

УДК 541.64 : 547.496

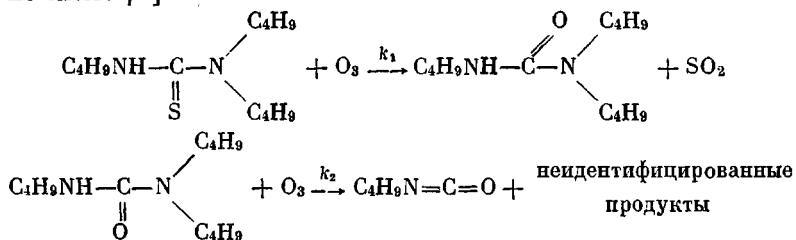
О ВЛИЯНИИ СТРОЕНИЯ ТРИЗАМЕЩЕННЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ КАК АНТИОЗОНАНТОВ

*А. М. Липкин, Л. К. Золотаревская, А. Е. Гринберг,
Я. А. Гурвич, Л. Г. Ангерт, С. Д. Разумовский,
Г. Е. Заиков*

Наиболее эффективные антиозонанты (АН), такие, как производные *n*-фенилендиамина и хинолина, и продукты их окисления имеют темную окраску, вследствие чего не пригодны для применения в светлых и цветных резинах [1]. В отличие от этих классов соединений производные тиомочевины (ТМ) не изменяют цвет светлых резин, хотя и обладают несколько меньшей эффективностью [2]. Механизм их защитного действия в литературе освещен недостаточно. Батанабе [3] показал, что чем выше скорость расхода производных ТМ при постоянной скорости пропускаемого озона, тем эффективнее они защищают растворы полизопрена от деструкции. Отсюда автор делает вывод о том, что для резин на основе диеновых каучуков наиболее эффективными будут те соединения, которые характеризуются большей реакционной способностью к озону.

Однако приведенные наблюдения являются лишь косвенными аргументами в пользу высказанного предположения. Полученные нами количественные данные о скорости взаимодействия озона с 1,3,3-трибутилтитаномочевиной (ТБТМ) и C=C-связями в макромолекуле полимера приведены в работах [4, 5].

Показано, что процесс взаимодействия ТБТМ с озоном протекает в две стадии по схеме [4]



Методом конкурирующих реакций была определена константа скорости первой стадии k_1 , которая оказалась выше константы скорости реакции диеновых полимеров с озоном.

В настоящей работе исследовано влияние природы заместителя у обоих атомов азота на скорость реакции производных ТМ с озоном и эффективность их как АН.

Экспериментальная часть

Тризамещенные ТМ были получены взаимодействием соответствующих изотиоцианатов с вторичными аминами [6]. Характеристика синтезированных соединений и константы скорости реакции их с озоном приведены в табл. 1.

Соединения 1 и 9 в табл. 1 представляют собой светло-желтые маслянистые жидкости, разлагающиеся при перегонке, остальные — кристаллические вещества.

Таблица 1

Свойства синтезированных тризамещенных тиомочевины и константы скорости взаимодействия их с озоном

Соединение, №	Условное обозначение	Структурная формула	Выход, %	Т. пл., °C	n_D^{20}	Молекулярная масса (эбулиоскопически)	Данные элементарного анализа								$k, \text{ л/моль-сек}$		
									С		Н		N		S		
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	ТБТМ		96	—	1,5158	240	244	246	65,08	64,3	11,46	11,1	12,47	13,1	10,75	11,5	1,7
2	ДБГТМ		61	23—24	—	261	270	246	67,04	66,7	10,85	11,10	9,74	10,3	12,06	11,89	1,4
3	ДБФТМ		82	82,3—83	—	257	264	248	68,30	68,3	8,94	9,04	11,0	10,6	11,9	12,1	1,3
4	ДБНФТМ		78	85,5—86	—	315	309	242	60,22	59,30	7,57	7,44	14,01	13,72	10,33	10,31	1,0
5	ДЭГТМ		85	119,5—120	—	217	214	244	61,77	61,60	10,36	10,30	12,98	13,10	14,94	14,90	1,6
6	ТГТМ		58	98,5—99	—	326	328	250	71,0	70,6	10,53	10,53	8,88	8,59	8,51	8,70	1,4

