

УДК 678.01:53+678.7

О РАДИКАЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ РАСПАДА РЯДА
СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — УСКОРИТЕЛЕЙ
ПЛАСТИКАЦИИ КАУЧУКА

А. С. Працкина, Е. Н. Гурьянова, А. Е. Гринберг

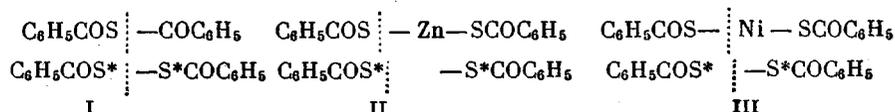
Ранее нами [1] было исследовано ускоряющее действие при пластикации большой группы соединений — производных тиобензойной кислоты общей формулы C_6H_5COSR и найдено, что их эффективность в значительной мере зависит от строения радикала R . Мы полагали, что различие в активности таких соединений, по-видимому, связано с прочностью $C-S$ и $S-S$ -связей в них и способностью распадаться на радикалы по этим связям.

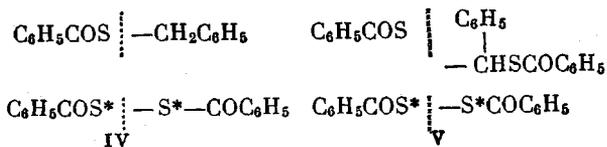
В литературе описаны два возможных механизма действия ускорителей при механической пластикации каучука. Первый заключается в акцептировании радикалов низкомолекулярного соединения полимерными радикалами, возникающими под действием сдвиговых деформаций. Степень рекомбинации полимерных радикалов вследствие этого понижается. Этот механизм имеет место при «холодной» пластикации каучука [2]. Второй сводится к иницированию полимерных радикалов, например, в результате отрыва подвижного водорода радикалами низкомолекулярных соединений, что облегчает присоединение кислорода к полимеру [3, 4]. Таким образом, в обоих случаях в реакции с полимером должны участвовать соединения, легко распадающиеся на свободные радикалы в условиях пластикации.

Задачей настоящего исследования было выяснить, в какой мере пластицирующее действие производных тиобензойной кислоты связано с их склонностью к радикальным реакциям и является ли распад на радикалы необходимым условием проявления ускоряющего действия тиобензоатов и других серусодержащих соединений при пластикации натурального каучука (НК).

В качестве модельной реакции радикального типа была выбрана реакция обмена тиобензоатными группами. Эталонным веществом служил дитиоилдисульфид (ДБДС), меченный радиоактивным изотопом серы. Обмен группами наблюдался ранее среди систем: дисульфиды — полисульфиды, между тиурамом и солями дитиокарбаминовой кислоты, между дисульфидами и эфирами тиосульфокислот [5]. В работе [6] была установлена корреляция между обменоспособностью RS -группами дисульфидов и меркаптанов и прочностью $S-S$ -связей дисульфидов.

Нами обмен тиобензоатными группами изучался в следующих системах:





Здесь I — дибензоилсульфид — ДБДС, II — цинковая соль тиобензойной кислоты — ДБДС, III — никелевая соль тиобензойной кислоты — ДБДС, IV — бензилтиобензоат — ДБДС, V — бис-тиобензоатбензильден — ДБДС.

Меченый ДБДС готовили из соответствующего моносульфида и элементарной серы, содержащей изотоп S^{35} . Эквимольные количества дибензоилсульфида и серы в толуоле нагревали в течение 3 час. при 80° . Образующийся меченый S^{35} ДБДС при охлаждении раствора выпадал в осадок; его отделяли и перекристаллизовывали. Реакцию обмена проводили

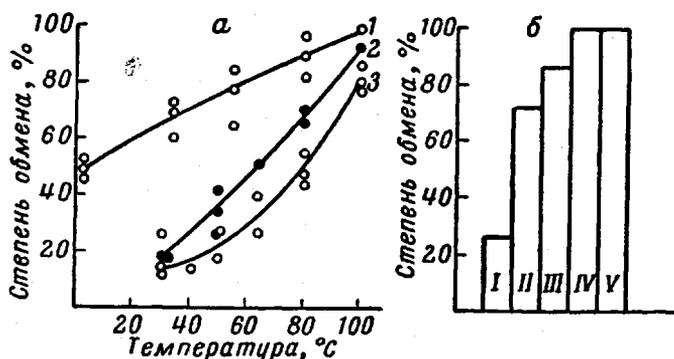


Рис. 1. Обмен $\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}$ -группами: а — тиобензоатов различного строения: 1 — дибензоилсульфид — ДБДС; 2 — цинковая соль тиобензойной кислоты — ДБДС; 3 — никелевая соль тиобензойной кислоты — ДБДС; б — системы дибензоилсульфид — ДБДС в растворителях различной полярности: I — этиловый спирт, II — изопропилбензол, III — толуол, IV — ацетон, V — бензол

