілюючих реагентів (таблиця), які були введені в такі перетворення, зокрема був використаний N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)амід мурашиної кислоти (схема).

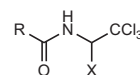
ІЧ-спектри синтезованих сполук записані на приладі Spectrum BX II в таблетках KBr, а спектри ЯМР<sup>1</sup>H – на спектрометрі Varian VXR-300, стандарт – ТМС.

Необхідні для подальших синтезів N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)аміди мурашиної, бензойної та п-толуїлової кислот (II) одержували при дії пентахлориду фосфору або хлористого тіонілу на відповідні «хлоральаміди» (I) відомими способами, які узагальнені в монографії [2].



Схема

## N-(1-X-2,2,2-трихлоретил)аміди карбонових кислот



№	R	X	Вихід, %	T <sub>пл.</sub> , °C
I	H	OH	~100	115–116
IIIa	H		75	172
IIIb	H		64	82–83
IIIc	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl-4	62	134–136
IV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	92	106–108
V	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -4	75	148–150

N-[1-X-2,2,2-трихлоретил]формаміди (IIIa-c). До розчину 10 ммоль N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)формаміду (II) в 50 мл безводного діоксану додавали 10 ммоль відповідного меркаптопохідного. Потім до суміші при перемішуванні і температурі 15–20°C додавали 10,5 ммоль триетиламіну в 10 мл діоксану. Суміш перемішували 3-4 год при 20–25°C і залишали на 12 год при 20–25°C. Осад гідрохлориду триетиламіну від-

фільтрували, розчинник вилучали у вакуумі, залишок ретельно промивали водою, висушували і без подальшого очищення використовували для подальших досліджень. Аналітичні зразки перекристалізували з етанолу або ацетонітрилу. ІЧ-спектр сполуки (IIIa),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , (KBr): 1682 (C=O), 3336 (NH).

N-(1-метокси-2,2,2-трихлоретил)бензамід (IV). 25 ммоль N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)бензаміду розчиняли в 20 мл безводного метанолу. Суміш залишали на добу при 20–25°C, розчинник вилучали в вакуумі і одержували сполуку (IV) цілком придатну для подальших досліджень. За даними роботи [3]  $t_{\text{пл}}=107\text{--}108^\circ\text{C}$  після перекристалізації з водного етанолу.

4-метил-N-{1-[(4-метилфеніл)сульфоніл]-2,2,2-трихлоретил}бензамід (V). Сполуку (V) синтезували з 4-метил-N-(1,2,2,2-трихлоретил)бензаміду та тозилату натрію за методикою, що наведена в [4]. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H сполуки (V) 2,38с (3H, CH<sub>3</sub>), 2,42с (3H, CH<sub>3</sub>), 6,10д (1H, J 10,0 Гц, SO<sub>2</sub>CHN), 7,38-7,87м (8H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 10,84д (1H, J 10,0 Гц, NH) [DMCO-d<sub>6</sub>].

Дослідження впливу нових органічних речовин на процес сірчаної вулканізації та властивості гум здійснено в модельних композиціях на основі цис-1,4-поліізопрену марки СКІ-3 складу (мас.ч.): каучук – 100,0; сірка – 1,0; оксид цинку – 5,0; стеаринова кислота – 2,0. Прискорювальна дія сполук I, IIIa-с, IV, V, вивчена в порівнянні з традиційними прискорювачами сірчаної вулканізації: системою ди-(2-бензтіазол)-дисульфід (марка Accelerator MBTS (альтакс)) та N,N'-дифенілгуанідину (марка ДФГ), N-циклогексил-2-бензтіазолілсульфенамідом (марка Сульфенамід Ц), ди-(2-бензтіазол)-дисульфідом (марка Accelerator MBTS (альтакс)), N,N'-дифенілгуанідином (марка ДФГ) [5]; вміст відомих прискорювачів та нових сполук для дослідження в еластомерних композиціях складав  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль на 100 мас. ч. каучука.

