

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ  
ДИФЕНИЛГУАНИДИНА**

**II. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА  
И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЕГО С СЕРОЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

***Б. А. Догадкин, Н. Н. Павлов***

Дифенилгуанидин (ДФГ) является распространенным ускорителем процесса серной вулканизации и сообщает резиновым изделиям ряд ценных технологических свойств, особенно в условиях динамических нагрузок. Известно [1], что ДФГ, будучи нагрет до 180°, в среде инертного газа подвергается разложению с образованием газообразного аммиака, анилина ( $C_6H_5NH_2$ ), тетрафенилмеламина ( $C_{27}H_{22}N_6$ ) и «трифенилдикарбамида» ( $C_{20}H_{16}N_4$ ).

Нами изучено изменение ДФГ при температуре вулканизации, исследованы кинетика образования аммиака в процессе разложения ускорителя, влияние на кинетику дипольных моментов растворителей и их химической природы, а также исследовано взаимодействие ускорителя с серой при 140°.

**Разложение дифенилгуанидина в расплаве.** Нагревание проводили при различных температурах в инертной среде (аргон) в течение 5—6 час. После окончания реакции получается темная масса, быстро застывающая при охлаждении до комнатной температуры. Обработка этой массы спиртом позволила выделить кристаллический продукт, который после перекристаллизации из ацетона имел т. пл. 216—217°.

Найдено, %: C 74,6; H 5,82; N 18,00  
Тетрафениламин ( $C_{27}H_{22}N_6$ ). Вычислено, %: C 75,4; H 5,12; N 19,55

По литературным данным т. пл. 217° [1, 2].

Последующая обработка полученного спиртового раствора позволила выделить жидкий продукт, перегоняющийся без разложения при 184° при нормальном давлении,  $n_D^{20}$  1,5783, что удовлетворительно совпадает с данными для чистого анилина.

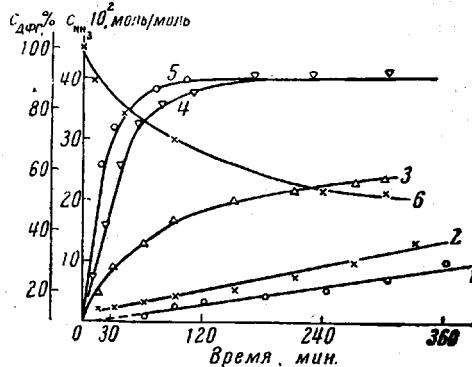
Обработка оставшейся массы концентрированной соляной кислотой позволила выделить в очень небольшом количестве белые кристаллы, трудно растворимые в спирте. При перекристаллизации из спирта выпадают голубоватые кристаллы, вероятно, сольват со спиртом. Полученные кристаллы легко растворяются в этиловом эфире с образованием флюоресцирующего раствора. Указанные наблюдения позволяют предполагать, что это трифенилдикарбамид [1]. Более полного анализа провести не удалось в связи с малым количеством выделенного продукта и его неустойчивостью в чистом виде.

В качестве основного газообразного продукта разложения ДФГ получается аммиак, который был обнаружен качественной реакцией при помощи реагтива Неслера при всех температурах (136, 145, 159, 170 и 180°). Как видно из рис. 1, разложение ДФГ с образованием аммиака становится заметным при 136°, т. е. при температуре вулканизации. При 136 и 145° образование аммиака идет с постоянной скоростью; в тем-

пературном интервале 157—180° процесс описывается уравнением реакций первого порядка. Рассчитанное значение энергии активации процесса образования аммиака для указанных трех температур дает значение  $E = 25,7$  ккал/моль. Экспериментальные данные показывают, что за 300 мин. при 140° распадается примерно 50% взятого ускорителя (рис. 1). Вистинггаузеном [3] при исследовании вулканизации натурального каучука было установлено, что потеря дифенилгидуанидина к 30 мин. вулканизации составила 40%, а к 90 мин. ~ 50%.

Рис. 1. Влияние температуры на кинетику образования аммиака при разложении дифенилгидуанидина:

1 — 136°; 2 — 145°; 3 — 157°; 4 — 170°; 5 — 180°; 6 — расход ДФГ при разложении при 140°



Однако, как указывается в работе [3], на скорость расхода ДФГ существенное влияние оказывает наличие в системе окиси цинка. Так, в присутствии 12% ZnO ускоритель разлагается значительно быстрее, чем в ее отсутствие.