в толуоле при эквимольном соотношении компонентов. Концентрация раствора составляла $0,15$ моль/л; время обмена 30 мин. Компоненты разделяли дробной кристаллизацией. Для каждой системы предварительно подбирали соответствующий растворитель. Исследовали температурную зависимость обмена $\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}$ -группами для систем I—III в интервале от 1 до 100° , для систем IV и V — от 80 до 140° . Определяли степень обмена, при этом за 100% обмена брали равновесное значение радиоактивности: для систем I и IV, равно $\frac{2}{3}$, а для остальных — $\frac{1}{2}$ начальной радиоактивности меченого ДБДС. Образцы для определения активности готовили в виде осадков сульфата бензидина. Результаты опытов приведены на рис. 1, а, из которого следует, что ускорители пластикации каучука легко вступают в обменные реакции. В системах IV и V обмен не наблюдается до 140° .

С целью выяснения характера обмена исследуемых соединений (гомолитический или гетеролитический) были поставлены опыты по обмену системы I в различных растворителях: спирте, ацетоне, изопропилбензоле, толуоле и бензоле при 55° . Результаты опытов приведены на рис. 1, б. Как видно, полярные растворители не ускоряют обмена, что свидетельствует в пользу гомолитического характера этих реакций. Замедленная степень обмена в спирте, по сравнению с другими растворителями, объясняется меньшей растворимостью в нем ДБДС.

Для подтверждения того, что обмен между исследуемыми соединениями происходит группами C_6H_5COS , а не атомами серы, были поставлены специальные исследования подвижности атомов серы в этих соединениях путем их обмена с элементарной радиоактивной серой. Оказалось, что ДБДС начинает обмениваться с серой в толуоле (0,3 н.) только при 125° ; в течение 1 часа обмена не наблюдается, за 2 часа обмен протекает на 10%. Дибензюилсульфид реагирует с элементарной серой, давая дисульфид уже при $30-70^\circ$, однако при этом атом серы моносulfида не обменивается. Следовательно, обмен группами C_6H_5COS системы I происходит значительно легче, чем обмен этих соединений с элементарной серой. Различие в поведении исследуемых соединений по отношению к реакции обмена группами и обмена с элементарной серой объясняется, по-видимому, различной прочностью $C-S$ - и $S-S$ -связей в соответствующих молекулах и радикалах. Легкая подвижность C_6H_5COS -радикалов и, следовательно, сравнительно низкое значение энергии связей в молекулах обуславливается, вероятно, энергией стабилизации радикалов C_6H_5COS , подобно тому, как это имеет место для $C-C$ -связей в гексафенилэтаноле или $S-S$ -связей в дифенилдисульфиде [5].

