

Введение Сера относится к весьма распространенным в природе химическим элементам. В частности, сера и ее органические соединения содержатся в нефти, природном газе. Увеличение объемов добычи нефти привело к тому, что производство газовой серы в настоящее время существенно превышает ее квалифицированное потребление. Это определяет актуальность исследований, направленных на создание наукоемких продуктов на базе элементной серы. Элементная сера в настоящее время нашла применение в органическом синтезе, резиновой и шинной промышленности. Развитие последнего направления связано с использованием серы в качестве вулканизующего агента при производстве большинства резин. Как правило, для получения качественных резиновых изделий в состав резиновой смеси вводят системы с повышенным содержанием серы, что приводит к ее «выцветанию» на поверхность изделий. Следствием этого является загрязнение окружающей среды [1, 2]. В мировой практике проблему «выцветания» серы предлагается решать путем ее замены в рецептурах резин на полимерную и сополимерную серу, которые не только в существенно меньшей степени «выцветают» на поверхности резин, но и улучшают ряд физико-механических характеристик вулканизатов [3, 4]. В настоящее время разработаны методы получения полисульфидных олигомеров (ПСО) HS-R-SH по реакции сополимеризации серы с олефинами [5, 6, 7, 8, 9]. Условия реакции определяются используемым олефином. Отметим, что атомы сульфидной серы, содержащиеся в составе ПСО, потенциально способны выполнять функцию вторичных антиоксидантов, но их стабилизирующая способность невысока [10]. Повышение стабилизирующей способности ПСО может быть обеспечено введением в состав молекул ПСО фрагментов, способных более эффективно тормозить окисление полимеров, например, пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ). Это может быть обеспечено взаимодействием ПЗФ-соединений с концевыми гидросульфидными группами ПСО [11], либо использованием смесевых добавок ПСО с антиоксидантами класса фенолов. И в том, и в другом случае можно ожидать проявления синергизма антиокислительного действия [12]. Опираясь на выше приведенные факты, на наш взгляд, было рациональным получение полисульфидных добавок с использованием элементной серы, которые одновременно выполняли бы функции вулканизующего агента и стабилизатора для резин. Ранее было показано, что эффективными антиоксидантами являются фенольные стабилизаторы с сульфидными заместителями [13] и разработан метод синтеза бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) полисульфида по реакции серы с 2,6(ди-трет-бутил)фенолом (2,6-ДТБФ). Основными условиями для реализации данного процесса в расплаве авторами работы [14] было указано на необходимость использования эквимольного количества по отношению к 2,6-ДТБФ гидроксида калия, в работе [15] предложено проводить процесс в полярном растворителе. Однако в обоих случаях, несмотря на 5-10-кратный

избыток серы в реакции, не представлялось возможным завершение процесса с высокой конверсией 2,6-ДТБФ. Исходя из выше указанных обстоятельств, казалось целесообразным разработать синтез добавки бифункционального назначения путем объединения процесса сульфидирования замещенного фенола и реакции сополимеризации непредельного углеводорода с серой в одном технологическом процессе. Целью данной работы является разработка на основе серы технологического процесса получения бифункциональной добавки, включающей ПСО и серосодержащий антиоксидант с ПЗФ-фрагментом [16].

Экспериментальная часть Взаимодействие ди(трет-бутил)фенола (ДТБФ) с серой. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и трубкой для подачи газа помещали ДТБФ, серу, диметилформамид (ДМФА) и катализатор. Реакцию вели в течение 1,5 - 10 часов при температуре 140 °С с барботированием через реакционную систему инертного газа (азот). После окончания реакции кубовый продукт охлаждали до комнатной температуры и оставляли на сутки, в течение которых непрореагировавшая сера выпадала в осадок. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали ДМФА, который затем отгоняли под вакуумом.

Получение бифункциональной добавки. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и трубкой для подачи газа помещали ДТБФ, серу, ДМФА и катализатор. Реакцию вели в течение 1,5 часов при 140°С при перемешивании и барботировании азота через реакционную массу. По истечении 1,5 часов, предварительно остудив реакционную смесь до 50°С, добавляли ДЦПД в количестве, рассчитанном на остаточное количество серы, и продолжали реакцию при температуре 130 - 134°С в течение 3 часов. После окончания синтеза из реакционной массы отгоняли растворитель под вакуумом водоструйного насоса (Т = 60 °С, 7 мм.рт.ст.). Взаимодействие дициклопентадиена (ДЦПД) с серой проводили по методике [17]. рН определяли с помощью рН-метра рН 150 МИ «Измерительная техника» по методике [18].

