

УДК 541.64:547.241

## О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ДИТИОКАРБАМАТОВ НА ПРОЦЕСС ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ

Пудовик А. Н., Хайруллин В. К., Ильясов А. В.,  
Васянина М. А., Александрова И. А., Исмаев И. Э.,  
Овчаров В. И.

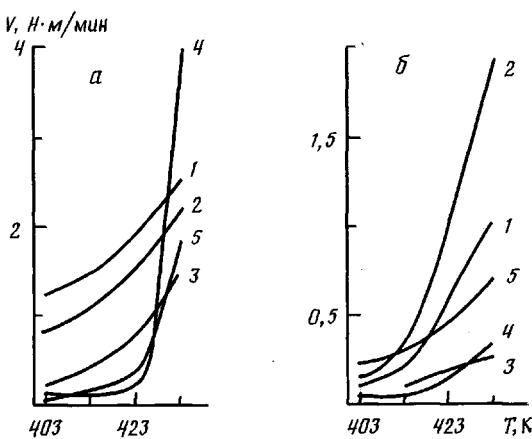
Фосфорилированные дитиокарбаматы действуют в качестве ускорителей серной вулканизации каучука активнее ультраускорителей типа цимата и тиурама. Модельными реакциями с использованием метода ЯМР-фурье-спектроскопии показано, что фосфорилированные дитиокарбаматы в температурных условиях вулканизации реагируют с традиционными компонентами резиновой смеси с образованием цимата и тиурама, а также других фосфорогранических ускорителей. За высокую активность фосфорилированных дитиокарбаматов как ускорителей вулканизации, вероятно, ответственна реакция промежуточного реакционноспособного полиярилфосфина с серой, сопровождающаяся энергичной активацией серы и образованием димера ангидрида арилдитиофосфоновой кислоты.

Механизм серной вулканизации резиновой смеси, состоящей из многих ингредиентов, изучен недостаточно; не придается должного внимания химическим взаимодействиям между ускорителем вулканизации и традиционными компонентами резиновой смеси — окисью цинка и стеариновой кислотой. Существующая теория гетерогенного характера серной вулканизации каучука [1, 2] дает представление лишь о топографии процесса. Суть этой теории заключается в том, что комплексы серы, ускорителя и активатора, названные действительными агентами вулканизации, образуются вблизи частиц оксида цинка, в результате адсорбции ПАВ приобретают кинетическую устойчивость и постепенно диспергируются в массу каучука. Роль ПАВ выполняет стеарат цинка. Мицеллы агентов вулканизации превращаются в частицу микрофазы вулканизата, если суммарное межмолекулярное взаимодействие полярных поперечных связей и эффект ПАВ оказываются выше, чем разрушающее действие теплового движения спищих цепей.

Форсированые дитиокарбаматы (**ФДК**), применяемые в качестве ускорителей вулканизации СКИ [3], действуют активнее традиционных ультраускорителей — цинковой соли диалкилдитиокарбаминовой кислоты (цимата) и тетраалкилитурамидисульфида (тиурама), что видно из кривых температурной зависимости скорости вулканизации СКИ различными ускорителями (рисунок).

Для объяснения этого изучили модельные реакции ФДК с оксидом цинка, стеариновой кислотой и серой в среде *n*-ксилола методом ЯМР-фурье-спектроскопии с накоплением сигналов ядра фосфора  $^{31}\text{P}$  на приборе «Bruker WM-250» (ФРГ) на частоте 101,27 МГц. Исследовали *турс*-(диэтиламинотиокарбонилтио)фосфин (**I**) и *бис*-(диэтиламинотиокарбонилтио)арилфосфин (**IX**).

**ФДК I** — достаточно реакционноспособное [4] и термически нестабильное соединение. Уже при нагревании до  $90^\circ$  в *n*-ксилоле сигнал исходного соединения **I**  $\delta=56,9$  м.д. уменьшается и появляется сигнал  $\delta=58,6$  м.д. *бис*-(диэтиламинотиокарбонилтио)диэтиламинофосфина (**II**). В ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектре реакционной смеси 2 г **ФДК I** и 0,4 г оксида цинка в 4 мл *n*-ксилола, нагретой при  $120^\circ$  в течение 1 ч, имеется семь сигналов. Ниже приводятся их хим. сдвиги относительно 85%-ной *o*-фенольной кислоты



Температурная зависимость скорости  $V$  серной вулканизации ненаполненного СКИ в присутствии различных ускорителей. Кинетические кривые вулканизации получены на реометре-100 «Монсанто» (США). *а*: 1 — *трист-(диметиламинотиокарбонилтио)fosфин*; 2 — *трист-(диэтиламинотиокарбонилтио)fosфин*; 3 — *трист-(морфолилтиокарбонилтио)fosфин*; 4 — *бист-(диэтиламинотиокарбонилтио)замещенный арилфосфин*; 5 — *бист-(диэтиламинотиокарбонилтио)фенилфосфин*; *б*: 1 — цимат, 2 — тирам-Д, 3 — альтакс, 4 — дифенилгуанидин, 5 — сульфенамид-Ц