Виготовлення та випробування дослідних гумових сумішей та їх вулканізація здійснено згідно з діючими ГОСТами та методик [6,7].

Аналіз кінетичних кривих (рис. 1) за температури 155°C дав змогу оцінити характер впливу сполук, що досліджуються, на перебіг сірчаної вулканізації гумових сумішей на основі СКІ-3. Так, наявність в структурі прискорювача таких фрагментів, як гідрокси-, метокси- та бензоксазольного – сполуки I, IV, IIIb (таблиця) досить негативно позначається на його дії в якості прискорювача сірчаної вулканізації. Ці сполуки практично не виявили прискорювальної дії на процеси вулканізації, тому в подальшому не розглядалися.

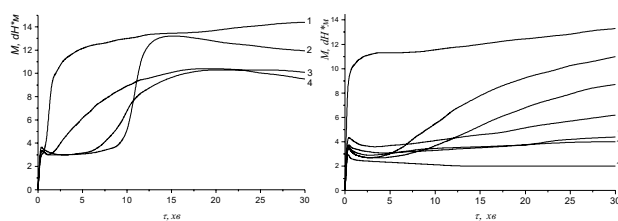


Рис. 1. Кінетичні криві процесу сірчаної вулканізації модельних еластомерних композицій на основі ізопренового каучуку марки СКІ-3 за температури 155°C з різними прискорювачами при їх еквімолярному вмісті  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль: 1 – ди-(2-бензтіазол)-дисульфід (марка Accelerator MBTS (альтакс))+N, N'-дифенілгуанідин; 2 – N-циклогексил-2-бензтіазолілсульфенамід (марка Сульфенамід Ц); 3 – ди-(2-бензтіазол)-дисульфід (марка Accelerator MBTS (альтакс)); 4 – дифенілгуанідин (марка ДФГ); 5 – продукт V; 6 – продукт IIIa (вміст  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль); 7 – продукт IIIa; 8 – продукт IIIc; 9 – продукт IIIb; 10 – продукт I; 11 – продукт IV

Всі інші дослідні сполуки IIIa, IIIc та V (при їх еквімолярному вмісті  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль) проявляють певний вплив на процес сірчаної вулканізації модельних композицій на основі СКІ-3. Дослідний прискорювач з тіазольним фрагментом у структурі – сполука IIIa надає еластомерним композиціям досить високий ступінь зшивання і достатню швидкість вулканізації в основному періоді на рівні відомих прискорювачів марок та ДФГ та Accelerator MBTS (альтакс). Відносно відомих прискорювачів дослідний продукт збільшує тривалість індукційного періоду тим самим зменшують загрозу підвулканізації на стадії перероблення гумової суміші. З підвищенням вмісту сполуки IIIa в два рази до  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль на 100,0 мас.ч. каучуку його прискорююча активність зростає: має місце скорочення індукційного періоду, підвищення швидкості вулканізації та максимального моменту крутіння в 1,5–2,0 рази при збереженні характеру кінетичної кривої. Заміна в структурі дослідних прискорювачів тіазольного фрагменту біля атома сульфуру на п-хлорфенільний, а формамідного фрагменту на бензамідний (сполука IIIc) значно знижує його дію як прискорювача сірчаної вулканізації. Процес вулканізації еластомерних композицій з продуктом IIIc характеризується тривалим індукційним періодом, незначною швидкістю в головному періоді та низьким ступенем зшивання. Тому, як самостійний прискорювач IIIc не рекомендовано використовувати, а тільки в комбінаціях з високоактивними прискорювачами.