**Разложение дифенилгидуанидина в растворе.** В качестве растворителей были выбраны высококипящие углеводороды с различными дипольными моментами (нафталин — 0, ксиол — 0,62, изопропилбензол — 0,65, глицерин — 2,96). Разложение проводили при 140° в токе аргона в течение 5—6 час. Как видно из рис. 2, характер кинетических кривых образования аммиака при разложении ускорителя в растворе и расплаве аналогичен. Существенного влияния растворителей на скорость образования аммиака в зависимости от дипольного момента в начальной стадии реакции не обнаружено. Последнее может служить косвенным указанием на возможность протекания разложения ускорителя по гомолитическому

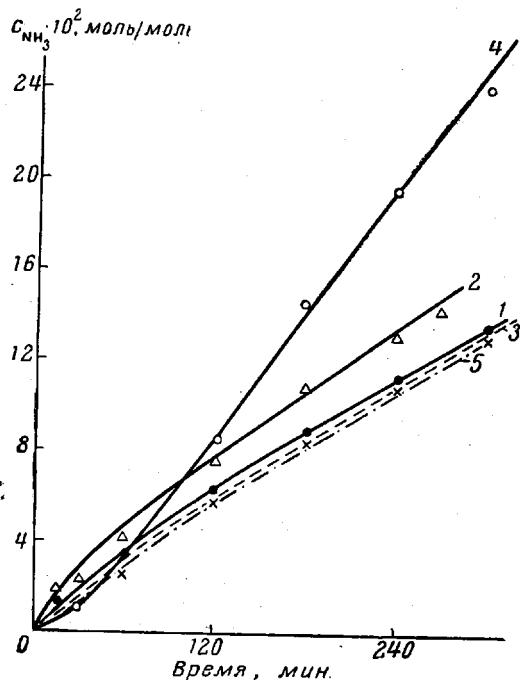


Рис. 2. Влияние растворителей на кинетику образования аммиака при 140°:

1 — о-ксиол; 2 — изопропилбензол; 3 — нафталин; 4 — глицерин; 5 — раствор каучука в о-ксиоле

механизму. Разложение ДФГ в ксиольном растворе каучука, проведенное при 140° в атмосфере инертного газа, позволяет сделать вывод об отсутствии взаимодействия ДФГ и промежуточных продуктов его распада с полимерными молекулами. Количество образующегося в данном случае аммиака достаточно хорошо совпадает с данными, полученными при разложении ускорителя в чистом ксиоле (рис. 2). Определение связанного азота по микрометоду Кельдаля [4] также показало, что ни ускоритель,

ни продукты его распада в данных условиях не взаимодействуют с молекулами каучука. Последний факт находится в хорошем соответствии с имеющимися в литературе данными относительно возможности взаимодействия аминов с непредельными соединениями [5]. Длительное нагревание растворов каучука при 140° совместно с ДФГ, судя по данным о вязкости, не вызывает сколько-нибудь заметных структурных изменений полимера. Некоторое увеличение количества образующегося аммиака при проведении реакции в изопропилбензоле, по-видимому, можно отнести за счет отрыва атома водорода из молекулы растворителя.

**Взаимодействие дифенилгаунидина с серой.** Реакцию проводили в *o*-ксилоле в присутствии элементарной серы. Соотношение ускоритель — сера менялось от 1 : 0,25 до 1 : 4. Реакция сопровождалась образованием смолоподобных нелетучих продуктов и выделением сероводорода, который определяли йодометрически [6]. Как следует из рис. 3, процесс

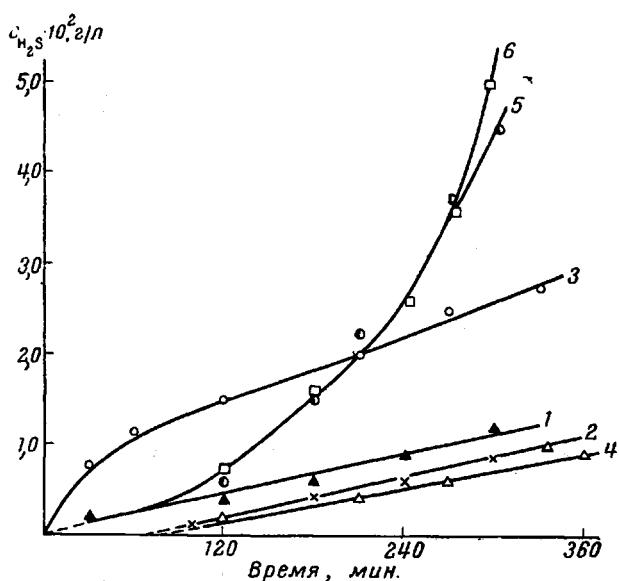


Рис. 3. Влияние соотношения ДФГ : S и присутствия стеариновой кислоты (СК) на кинетику образования  $\text{H}_2\text{S}$  в *o*-ксилоле при 140°:

1—1 : 1; 2—2 : 1; 3—1 : 4; 4—1 : 0,25; 5—1 : 1; 1 моль СК; 6—1 : 1; 3 моль СК

идет с постоянной скоростью только в случае эквимолярного соотношения ускоритель — сера (кривая 1). Уменьшение концентрации вводимой серы до 0,25—0,5 моль на 1 моль ускорителя приводит к появлению индукционного периода (кривые 2 и 4). Повышение концентрации серы до 4 молей на 1 моль ДФГ существенно меняет форму кинетической кривой образования сероводорода (кривая 3). Наличие индукционного периода на кинетических кривых образования сероводорода, по-видимому, можно связать с образованием солеобразных комплексов типа  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$ , поскольку в начальной стадии в системе находится избыток неразложившегося ДФГ. С увеличением концентрации серы или, что то же самое, с уменьшением концентрации ДФГ равновесие реакции образования и распада солеообразного комплекса смещается в сторону выхода больших количеств свободного сероводорода.

При введении стеариновой кислоты в количестве 1 и 3 моль на 1 моль ДФГ заметно увеличивается количество образующегося сероводорода (рис. 3, кривые 5 и 6). Последнее, видимо, связано с изменением рН среды.

Каталитическое влияние стеариновой кислоты на образование сероводорода было также отмечено ранее [7].

Из экспериментальных результатов, полученных через 5 час. после начала реакции, был подсчитан расход серы, пошедшей на образование сероводорода (таблица).

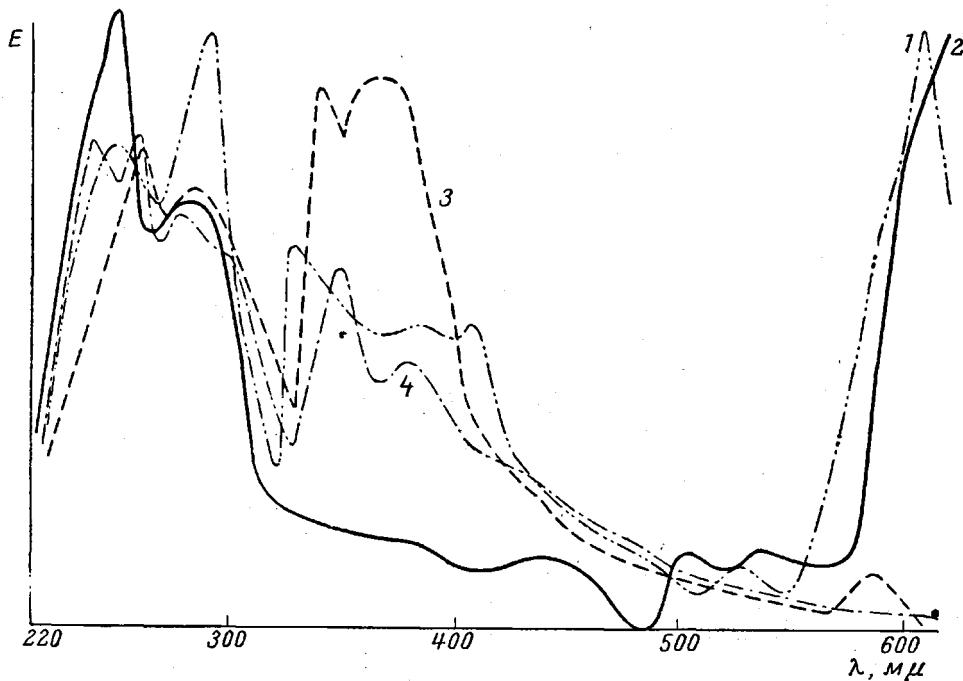


Рис. 4. УФ-спектры поглощения продуктов реакции дифенилгидуанидина с серой при  
Номера кривых соответствуют фракциям, полученным при хроматографировании смеси

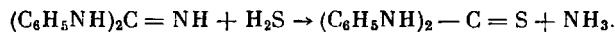
**Доля серы от введенной, пошедшая на образование сероводорода при реакции ДФГ с серой в *o*-ксилоле при 140°**

Молярное соотношение ДФГ : сера	Доля серы в виде H <sub>2</sub> S от исходной	Молярное соотношение ДФГ : сера	Доля серы в виде H <sub>2</sub> S от исходной
1:0,25	0,00295	1:1,0	0,00137
1:0,5	0,00209	1:4,0	0,0007

Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что на образование 1 моля сероводорода расходуются 2 моля ДФГ. Нелетучие продукты реакции разделяли хроматографированием смеси при пропускании ее через колонку, наполненную окисью алюминия. Отдельные фракции выделенных кристаллических и смолоподобных продуктов после соответствующей очистки исследовали спектрально в ИК- и УФ-областях спектра.