(в м.д.), в скобках указаны пиковые интенсивности (в %): 58,6 (33); 45,0 (17); 33,0 (17); 22,7 (17); 18,7 (41); -23,3 (33); -56,9 (100). Сигнал с  $\delta=56,9$  м.д. относится к ФДК I, сигнал с  $\delta=58,6$  — к соединению II, сигнал с  $\delta=22,7$  м.д. — к бетаину формулы  $[(C_2H_5)_2N]_3P-C=S$  [4].



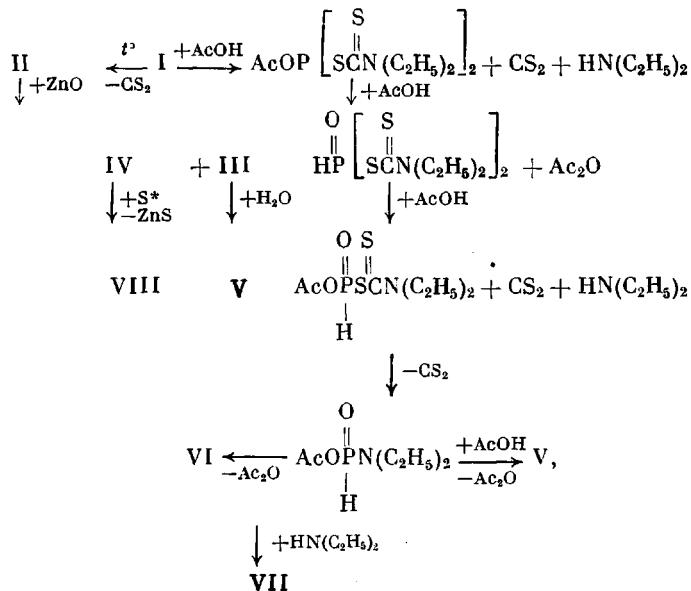
Сигналы 45,0; 33,0; 18,7 и -23,3 м.д., вероятно, обязаны продуктам взаимодействия промежуточного, лабильного ангидрида диэтиламидофосфористой кислоты (III) с соединениями I и II. Ангидрид III мог образоваться в результате взаимодействия соединения II с оксидом цинка. Нам удалось выделить бесфосфорный компонент этого взаимодействия — этилцимат (IV) в количестве 1 г с т. пл. 178–179° (бензол).

Депрессия т. пл. смеси, полученной растиранием в ступке равных количеств соединения IV и достоверного образца этилцимата, не наблюдалось. Найдено, %: C 33,95; H 5,67; N 7,69; S 34,98.  $C_{10}H_{20}N_2S_4Zn$ . Вычислено, %: C 33,42; H 5,57; N 7,79; S 35,65.

Реакционная смесь 0,25 г ФДК I и 0,45 г стеариновой кислоты в 3 мл *n*-ксилола, нагретая до 120° в течение 1 ч, содержала сигналы лишь двух фосфорорганических соединений с Р—Н-связью — диэтиламидофосфористой кислоты (V) с  $\delta=1,7$  м.д.,  $J_{\text{НР}}=607$  Гц и тетраэтилдиамидопирофосфита (VI) с  $\delta=-7,76$  м.д.,  $J_{\text{НР}}=644,68$  Гц. Для установления характера образовавшихся продуктов, не содержащих фосфор, был проведен специальный опыт. Смесь 5 г ФДК I и 7 г стеариновой кислоты в 10 мл *n*-ксилола нагревали при перемешивании и 130° в течение 1 ч. Реакционную смесь хроматографировали на силикагеле Л 100/160 (элюент петролейный эфир: серный эфир = 1 : 9). Была выделена фракция с  $n_D^{20} 1,4720$ . В результате перегонки этой фракции получили 3 г диэтиламида стеариновой кислоты (VII) с т. кип. 178–180° (1 мм рт.ст.),  $n_D^{20} 1,4720$ . Найдено, %: C 78,99; H 12,90; N 4,64.  $C_{22}H_{46}NO$ . Вычислено, %: 77,87; H 13,02; N 4,43. Аналогичные результаты были получены в результате проведения модельной реакции I с уксусной кислотой. Из реакционной смеси эквимольных количеств I и уксусной кислоты, нагретой до 130°, был выделен диэтиламид уксусной кислоты с т. кип. 76–77° (12 мм рт.ст.),  $n_D^{20} 1,4386$ , (по лит. данным [5],  $n_D^{20} 1,4386$ ). В ИК-спектре неразогнанной реакционной смеси имеется дублетная полоса поглощения в области 1700–1900  $\text{cm}^{-1}$  с плечом при 1700  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для карбонильной группы уксусного ангидрида [6].