Отсутствие обмена в системах IV и V указывает на значительное упрочение $C-S$ -связей в C_6H_5COSR , где R — жирноароматический радикал. По-видимому, такая же закономерность будет иметь место в случае, когда R будет алифатическим радикалом. Сопоставление данных о подвижности групп C_6H_5COS в исследуемых соединениях с их ускоряющим действием в процессе пластикации указывает на хорошую корреляцию: ускорителями пластикации являются соединения, содержащие подвижные тиобензоатные группы. Однако установление гомолитического характера реакции обмена еще не является прямым доказательством радикального, а не бимолекулярного взаимодействия этих соединений. Наличие радикалов в исследуемых системах было подтверждено нами при помощи дифенилпикрилгидразида (ДФПГ). Реакцию исследуемых соединений с ДФПГ проводили в бензоле при $20-22^\circ$. Концентрация раствора ДФПГ составляла 10^{-4} моль/л, концентрация добавленных соединений — 10^{-2} моль/л, а в случае солей, трудно растворимых в растворителе, — 10^{-3} и 10^{-4} моль/л. На спектрофотометре СФ-4 определялась разность (ΔD) изменений оптической плотности D' раствора ДФПГ, содержащего исследуемое соединение, и оптической плотности D раствора ДФПГ в максимуме поглощения ($\lambda = 520$ мμ). Приготовление раствора и заполнение кювет проводили в атмосфере сухого азота. Полученные результаты для производных тиобензойной кислоты представлены на рис. 2, а и б, для моносulfидов различного строения — на рис. 2, в, для дисульфидов — на рис. 2, г, для цинковых солей ряда кислот — на рис. 2, д. Как видно из рис. 2, а и б, активность производных тиобензойной кислоты C_6H_5COSR по отношению к ДФПГ в значительной мере зависит от состава и строения R. Некоторые из них очень быстро обесцвечивают раствор ДФПГ, другие практически не изменяют окраски в течение длительного времени. Поскольку исследуемые тиобензоаты содержат аналогичные химические группы, можно полагать, что реакция их с ДФПГ имеет радикальный характер, а не обусловлена каким-либо другим химическим взаимодействием. Поэтому изменение ΔD во времени может косвенно характеризовать скорость генерирования радикалов, образующихся при распаде исследуемых соединений.

Параллельно с изучением реакции исследуемых соединений с ДФПГ определяли их пластицирующую активность. НК пластицировали на вальцах (навеска каучука 50 г, концентрация добавок 10^{-2} моль/ на 1000 г каучука, температура $80-90^\circ$, время пластикации 7 мин.). Определяли пластичность полученных пластикаторов по Муни при 100° в течение 10 мин. Результаты испытаний приведены в таблице, где указаны названия и значения вязкости по Муни. Из сопоставления данных об