Обще количество серы определяли с помощью универсального элементного анализатора CHNS-O Elementar Vario El cube. Газ-носитель гелий 250 мл/мин. Определение количества HS-групп проводили по ГОСТ 12812-80. ЯМР-спектры снимали на спектрометре «Gemini – 200». Рабочая частота прибора – 200 Гц для ядер ¹H. Образцы исследовались в растворе дейтеробензола при температуре 25°С [19].

Результаты и их обсуждение На первом этапе работы были оптимизированы условия взаимодействия ДТБФ с серой. В качестве исходных реагентов использованы 2,4- и 2,6-ДТБФ. Отметим, что процесс сульфидирования 2,4-замещенных фенолов серой в литературе не освещен. Взаимодействие ДТБФ с элементной серой осуществляли в ДМФА, учитывая тот факт, что проведение процесса в среде полярных растворителей ускоряет процесс вследствие возрастания нуклеофильности фенола. Анализ литературных данных показал, что основность среды может быть увеличена

путем применения совместно с полярным растворителем гидроксида щелочного металла [20]. В ходе данного исследования предложено использовать в качестве оснований промышленно производимые третичные амины ниже приведенной структуры - фенольные основания Манниха (ОМ): ОМ-1 2-диметил-аминометилфенол ОМ-2 2,6(диметил-аминометил)фенол ОМТ 4-диметил-аминометил-2,6-ди-трет-бутилфенол Выбор данных соединений обусловлен не только высокой нуклеофильностью ОМ, но и возможностью исключения стадии отмывки продукта от ОМ, поскольку они являются замещенными фенолами и могут выполнять функцию антиоксидантов. Согласно полученным данным (табл. 1), введение в ДМФА ОМ-2 приводит к повышению основности среды «ДМФА-ОМ» сравнимой с основностью среды «ДМФА-КОН». Таблица 1 - Данные pH сред

Вещество	ДМФА	ОМ-2	ДМФА:ОМ-2 (1,0:0,5 моль)	ДМФА: КОН (1,0:0,5 моль)	pH
7,5	8,0	10,9	11,4		

Проведенные ранее квантово-химические расчеты [21] показали, что при сульфидировании ДТБФ элементной серой более реакционноспособным является 2,6-ДТБФ по сравнению с 2,4-ДТБФ, что было подтверждено экспериментальными данными. Согласно полученным в ходе работы результатам, 2,4-ДТБФ в отличие от 2,6-ДТБФ не вступил во взаимодействие с элементной серой в присутствии каталитических количеств ОМт (табл. 2, опыт 1, 2). Таблица 2 - Состав реакционной смеси и условия проведения реакции взаимодействия ДТБФ с серой (T=140 °C, ДМФА, барботирование азота) № опыта

ДТБФ, моль	Сера (S8), моль	Основание	Время реакции, мин	Эл. анализ S, %	Конверсия ДТБФ*, %	2,6-ДТБФ	2,4-ДТБФ	Тип	Количество, моль (%мас. от 2,6-ДТБФ)
1	1,0	1,45 ОМт	0,008 (1,0)	90	1,0	2	1,0	1,45 ОМт	0,04 (5,0)
3	1,0	1,45 КОН	0,10 (2,7)	90	1,0	4	1,0	1,45 КОН	0,10 (2,7)
5	1,0	1,45 КОН	0,19 (5,0)	90	5,0	6	1,0	1,45 КОН	1,0 (27,0)
7	1,0	1,45	16,2	75,3	7	1,0	1,45	-	360
8	1,0	1,45 ОМт	0,004 (0,5)	180	13,6	63,1	9	1,0	1,45 ОМт
10	1,0	1,45 ОМт	0,008 (1,0)	120	21,0	97,3	11	1,0	1,45 ОМт
12	1,0	1,45 ОМ-2	0,008 (1,0)	210	21,0	97,4	13	1,0	1,45 ОМ-2
14	1,0	1,45 ОМ-1	0,008 (1,0)	180	20,0	96,1			