Таблица 1 (продолжение)

Соединение, №	Условное обозначение	Структурная формула	Выход, %	Т. пл., °C	n_D^{20}	Молекулярная масса (фотомассометрическим)		Данные элементарного анализа			
						найдено	вычислено	C	H	N	S
7	ЭФГТМ		70	54,2–55	—	258	262	68,6	68,8	8,64	8,40
8	МГТМ		71	131–131,7	—	229	228	58,20	58,0	8,69	8,77
9	ДЭБТМ		84	—	1,5343	184	188	244	57,12	57,3	10,36
10	ДГБТМ		52	86,8–87,6	—	303	296	249	69,0	68,9	10,87
11	МВТМ		60	47,8–48,2	—	208	202	248	53,34	53,6	8,90

очищенные многократной перекристаллизацией из спирта до постоянной температуры плавления. Для соединений 3, 5, 6 и 11 т. пл. совпадают с литературными данными [3, 7–10], т. пл. соединений 2, 4, 7, 10 в литературе не приводятся.

Взаимодействие тризамещенных ТМ с озоном изучали, пропуская струю озонированного кислорода (концентрация озона $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, или $5 \cdot 10^{-2}$ об. %) через 0,2%-ный раствор исследуемых соединений в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Ошибка измерения константы скорости производных ТМ с озном составляла 20%.

Исследование свойств синтезированных производных ТМ как неокрашивающих АН проводили в резине на основе натурального каучука (НК) следующего состава: светлый креп — 100,0; стеарин — 1,0; тиурам — 0,4; сера — 2,0; окись магния 3,5; окись цинка — 30,0; мел — 40,0 вес. ч.

Резиновые смеси готовили на вальцах и вулканизировали в гидравлическом прессе при 143° . За критерий оценки озоностойкости резин было принято время до появления трещин (τ , миц.) на образцах, экспонируемых в озонной камере при концентрации озона $\sim 1,8 \cdot 10^{-4}$ об. %. В процессе испытания образцы подвергались статической деформации растяжения ($\epsilon = 10\%$) или многократным деформациям с частотой 12 циклов/мин при $\epsilon = 20\%$.

Заданный эффект в резинах характеризовали отношением времени до появления трещин на образцах, содержащих исследуемые соединения (τ_{AH}), к такому же показателю для контрольного образца (τ_k).

Результаты и их обсуждение

Изучение реакции взаимодействия исследуемых соединений с озоном показало, что стехиометрический коэффициент реакции во всех случаях равен двум. Выделение сернистого газа в процессе озонирования тризамещенных ТМ указывает на то, что реакция первоначально идет по $C=S$ -связи.

Полученные методом конкурирующих реакций [4] константы скорости (табл. 1) превышают константу скорости реакции озона с $C=C$ -связями макромолекулы НК, которая равна $7,5 \cdot 10^5$ л/моль·сек [5]. Сравнительная удаленность заместителей при атомах азота производных ТМ от реакционного центра (атома серы) обусловливает малую величину индукционного эффекта заместителей. Характер этого влияния — увеличение константы скорости реакции с озоном при усилении электронодонорных свойств заместителя (от $1,0 \cdot 10^6$ до $1,7 \cdot 10^8$ л/моль·сек при переходе от *n*-нитрофенила к алкилу в соединениях ДБНФТМ и ТБТМ) — легко можно объяснить, исходя из того, что реакционноспособность ТМ по отношению к озону будет возрастать с увеличением плотности электронов на атоме серы.