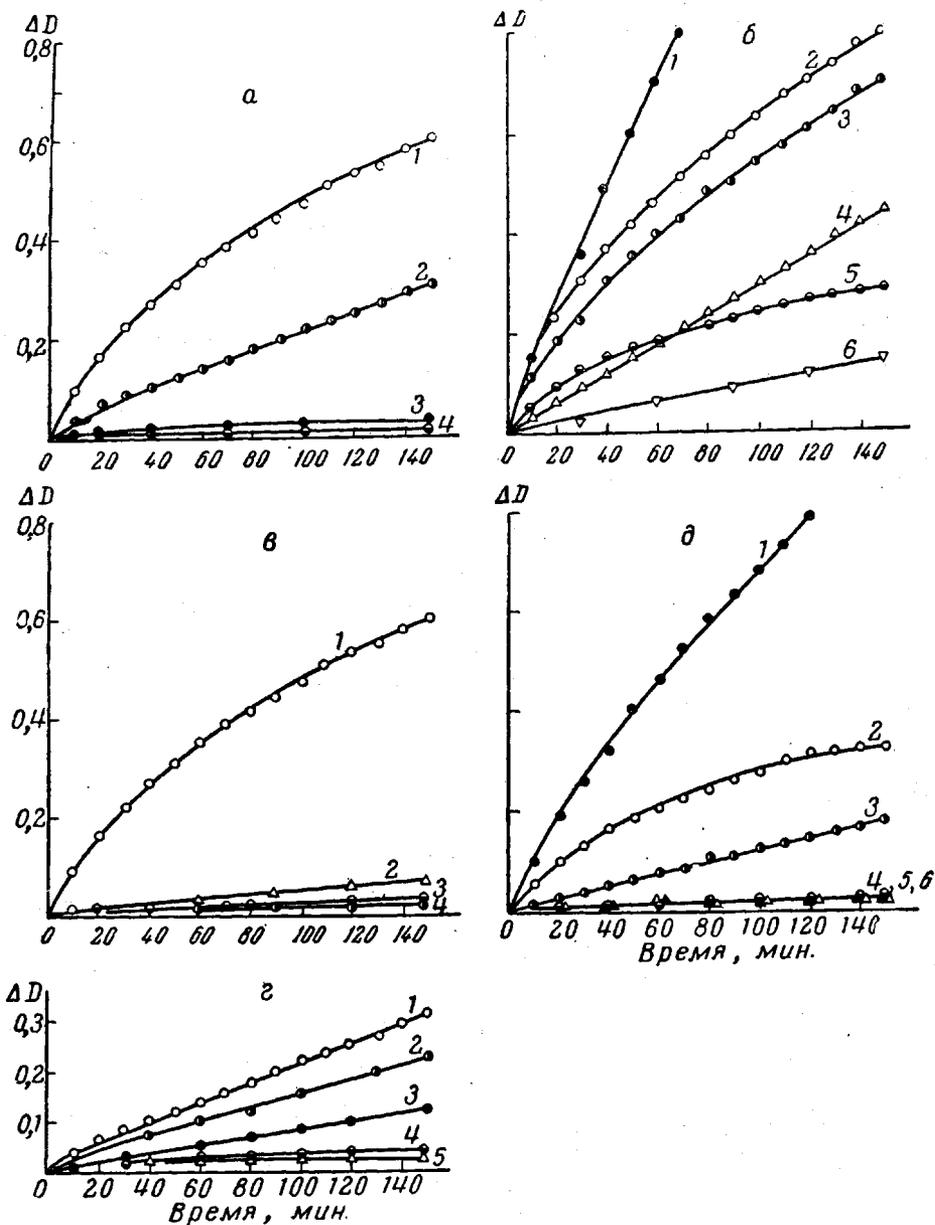


Рис. 2. Взаимодействие ДФПГ: а — с производными тиобензойной кислоты: 1 — дибензоилсульфид; 2 — ДВДС; 3 — бензилтиобензоат; 4 — бис-тиобензоатбензилден; б — с солями тиобензойной кислоты: 1 — цинковой; 2 — никелевой; 3 — кадмиевой; 4 — свинцовой; 5 — аммонийной; 6 — натривой (концентрация солей 10^{-2} моль/л); в — с моносulfидами: 1 — дибензоилсульфид; 2 — тетранитрофенилсульфид; 3 — дифенилсульфид; 4 — дибензилсульфид; г — с дисulfидами: 1 — ДВДС; 2 — *o,o'*-дибензоамидодифенилдисульфид; 3 — дибензотиазолилдисульфид; 4 — дифенилдисульфид; 5 — дибензилдисульфид; д — с цинковыми солями: 1 — тиобензоат цинка; 2 — *o,o'*-бензамидофенилмеркаптит цинка; 3 — пентахлорфенилмеркаптит цинка; 4 — бензилмеркаптит цинка; 5 — бутилмеркаптит цинка; 6 — бензоат цинка (концентрация солей 10^{-2} моль/л)

ускоряющем действии при пластикации (№ 1—10), обменоспособности группами C_6H_5COS и взаимодействии с ДФПГ можно сделать вывод о том, что необходимым условием проявления пластицирующей активности тиобензоатов является их распад на радикалы. Чем легче соединения распадается на радикалы, тем быстрее идет обмен по соответствующим связям и тем активнее оно как ускоритель пластикации. Тиобензоаты, не взаимодействующие с ДФПГ, не обмениваются группами C_6H_5COS и не способны ускорять пластикацию каучука (№ 9—10).

Активность органических моносульфидов RSR по отношению к ДФПГ (рис. 2, в) и их пластицирующее действие (№ 11—13) зависят от строения радикалов R. Из числа испытанных сульфидов дибензоилсульфид оказался наиболее активным. Что касается дисульфидов (рис. 2, г), то при низких температурах они не проявляют достаточной активности по отношению к ДФПГ. Однако активность некоторых из них резко возрастает с повышением температуры. Наиболее активным является ДБДС, в то время как дибензилдисульфид не проявляет активности даже при повышенных температурах. Полученные данные согласуются с результатами пластицирующего действия этих дисульфидов при 100—140°. Поскольку цинковая соль тиобензойной кислоты оказалась наиболее активным пластицирующим агентом из числа испытанных солей тиобензойной кислоты, было проведено более подробное исследование влияния строения ряда меркаптидов цинка на их способность к радикальному распаду. Результаты, представленные на рис. 2, д, свидетельствуют о резком различии в поведении меркаптидов цинка $RSZnSR$ по отношению к ДФПГ в зависимости от строения R. Аналогично тому, как это наблюдается в случае моно- и дисульфидов, только те соединения, которые взаимодействуют с ДФПГ, т. е. способны давать радикалы, являются активными ускорителями пластикации НК. Дибутилмеркаптид цинка, дибензилмеркаптид цинка и бензоат цинка не взаимодействуют с ДФПГ и не ускоряют пластикацию каучука.