Особливу увагу необхідно приділити сполуці, в якій наявний тозильний фрагмент, а формамідний залишок замінений на п-толуамідний – сполука V. При використанні сполуки V відбувається скорочення часу досягнення оптимуму

вулканізації, що супроводжується загальним підвищенням швидкості вулканізації, при забезпеченні високого ступеня зшивання на рівні цих характеристик у стандартній системі прискорювачів ди-(2-бензтіазол)-дисульфиду з N,N'-дифенілгуанідином. Ефективність дії сполук дослідного ряду підтверджується результатами кінетичних розрахунків.

Результати фізико-механічних випробувань гум з дослідними прискорювачами в оптимальній вулканізації показують їх досить високий і стабільний вплив на формування структури вулканізацій. Залежність умовного напруження при 300% подовженні ( $f_{300}$ , МПа), умовної міцності при розтязі ( $f_r$ , МПа) та опору роздиранню ( $B$ , кН/м) модельних композицій на основі СКІ-3 від типу прискорювача (рис. 2) свідчить, що сполуки IIIa та V забезпечують рівень пружно-міцнісних властивостей гум на рівні традиційних прискорювачів, окрім сполуки IIIc – 4-метил-N-(4-хлорфенілтіо)-2,2,2-трихлоретил}бензаміду, яка не здатна як самостійний прискорювач сформувати відповідний рівень міцності гум. Сполука V – 4-метил-N-{1-[(4-метилфеніл)сульфоніл]-2,2,2-трихлоретил}бензамід за впливом на рівень властивостей вулканізацій вигідно відрізняється від інших дослідних сполук тому, що її дія переважає за показниками умовного напруження при 300% подовження та умовної міцності при розтязі традиційні прискорювачі марок альтакс, ДФГ, сульфенамід II і знаходиться на рівні показників гум з системою альтаксу та ДФГ. Підвищення вмісту сполуки IIIa – [2,2,2-трихлор-1(дигідро-1,3-тіазол-2-ілтіо)етил]формаміду до  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль на 100,0 мас.ч. каучуку призводить до більш ніж двохразового зростання рівня пружно-міцнісних характеристик вулканізацій СКІ-3.

На основі аналізу кінетичних кривих процесу перебігу сірчаної вулканізації, їх розрахункових даних, результатів фізико-механічних випробувань можливо встановити залежність „структура-властивості” для поведінки дослідних S-амідоалкільованих сполук в якості прискорювачів в еластомерних композиціях на основі СКІ-3 при їх еквімолярному вмісті (рис. 1,

2). Так, сила прискорення процесів сірчаної вулканізації гумових сумішей СКІ-3 та їх ступінь формування вулканізаційної структури в залежності від фрагменту (X) (таблиця) прискорювача зменшується в ряду: 4-метилфенілсульфоніл > 1,3-тіазол-2-ілтіо > 4-хлорфенілтіо > 1,3-бензоксазол-2-ілтіо > гідрокси група > метокси група (сполуки з трьома останніми фрагментами ефектом прискорювача не володіли).

З дослідних прискорювачів сполуку IIIc – 4-метил-N-(4-хлорфенілтіо)-2,2,2-трихлоретил}бензамід, слід характеризувати як малоактивний прискорювач. В подальшому використанні сполуки IIIc можливе з деякими корегуваннями рецептур гумових сумішей, а саме, пропонується використовувати дослідний прискорювач у комбінації з більш активними, що буде мати позитивний вплив на швидкість вулканізації та фізико-механічні показники вулканізацій. Сполуку IIIa – [2,2,2-трихлор-1(дигідро-1,3-тіазол-2-ілтіо)етил]формамід можливо віднести до прискорювачів середньої активності, що забезпечує процесу вулканізації значний індукційний період (більший, ніж за наявності відомого прискорювача ДФГ). Підвищення концентрації сполуки IIIa вдвічі супроводжується позитивними змінами кінетичних та фізико-механічних параметрів. Сполуку V – 4-метил-N-{1-[(4-метилфеніл)сульфоніл]-2,2,2-трихлоретил}бензамід слід віднести до ультраприскорювачів, що, вірогідно, дозволить вести також низькотемпературну сірчану вулканізацію полідієнів.