Результаты испытаний резин, содержащих производные ТМ (табл. 2), показывают, что природа заместителя в ТМ мало влияет на физико-механические показатели резин, которые в оптимуме вулканизации практически равнозначны. Эффективность же этих соединений как АН в резине различна и зависит от химического строения заместителей при атомах азота. Наибольшей активностью обладают алкилзамещенные ТМ. Замена алкильного радикала в положении 1 у ТБТМ последовательно алициклическим, ароматическим и *n*-нитроароматическим радикалами приводит к падению озонозащитных свойств, вплоть до полного их исчезновения (например, при введении *n*-нитрофенила). Та же зависимость наблюдается при изменении природы заместителей в положении 3.

Ранее при исследовании эффективности АН ряда производных *n*-фенилендиамина с различными заместителями при атоме азота нами было найдено [11], что между константой скорости реакции с озоном k_{AH} и относительной озоностойкостью резин в присутствии АН τ_{AH}/τ_k существует функциональная зависимость

$$\lg \frac{\tau_{AH}}{\tau_k} = A + B \frac{k_{AH}}{k_{ol}},$$

где k_{ol} — константа скорости реакции озона с модельным олефином (метилолеатом), A и B — коэффициенты, постоянные для всей серии.

Как видно из рис. 1, в ряду производных ТМ с различными заместителями в положении 1 (кривая I) наблюдается экспоненциальная зависимость $\lg(\tau_{AH}/\tau_k)$ от k_{AH}/k_{OL} . То же с некоторой степенью приближения можно сказать о соединениях с различными заместителями в положении 3.

На рис. 2 представлена зависимость защитного действия некоторых производных ТМ от концентрации их в резине. С увеличением содержания АН озонастойкость резины возрастает в случае эффективных АН (ТБТМ и ДЭБТМ) и мало изменяется или сохраняется на уровне контрольной

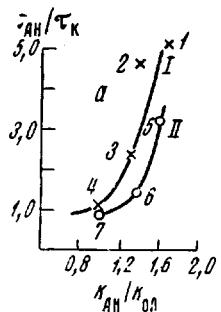


Рис. 1

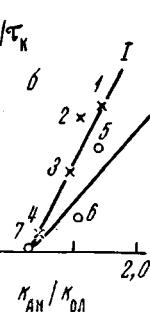


Рис. 1

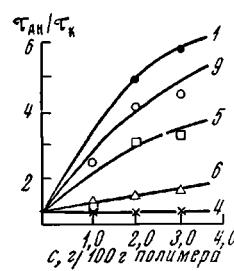


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость τ_{AH}/τ_k (а) и $\lg \frac{\tau_{AH}}{\tau_k}$ (б) от $(\frac{k_{AH}}{k_{OL}})$. Здесь и на рис. 2 номера точек соответствуют номерам соединений в табл. 1

Рис. 2. Влияние концентрации тризамещенных ТМ в резине на ее озонастойкость в условиях динамических испытаний

резины в присутствии ТГТМ или ДБНФТМ соответственно. При этом сохраняется отмеченный ранее порядок расположения этих АН по эффективности.

Данные рис. 1 и 2 свидетельствуют о том, что в механизме защитного действия исследованных ТМ существенную роль играет непосредственная реакция их с озоном.

В литературе имеются попытки увязать эффективность АН с температурой их плавления [12]. В рассматриваемом ряду соединений наиболее эффективные АН — ТБТМ и ДЭБТМ — представляют собой при комнатной

Таблица 2

Влияние производных ТМ на основные физико-механические характеристики и озонастойкость вулканизатов на основе НК

Соединение, № *	Физико-механические показатели резин				Относительная озонастойкость при испытаниях	
	модуль при 300% удлинения, кГ/см ²	сопротивление разрыву, кГ/см ²	удлинение, %		динамических	статических
			относительное	остаточное		
Без АН	8	180	816	20	1,0	1,0
1	16	241	704	17	5,2	3,0
2	15	229	700	16	4,5	2,3
3	16	235	716	18	2,4	—
4	14	220	725	18	1,0	1,0
5	14	229	720	17	3,2	1,8
6	13	246	728	20	1,4	1,2
7	16	199	722	16	1,0	1,0
8	11	191	780	17	1,7	1,6
9	17	240	684	18	4,8	2,2
10	16	245	700	17	1,5	2,0
11	12	198	696	17	2,8	2,0

* Номера соединений соответствуют номерам соединений в табл. 1.