№ п.п.	Вещество	Вязкость по Муни	№ п.п.	Вещество	Вязкость по Муни	
	Пластикат, полученный без добавок	87		Д и с у л ь ф и д ы		
	Производные тиобензойной кислоты		14	Дифенилдисульфид	88	
			15	о, о'-Дибензамидофенилдисульфид	78	
1		Дибензоилсульфид	46	16	Меркаптобензотиазолилди-сульфид	85
2		Дибензоилдисульфид	63	17	Дибензилдисульфид	89
3		Тиобензоат цинка	38		П р о ч и е	
4		» никеля	46	18	Бутилмеркаптид цинка	88
5		» кадмия	52	19	Пентахлорфенилмеркаптид цинка	47
6		» свинца	57	20	о, о'-Бензамидофенилмеркаптид цинка	43
7		» натрия	73	21	Бензилмеркаптид цинка	85
8		» аммония	68	22	Бензоат цинка*	87
9	Бензилтиобензоат	88				
10	бис-Тиобензоатбензилен	86				
	М о н о с у л ь ф и д ы					
11	Дифенилсульфид	88				
12	Тетранитродифенилсульфид	85				
13	Дибензилсульфид	88				

* Бензоат цинка взят для сравнения.

Таким образом, результаты, полученные в данной работе, однозначно свидетельствуют в пользу радикального механизма действия ускорителей пластикации каучука. Наблюдается прямая зависимость пластицирующей активности исследуемых соединений от скорости генерирования радикалов. Так как способность соединений давать радикалы обусловлена

прочностью соответствующих химических связей к гомолитическому разрыву, приведенный материал представляет интерес с точки зрения изучения зависимости реакционной способности от их строения, однако решение этого вопроса не является задачей данной работы и требует дальнейшего исследования.

Выводы

1. При помощи метода меченых атомов изучался обмен тиобензоатными группами ряда производных тиобензойной кислоты. Установлены закономерности влияния строения молекул на обменоспособность этих соединений. Сделан вывод о гомолитическом характере реакций обмена.

2. Показано, что многие сераорганические соединения вступают в реакции радикального типа с ДФПГ.

Установлена хорошая корреляция между обменоспособностью группами, реакционной способностью с ДФПГ и пластицирующей активностью исследуемых соединений. Найдено, что соединения, обладающие подвижными группами, быстро реагируют с ДФПГ и являются активными ускорителями пластикации. Соединения, не вступающие в обмен и не взаимодействующие с ДФПГ, пластикацию не ускоряют. Показано, что необходимым условием проявления пластицирующей активности исследуемых соединений является их способность распадаться на радикалы.

Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Пращикина, А. Е. Гринберг, И. М. Макарова, *Высокомолек. соед.*, 5, 1641, 1963.
2. В. Ф. Ватсон, *Химия и технол. полимеров*, 1959, № 7, 72.
3. Б. А. Догадкин и др., *Коллоидн. ж.*, 19, 421, 1957.
4. J. Furukawa, S. Yamashita, *Mem. Fac. Engng., Kyoto Univ.*, 23, 111, 1961.
5. Е. Н. Гурьянова, *Диссертация*, Москва, 1956.
6. Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, *Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах*, Гостоптехиздат, т. IV, стр. 24, 1961.

RADICAL NATURE OF DEGRADATION OF A NUMBER OF ORGANOSULFUR ACCELERATORS OF RUBBER PLASTICIZATION

A. S. Prashchikina, E. N. Guryanova, A. E. Grinberg

Summary

The effect of the structure of a large group of organosulfur compounds of the type of $C_6H_5-CO-S-R$, $R-S-R$, $R-S-S-R$ and $R-S-Me-S-R$ on the exchangeability of RS groups and the ability to interact with diphenylpicrylhydrazyl radicals has been investigated. The results were compared with the accelerating action of these compounds on the plasticization of natural rubber. It has been shown that compounds with mobile RS groups readily react with diphenylpicrylhydrazyl and are active accelerators of plasticization. Compounds not participating in exchange and not interacting with diphenylpicrylhydrazyl do not accelerate plasticization. It has been concluded that a necessary condition for the manifestation of plasticizing action is the ability of the compounds to undergo radical degradation.