

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 2

УДК 541.64 : 547.241

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ С *трист-(оргanoамидо)fosфатами*

*Т. В. Ратникова, А. Д. Комкова, Г. М. Шешина,
А. И. Гинак, В. В. Якшин*

Показано, что вулканизационная активность *трис-(моноалкил-, диалкил-, циклоалкил-, ариламида)fosфатов* зависит от их электронодонорных свойств, диспергируемости в каучуке и поверхностно-активных свойств. Установлена максимальная вулканизационная активность *трис-(моноалкиламида)fosфатов* с 4–12 атомами С в углеводородном радикале амидогруппы.

Ранее нами было показано, что соединения класса *трис-(оргanoамидо)fosфатов* (ТАФ) можно использовать в процессе серной вулканизации каучуков [1, 2], причем *трис-(моноалкил- и бензиламида)fosфаты* как индивидуальные ускорители, а *трис-(диалкил- и ариламида)fosфаты* в комбинации с тиазолами. *Трис-(моноалкиламида)fosфаты*, обеспечивая получение вулканизатов с механическими свойствами на уровне резин стандартного состава на основе НК, СКИ-3, СКС-30, СКН-40, а также резин с дифенилгуанидином (ДФГ), одновременно обладают пластифицирующим действием [3], *трис-(ариламида)fosфаты* замедляют свето-озонное старение резин. Кроме того, все ТАФ в 5–30 раз менее токсичны, чем ДФГ.

Цель настоящей работы — изучение влияния строения *трис-(оргanoамида)fosфатов* на их реакционную способность в процессе серной вулканизации каучуков. Исследованы расходование свободной серы и образование пространственной сетки при вулканизации натурального (НК) и *цис-1,4-изопренового* (СКИ-3) каучуков с серой и ТАФ или ДФГ, а также в присутствии окиси цинка и стеариновой кислоты, распределение ТАФ в каучуках и их взаимодействие с серой.

Трис-(моноалкил-, диалкил-, циклогексил-, бензиламило-, анилило-, о-, м- и п-толуидидо)fosфаты синтезировали взаимодействием соответствующих первичных или вторичных аминов со свежеприготовленным комплексом хлорокиси фосфора с пиридином в инертных растворителях [4]; *трис-(о-, м-, п-хлоранилиди)fosфаты* — сплавлением хлорокиси фосфора с хлоранилином [5]. Константы ТАФ приведены в табл. 1.

Все ТАФ дважды перекристаллизовывали из смеси метилового спирта с бензолом, серу — из бензола; их чистоту контролировали методом тонкослойной хроматографии. Каучуки очищали экстракцией ацетоном 50 час. в аппарате Сокслета (в аргоне).

Смеси из НК и СКИ-3 содержали эквимольные количества ТАФ или ДФГ (60 смоль) и 80 смоль S₈ на 1 л смеси.

В экстрактах (5–7 суток на холода смесью бензол:ацетон=2:1) из невулканизированных смесей и вулканизатов, полученных при 130 и 140° за 5–250 мин., после отгонки избыточного количества растворителей тиосульфатным методом определяли свободную серу. Пространственную сетку вулканизатов характеризовали концентрацией активных цепей M_{ca}^{-1} [6], рассчитанной для времени вулканизации, соответствующего степени превращения (по свободной сере) 50%. Последнее связано со стремлением охарактеризовать степень поперечного сшивания для ТАФ различной активности в главном периоде процесса после завершения индукционного периода в сшивке, а также соответствует известному приему химической кинетики — оценке кинетических параметров при степени конверсии реагента 50% [7]. Концентрацию