температуре жидкости, остальные производные ТМ — кристаллические продукты. Однако сопоставление защитного действия ДЭГТМ и ЭФГТМ (табл. 2) с их т. пл. и константой их взаимодействия с озоном k_1 (табл. 1) показывает, что ЭФГТМ при более низкой т. пл. совершенно не защищает резины от воздействия озона, в противоположность ДЭГТМ — эффективному АН. k_1 этих соединений $0,9 \cdot 10^6$ и $1,6 \cdot 10^6$ моль/л·сек соответственно.

Вместе с тем при равенстве k_1 ТГТМ и ДБГТМ (табл. 1) последний в 3 раза эффективнее как АН, что, по-видимому, связано с различными физико-химическими свойствами этих соединений (растворимостью в каучуке, скоростью диффузии на поверхность и др.).

Таким образом, исключить влияние физических свойств соединений на их эффективность как АН нельзя, но роль этих факторов становится заметной при достаточной химической активности исследуемых соединений.

Выводы

1. Синтезированы 11 тризамещенных тиомочевины (ТМ), определены константы скорости реакций их с озоном и эффективность как антиозонантов (АН) в резинах.

2. Показано, что между константой скорости взаимодействия с озоном ряда тризамещенных ТМ и эффективностью их как АН существует экспоненциальная зависимость, что свидетельствует о существенной роли непосредственной реакции ТМ с озоном в механизме действия этих АН.

3. Введение в молекулу ТМ электронодонорных заместителей увеличивает их эффективность.

4. Физические свойства ТМ оказывают влияние на озонозащитное действие АН только в том случае, если скорость взаимодействия соединений с озоном достаточно велика.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Гринберг, Я. А. Гурвич, Л. К. Золотаревская, А. М. Липкин, Антиозонанты для светлых и цветных резин, ЦНИИТЭНефтехим., 1969.
2. Пат. ФРГ, 1243864, 1967.
3. I. Vatanova, Nippon Gomu Kyokaishi, 41, 7, 605, 1968.
4. А. М. Липкин, С. Д. Разумовский, А. Е. Гринберг, Г. Е. Заиков, Я. А. Гурвич, Докл. АН СССР, 192, 127, 1970.
5. С. Д. Разумовский, Л. М. Рeutова, Г. А. Ниазашвили, И. А. Туторский, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 194, 1127, 1970; С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 335.
6. И. Губен, Методы органической химии, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1949.
7. Японск. пат., 22194, 1965.
8. S. Dupin, M. Pesson, Bull. Soc. chim. France, 88, 144, 1963.
9. D. J. Beaverg, D. P. Roman, P. I. Stoffell, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1236, 1957.
10. A. Alcaide, A. M. Minico, A. Rebeaga, An. Real. soc. esp. Fis. y quim., B62, 1391, 1966.
11. А. М. Липкин, А. Е. Гринберг, Я. А. Гурвич, Л. К. Золотаревская, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А14, 78, 1972.
12. G. T. Hodgkinson, C. E. Kendall, Proceedings of the fourth rubber technology conference, London, 1963, p. 711.

ON THE INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF TRISUBSTITUTED THIOUREAS ON THEIR EFFICIENCY AS ANTIOZONANTS

*A. M. Lipkin, L. K. Zolotarevskaya, A. E. Grinberg,
Ya. A. Gurvich, L. G. Angert, S. D. Razumovskii, G. E. Zaikov*

Summary

Eleven trisubstituted thioureas have been synthesized. The rate constants of their reaction with ozone have been determined as well as their efficiency as antiozonants (AO). It has been found that the higher is the rate constant of their reaction with ozone, the greater is their efficiency as AO, this dependence being an exponential one. The physical properties of thiourea derivatives are of importance in the cases when the reaction rate of thiourea with ozone is large enough and immaterial for weak AO.