Учитывая литературные данные о способности продукта IV под воздействи-

ствием активированной серы (образующейся в процессе серной вулканизации каучука) переходит в тетраэтилтиуродисульфид (VIII) [7] и способности соединений с диалкилдитиокарбаматными фрагментами элиминировать сероуглерод и диалкиламин [8], а также возможность реакции III с водой (выделяющейся в результате реакции стеариновой кислоты с оксидом цинка) с образованием кислоты V, предлагаем следующую схему метаболизма ФДК I под действием оксида цинка, стеариновой кислоты и серы.



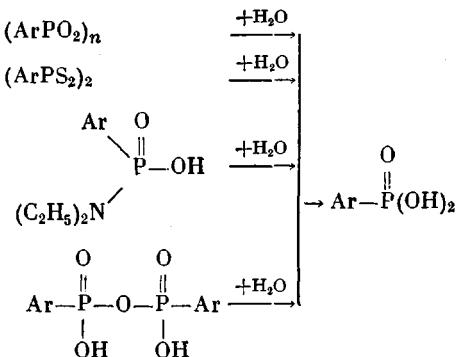
где  $\text{Ac} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}$ .

Образующиеся этилцимат и тетраэтилтиуродисульфид ответственны за ускорение процесса серной вулканизации, а соединения V и VI, по-видимому, выполняют роль антиоксидантов; соединение VII совместно с цинковой солью стеариновой кислоты, неизбежно образующейся при совместном использовании оксида цинка и стеариновой кислоты, выполняют роль ПАВ. Предложенная схема не объясняет повышенную активность I в реакции вулканизации по сравнению с соединениями IV и VIII. Вероятно, образуются лабильные метаболиты I, которые более энергично, чем указанные ультраускорители, и совместно с ними активируют вулканизующий агент — серу.

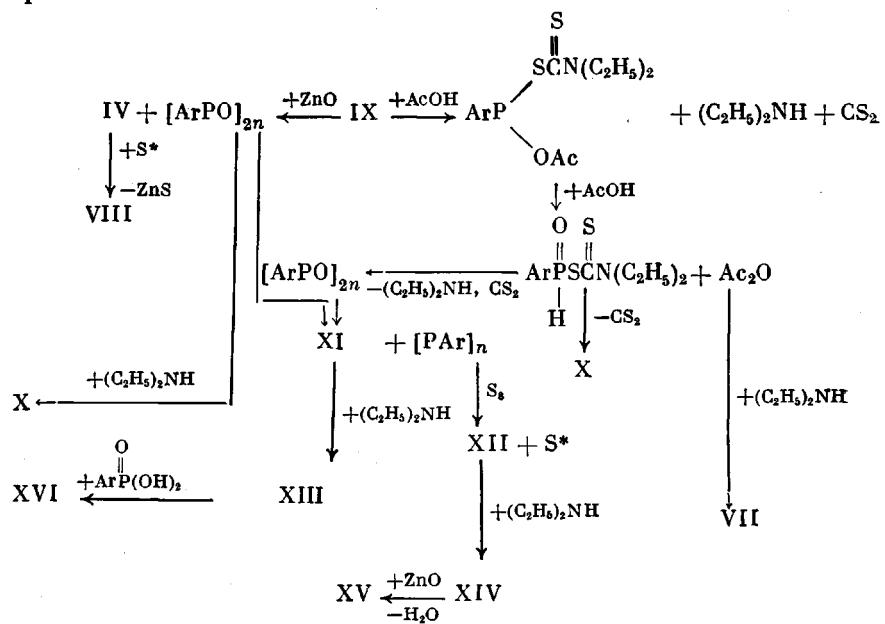
С целью обнаружения промежуточных активных фосфорорганических частиц или продуктов их превращения, ответственных за повышенную активность ФДК, также изучили взаимодействие оксида цинка, стеариновой кислоты, элементарной серы в различном сочетании с соединением IX (арил-фенил или замещенный фенил), имеющим две реакционноспособные диэтилдитиокарбаматные заместители у атома фосфора и одну достаточно прочную связь Р—С.