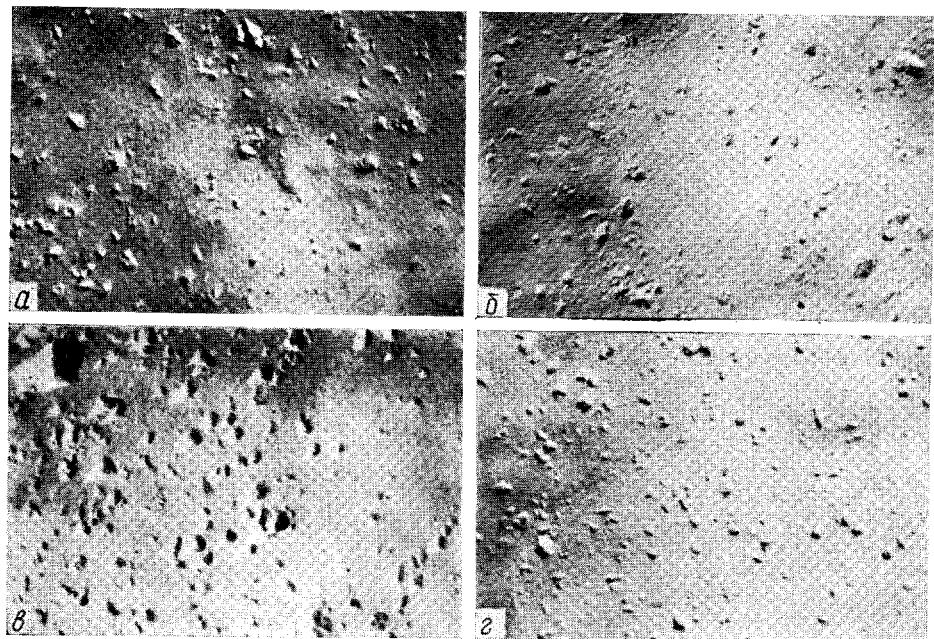


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки ($\times 10\,000$) реплик с поверхности скола СКИ-3 с ТАФ и ДФГ:
 а — *трис-(анилидо)fosfat*; б — *трис-(*o*-толуидидо)fosfat*; в — *трис-(циклогексиламиido)fosfat*; г — ДФГ

Установлено, что расходование свободной серы при вулканизации НК и СКИ-3 в присутствии ТАФ описывается уравнением (1) с $n=0,70$; при вулканизации с серой в ДФГ $n=0,75$ в соответствии с [9]. Сравнение кинетических характеристик реакции серы с НК в присутствии различных ТАФ, а также параметров пространственной сетки вулканизаторов (табл. 1) показывает, что скорость расходования свободной серы и концентрация активных цепей сетки возрастают от вулканизаторов с *трис-(ариламидо)fosфатами* к резинам с *трис-(алкиламидо)fosфатами* нормального строения. В ряду последних указанные параметры увеличиваются от *трис-(диалкиламидо)fosфатов* к *трис-(моноалкил)амидоfosфатам*. В ряду структурных изомеров *трис-(бутиламило)fosфатов*

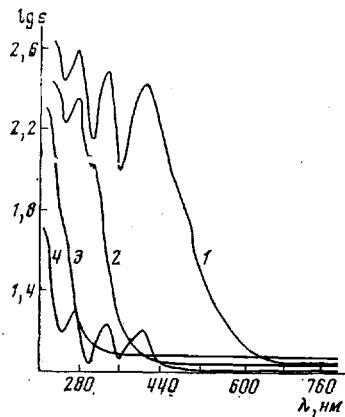


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры миллимольных растворов:

1 — серы в *трис-(n-бутиламило)fosфате*; 2 — серы в гексане; 3 — *трис-(n-бутиламило)fosфата* в гексане; 4 — раствора аддукта в гексане (0,03 вес. %)

Рис. 3. Зависимость начальных скоростей расходования свободной серы в НК от констант основности ТАФ R_3PO при 130 (I) и 140° (II)

Значения R: 1 — $HNBu-n$; 2 — $HNBu-изо$; 3 — $HNBu-тret$; 4 — $NHC_6H_{13}-n$; 5 — $NHC_8H_{17}-n$; 6 — $NHC_9H_{25}-n$; 7 — NMe ; 8 — $N(Bu-n)_2$

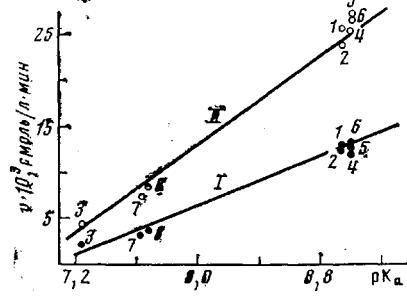


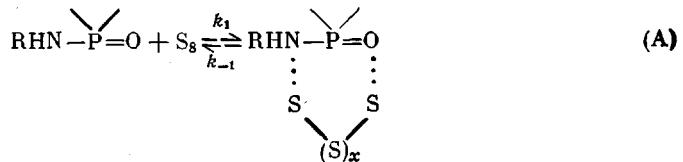
Рис. 3

минимальной вулканизационной активностью характеризуется ТАФ с объемистыми трет. бутильными радикалами в амидогруппе.