Подробное толкование полученных спектров в ИК-области осложняется в связи с отсутствием достаточно надежных данных относительно положения полос поглощения для ароматических аминов и их производных [8]. Кроме того, интерпретация характеристических полос для связи N — H во вторичных ароматических аминах затруднена, поскольку в этой области находятся полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями C = C-связи в цикле. Этим можно объяснить наличие противоречивых данных, касающихся полос поглощения анилидных структур

Рассмотрение спектров поглощения в УФ-области позволяет сделать вывод о наличии в исследуемых соединениях серусодержащих группировок. Характер спектральных кривых в этой области спектра весьма аналогичен спектральным кривым, полученным различными авторами при исследовании низкомолекулярных линейных сульфидов (рис. 4). Наличие довольно четких максимумов поглощения в области 300—380 мк может быть отнесено за счет присутствия в исследуемой смеси линейных полисульфидов, содержащих от двух до пяти атомов серы. Не исключена возможность, что на более ранних стадиях реакции образуются сульфиды с большим количеством атомов серы; однако в связи с их неустойчивостью выделение таких сульфидов оказалось весьма затруднительным. Наличие полосы поглощения в ИК-спектре при 1480—1490 см<sup>-1</sup> и при 590—620 мк в УФ-спектре может быть отнесено за счет группы C = S. Поглощение при 1335—1355 см<sup>-1</sup>, по-видимому, обусловлено присутствием C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>. Наличие поглощения при 1480—1490 см<sup>-1</sup> и 590—620 мк, соответствующего тиокетогруппе, дает основание предполагать, что наряду с процессом разложения ускорителя и образованием полисульфидов протекает процесс взаимодействия серы с молекулой ускорителя, приводящий к образованию производного (тиомочевины). Образование указанного продукта, очевидно, может быть представлено по аналогии с взаимодействием гуанидина и его производных с водой [9]



### Выводы

- Показано, что при температурах вулканизации дифенилгуанидин разлагается с образованием амиака, анилина, тетрафенилмеламина и трифенилдикарбамида.
- Наличие растворителя с различной величиной дипольного момента не оказывает влияния на кинетику образования амиака в начальной стадии реакции.
- Взаимодействие ускорителя с серой сопровождается образованием сероводорода и сложной смеси, содержащей полисульфиды типа R — S<sub>x</sub> — R.
- Наличие каучука в растворе не влияет на характер разложения ускорителя.
- Ускоритель и продукты его распада не взаимодействуют с молекулами каучука при температуре вулканизации.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27 I 1961

### ЛИТЕРАТУРА

- B. Bathke, R. Oppenheim, Ber., 23, 1672, 1890.
- A. W. Hofmann, Ber., 7, 1737, 1874.
- H. Wistinghausen, Kautschuk, 5, 57, 75, 1929.
- Р. Линстед, Дж. Элвуд, М. Волли, Дж. Вилкинсон, Современные методы исследования в органической химии, Изд. ин. лит., Москва, 1959, стр. 163—166.
- W. I. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1932, 2646; 1934, 1981; 1935, 1279.
- H. B. Adams, B. L. Johnson, Industr. and Engng. Chem., 45, 1539, 1953.
- Б. Догадкин, И. Туторский, Докл. АН СССР, 108, 259, 1956.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., Москва, 1957.
- И. Губен, Методы органической химии, т. IV, кн. 1, Госхимиздат, 1949, стр. 512.

VULCANIZATION IN THE PRESENCE OF DIPHENYLGUANIDINE.  
II. THERMAL DEGRADATION OF DIPHENYLGUANIDINE AND ITS REACTION  
WITH SULFUR AT THE VULCANIZATION TEMPERATURE

*B. A. Dogadkin, N. N. Pavlov*

S u m m a r y

Diphenylguanidine decomposes at vulcanization temperatures both in the melt or in solvent medium with the formation of ammonia, aniline, tetraphenylmelamine and triphenyldicarbamide. The presence of a solvent with different dipole moment value does not affect the rate of ammonia formation. The reaction of the accelerator with sulfur is accompanied by the formation of hydrogen sulfide and a complex mixture containing polysulfides of the type R — S<sub>x</sub> — R. Diphenylguanidine does not react with rubber and the presence of rubber in the solution has no affect on the nature of the degradation process of the accelerator.