Таким чином, сполука IIIa може бути рекомендована для впровадження на підприємства з виробництва шин, а сполука V – на підприємства з виробництва гумово-технічних виробів. Ці дослідні прискорювачі пройшли позитивну апробацію у рецептурах промислового типу для протекторів шин. Важливо відзначити ще й стабілізаційний ефект на протекторні вулканізати від використання сполуки 4-метил-N-{1-[(4-метилфеніл)сульфоніл]-2,2,2-трихлоретил}бензаміду, що потребує подальших досліджень цієї низки продуктів аналогічної будови на предмет підвищення опору гум тепловому старінню.

Цілком очевидно, що хімічна модифікація

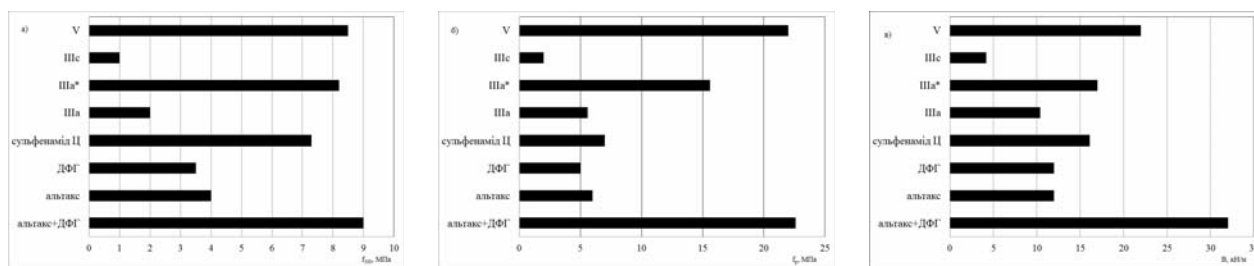


Рис. 2. Залежність а – умовного напруження при 300% подовженні ( $f_{300}$ , МПа), б – умовної міцності при розтязі ( $f_r$ , МПа), в) опору роздиранню ( $B$ , кН/м) модельних композицій на основі СКІ-3 від типу прискорювача (вміст  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль), де \* – сполука IIIa при вмісті  $5,0 \cdot 10^{-3}$  моль

прискорювачів сірчаної вулканізації для досягнення їх внутрішньомолекулярного синергізму, як одного з напрямів науково-практичних досліджень, дозволяє розробити сполуки поліфункціональної дії в гумових сумішах та гумах, що будуть позбавлені недоліків їх традиційних аналогів для виробництва шин та гумотехнічних виробів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Синтез, властивості та застосування продуктів S-амідоалкілювання в якості прискорювачів сірчаної вулканізації дієвих каучуків / Черноус С.Ю., Задорожній П.В., Овчаров В.І., Охтіна О.В., Кисельов В.В., Саганенко С.А. // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 2. – С.64-67.

2. Драч Б.С., Броварец В.С., Смолий О.Б. Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов. – К.: Наук. думка, 1992. – 175 с.

3. Folgeprodukte halogenierter Aldehyde. XVII. Reaktionen des N-(1,2,2,2-Tetrachlorethyl)trichloracetaldimins mit Alkoholen und Mercaptanen / Zinnerl H., Boedel W., Kynzel H., Leskel H., Schnell M. // *Journ. Prakt. Chem.* – 1981. – Vol.323. – № 6. – P.972-978.

4. Червоний В.А., Харченко А.В., Драч Б.С. Циклоконденсация N-(1-арилсульфонил-2,2-дихлорэтил)амидов карбоновых кислот с аминами и гидросульфидом натрия // *Укр. хим. журн.* – 1991. – Т.57. – № 4. – С.415-418.

5. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. – Л.: Химия, 1978. – 240 с.

6. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань, 2002. – 604 с.

7. 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.

Надійшла до редакції 19.06.2013