В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  {Н} продукта модельной реакции 0,5 г ФДК IX с 0,3 г уксусной кислоты, проведенной при  $130^\circ$  в течение 1 ч в 4 мл *n*-ксилола, имеется синглет диэтиламиноарилфосфоната (X) с хим. сдвигом 13,8 м.д., который в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  превращается в дублет с  $J_{\text{HP}}=510$  Гц (по лит. данным [9], для диэтиламинофенилфосфоната  $\delta=8$  м.д.,  $J_{\text{HP}}=510$  Гц в диоксане). Это свидетельствует о наличии в соединении X связи Р—Н. Точно такой же сигнал с  $\delta=13,8$  м.д. имеется в продуктах реакции 0,5 г ФДК IX с 0,1 г оксида цинка в 4 мл *n*-ксилола и тройной системы, состоящей из 0,5 г ФДК IX, 0,1 г оксида цинка, 0,3 г стеариновой кислоты в 4 мл *n*-ксилола. В спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  композиции, составленной из 0,25 г ФДК IX, 0,1 г оксида цинка, 0,35 г стеариновой кислоты и 0,2 г серы в 5 мл *n*-ксилола, нагретой до  $130^\circ$  в течение 1 ч, имеются сигналы полимерного ангидрида арилфосфоновой кислоты (XI) с хим. сдвигом

4 м.д. (100) и димерного ангидрида арилдитиофосфоновой кислоты (XII) с  $\delta=69$  м.д. (23,5) [10], диэтиламиноарилфосфоновой кислоты (XIII) с  $\delta=12$  м.д. (6,2), диарилпирофосфоната (XVI) с  $\delta=6,6$  м.д. (14,7) и нерасшифрованного фосфорорганического соединения с хим. сдвигом 26 м.д. (23,5). При гидролизе этой композиции указанные сигналы исчезают и появляется сигнал арилфосфоновой кислоты с хим. сдвигом 10 м.д. [11].



На основании полученных данных можно представить следующую схему метаболизма IX под воздействием оксида цинка, стеариновой кислоты и серы.



$\text{Ac} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}$ ;  $\text{Ar} = \text{фенил или замещенный фенил}$ .

Приведенные реакции ФДК I и IX с оксидом цинка, стеариновой кислотой и серой могут протекать и в вулканизационной резиновой смеси.

Таким образом, за повышенную по сравнению с известными ультраускорителями активность соединения IX как ускорителя вулканизации каучука, по-видимому, ответственна реакция промежуточного реакционноспособного полиарилфосфина с элементарной серой, одновременно сопровождающаяся энергиичной активацией серы и образованием соединения XII. Последний, взаимодействуя с диэтиламином и окисью цинка, может превращаться в фосфорорганические ускорители XIV и XV.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Донцов А. А., Тарасова З. Н., Анфимов Б. Н., Ходжаева И. Д. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 653.
2. Ратникова Т. В., Комкова А. Д., Шешина Г. М., Гинак А. И., Якишин В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 257.

3. Хайруллин В. К., Александрова И. А., Сафина Н. П., Пудовик М. А., Стручков Ю. Т., Юфтит Д. С., Пудовик А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 18.
4. Пудовик М. А., Кубардина Л. К., Александрова И. А., Хайруллин В. К., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 3. С. 530.
5. Газизов Т. Х., Харламов В. А., Пудовик А. Н. // Химия элементоорганических соединений. Л., 1976. С. 152.
6. Mecke R., Langenbucher F. Infrared Spectra of Selected Chemical Compound. L. 1965. V. 1. P. 24.
7. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации каучуков. Л., 1972. С. 365.
8. Чикишев Ю. Г., Вахтенберг Г. А. // IX Междунар. симпоз. по химии органических соединений серы. Рига, 1980. С. 271.
9. Андреев Н. А., Гришина О. Н., Смирнов В. Н. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 2. С. 332.
10. Андреев Н. А., Гришина О. Н. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1785.
11. Андреев Н. А., Гришина О. Н., Еникеев К. М. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 7. С. 1530.

Институт органической и физической  
химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
30.VIII 1986

### ON THE MECHANISM OF ACTION OF PHOSPHORILATED DITHiocarbamates ON VULCANIZATION OF RUBBERS

Pudovik A. N., Khairullin V. K., Il'yasov A. V., Vasyanina M. A.,  
Aleksandrova I. A., Ismaev I. E., Ovcharov V. I.

#### Summary

Phosphorilated dithiocarbamates are the more active accelerators of sulfur vulcanization of rubber than ultraaccelerators of cimate and thiuram type. It has been shown with the aid of model reactions and Fourier NMR spectroscopy that in temperature conditions of vulcanization phosphorilated dithiocarbamates react with usual components of the rubber blend with formation of cimate, thiuram and other organophosphoric accelerators. The high activity of phosphorilated dithiocarbamates is probably the result of the reaction of intermediate reactive polyaryl phosphine with sulfur accompanied by strong activation of sulfur and formation of dimer of aryldithiophosphonic anhydride.