*Конверсия ДТБФ определялась методом спектроскопии ЯМР ¹H путем сравнения интегральных интенсивностей пиков, относящихся к протонам, находящимся в мета- и пара-положениях арильного кольца НВ/НА. При замене ОМт на КОН (2,7 %мас. от 2,4-ДТБФ) также не удалось получить бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)полисульфид (табл. 2, опыт 3, 4). Лишь при увеличении количества КОН до эквимольного по отношению к 2,4-ДТБФ и времени синтеза до 10 часов была достигнута конверсия 2,4-ДТБФ 75 % (табл. 2, опыт 6). Вследствие низкой реакционной способности 2,4-ДТБФ в реакции сульфидирования серой, получение бифункциональной добавки осуществлено с использованием 2,6-ДТБФ. В качестве олефина использован ДЦПД, поскольку ПСО, полученные на его основе зарекомендовали себя хорошими вулканизирующими агентами [22] и могут быть получены в достаточно мягких

условиях без участия катализатора. Реакцию вели в две стадии. На первой стадии происходило взаимодействие 2,6-ДТБФ с серой с образованием полисульфидного стабилизатора с ПЗФ-фрагментами при оптимизированных условиях (ДМФА, подача азота со скоростью 100 л/час, $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 90\text{ мин}$). Реакцию вели в 10-кратном избытке серы (схема 1). Этот процесс носит обратимый характер, причиной которого является частичная ионизация сероводорода с образованием гидросульфид-анионов. Проведение реакции с барботажем через реакционную массу сухого азота обеспечивает удаление сероводорода и смещение равновесия в сторону образования продуктов. Избыточно взятая сера далее взаимодействовала с добавляемым в реакционную систему ДЦПД: Схема 2 Варьирование соотношения исходных 2,6-ДТБФ и ДЦПД позволяет получать продукты с различным содержанием соолигомера ДЦПД-Sx и ПЗФ-Sy. Введение в реакционную систему на второй стадии Тиурама Д сопровождается понижением степени сульфидности ПСО [17]. Физико-химические характеристики полученных добавок приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Условные обозначения и основные физико-химические характеристики изучаемых добавок

Условное обозначение	Реагенты, моль	Среднее число атомов серы в полисульфидном фрагменте, мас. %	Общее содержание серы, мас. %	Содержание HS-групп, мас. %	Верхняя граница ММ	2,6-ДТБФ	ОМт	ДЦПД	x у	ДЦПД-S4/ ПЗФ-Sy (90/10)	0,12	0,03	0,001	0,23	4	2÷4	45,3	0,49	6000	ДЦПД-S4/ ПЗФ-Sy (80/20)	0,12	0,06	0,002	0,20	4	2÷4	44,5	0,57	5000	ДЦПД-S4/ ПЗФ-Sy (70/30)	0,12	0,09	0,003	0,17	4	2÷4	43,1	0,61	3000	ДЦПД-S2/ ПЗФ-Sy (90/10)	0,08	0,03	0,001	0,30	2	2÷4	33,2	0,12	10000	ДЦПД-S4	0,12	-	-	0,23	4	-	49,3	0,90	6000	ДЦПД-S2	0,08	-	-	0,30	2	-	38,2	0,65	10000	ПЗФ-Sy	1,45	1,0	0,008	-	-	2÷4	20,6	0,13	600
Наряду с реакцией сополимеризации серы с ДЦПД протекает, по-видимому, взаимодействие образовавшегося ПЗФ-Sy с концевыми гидросульфидными группами соолигомера ДЦПД-Sx (схема 3). Схема 3 Косвенным подтверждением данного положения являются данные о понижении количества SH-групп (табл. 3) в сравнении с сополимером ДЦПД и серы, получаемым по схеме 2. Проведено исследование стабилизирующей и вулканизующей способности синтезированных добавок. Было установлено, что замена серы на синтезированные бифункциональные добавки приводит к получению эластичных вулканизатов при сохранении их прочностных характеристик на уровне контроля, обеспечивая дополнительную стабилизирующую функцию [23].	Выводы 1. Проведена оптимизация синтеза бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)полисульфида. Выявлены условия проведения процесса сульфидирования 2,6-ди-трет-бутифенола элементной серой со 100 % конверсией. 2. Установлено, что процесс взаимодействия 2,4-ди-трет-бутилфенола с серой протекает в условиях щелочного катализа при эквимольном к 2,4-ДТБФ количеству КОН. 3. Отработан однореакторный метод синтеза бифункциональной полисульфидной добавки по реакции 2,6-ди-трет-																																																																														

бутилфенола с серой и дициклопентадиеном, позволяющий регулировать степень сульфидности и количество пространственно-затрудненной фенольной составляющей.