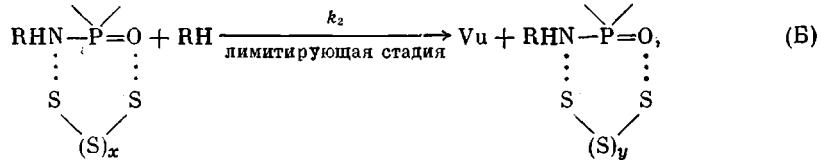
Установленные зависимости ускоряющих свойств ТАФ от типа радикала в амидогруппе для большинства ТАФ коррелируют с их электронодонорными свойствами, изученными ранее в процессах комплексообразования [12, 13], где были показаны максимальные основные свойства *трис-(моноалкиламило)fosфатов*. Подобная корреляция, однако, нарушается в случае *трис-(циклогексиламило)fosфата*, основность которого ($pK_a=9,01$, в нитрометане [12]) находится на уровне электронодонорных свойств *трис-(моноалкиламило)fosфатов* ($pK_a=8,96$, в нитрометане [13]), а вулканизационная активность в 2–3 раза ниже (табл. 1). Это обстоятельство показывает влияние на ускоряющие свойства ТАФ и других факторов, в частности растворимости и диспергируемости их в каучуках. *Трис-(циклогексиламило)fosфат* вследствие плотной упаковки молекул, образуя крупные ассоциаты — до 10 000 Å (рис. 1, e), плохо совмещается с каучуком и наименее равномерно из всех ТАФ (рис. 1, a, б) и по сравнению с ДФГ (рис. 1, г) в нем распределяется.

Трис-(моноалкил- и диалкиламило)fosфаты нормального строения характеризуются высокой совместимостью с каучуком, вследствие чего не наблюдается границы раздела между фазами. Высокую вулканизационную активность этих ТАФ следует также связать с их действием как ПАВ, солюбилизирующих серу и активирующих гетерогенный процесс вулканизации [14]. Известно, что солюбилизация основаниями серы спо-

состоит из ионного расщепления восьмичленных циклов серы, далее взаимодействующих с ускорителями основного характера по типу молекулярных комплексов [15]. Возможность образования донорно-акцепторных комплексов между ТАФ и серой показана нами путем изучения электронных спектров поглощения системы *трист-(n-бутиламида)fosfat* — сера (рис. 2), где полоса при 270 нм относится к поглощению серы, а полосы при 230 и 410 нм отсутствуют в спектре исходных соединений и, по всей видимости, связаны со смещением электронной плотности от ТАФ на акцептирующий компонент комплекса — серу. Полагая возможным участие во взаимодействии по акцептирующим *d*-орбиталам серы, либо по атому серы с дефицитом электронов за счет ионного расщепления S_8 обоих нуклеофильных центров ТАФ (фосфорильного кислорода и амидного азота [13]) структуру комплекса ТАФ — сера можно представить в виде



Постепенно диспергируясь в массе каучука [14], комплекс реагирует с ним с образованием поперечных связей



где RH — каучук; Vu — вулканизат; x и $y \leq 6$; значения k_2 даны в табл. 1. Представленная схема соответствует предложенной ранее схеме основных реакций серной вулканизации с ускорителями основного характера [9] и представляется нам, в соответствии с изложенными выше данными, достаточно достоверной и для описания процесса в присутствии фосфорорганических ускорителей с основными свойствами.

При образовании молекулярных комплексов существенное значение имеют электронодонорные свойства ТАФ [13], что объясняет показанную выше зависимость их вулканизационной активности от основности, которая в случае *трист-(алкиламида)fosfat* имеет линейный характер (рис. 3, $r=0,988$; $s=0,20$; значения pK_a ТАФ взяты из работы [12]). Однако заметим, что указанная зависимость (рис. 3) была получена преимущественно для ТАФ с 4–12 атомами С в алкильном заместителе амидогруппы, что иллюстрирует их роль как ПАВ на стадии солюбилизации серы при образовании комплексов.

Рассмотрение кинетических параметров процесса структурирования СКИ-3 с ТАФ, серой, окисью цинка и стеариновой кислотой (табл. 2) также показывает высокую вулканизационную активность *трист-(ариламида)fosfat* и максимальные ускоряющие свойства *трист-(n-моноалкиламида)fosfat*. *Трист-(циклогексиламида)fosfat*, в соответствии с предыдущими данными, обладает меньшей вулканизационной активностью. Принимая во внимание возможность образования комплексов серы, ускорителя и активатора [16] — так называемых действительных агентов вулканизации (ДАВ) [14] — можно полагать, что максимальной вулканизационной активностью будут обладать те ДАВ, в которых эффект поверхности-активных компонент комплекса будет максимальным [14]. В этом плане максимальной активностью в гетерогенном процессе вулканизации должны обладать ТАФ с 4–12 атомами С в алкильном заместителе амидогруппы, что нами и наблюдалось (табл. 2).

