

УДК 678.048

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФЕНАМИДА Ц С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА****Морин А.С., Иванкина О.М.***Волжский политехнический институт, филиал ФГБ ОУ «Волгоградский государственный технический университет», Волжский, e-mail: ivankin63@mail.ru*

Статья посвящена исследованию закономерностей получения эффективного ускорителя вулканизации сульфенамида Ц с использованием пероксида водорода. В качестве окисляющего агента в процессе получения сульфенамидов чаще других используют гипохлорит натрия. Процесс сопровождается образованием большого количества сточных вод с высоким содержанием хлоридов и щелочей. Преимуществом применения пероксида водорода является снижение содержания нежелательных неорганических примесей в сточных водах и высокое качество целевого продукта. Были исследованы различные факторы, влияющие на выход и качество получаемого сульфенамида Ц. К таким факторам относятся молярное соотношение исходных реагентов (2–меркаптобензтиазола и циклогексиламина), температура синтеза, концентрация пероксида водорода. По результатам лабораторных экспериментов были установлены закономерности, позволяющие повысить селективность процесса и получить целевой продукт с высоким содержанием основного вещества и высоким технологическим выходом.

**Ключевые слова:** сульфенамид Ц, N-циклогексил-2–бензтиазолилсульфенамид, 2–меркаптобензтиазол, циклогексилламин, пероксид водорода, ускоритель вулканизации, ди-(2–бензтиазолил)-дисульфид

**DEVELOPING OF N-CYCLOHEXYL-2–BENZTHIAZOLYL SULFONAMIDE PREPARATION METHOD BY USING HYDROGEN PEROXIDE****Morin A.C., Ivankina O.M.***Volzhsky Polytechnical Institute, branch of Volgograd State Technical University, Volzhsky, e-mail: ivankin63@mail.ru*

The article is devoted to the research of the regularities of obtaining an effective vulcanizing accelerator of N-cyclohexyl-2-benzthiazolyl sulfonamide using hydrogen peroxide. Sodium hypochlorite is used most often as an oxidation agent in the process of obtaining sulfonamids. The process is accompanied by the formation of a large amount of wastewater with a high content of chlorides and alkalis. The advantage of using hydrogen peroxide is the impoverishment of undesirable inorganic impurities in wastewater and the high quality of the desired reaction product. Various factors that influence efficiency and property of N-cyclohexyl-2-benzthiazolyl sulfonamide were researched. Such factors include the molecular ratio of initial reagents the fusion temperature, the concentration of hydrogen peroxide. The regularities that let increase selectivity of the process and obtain the desired reaction product with a high content of parent substance and a high process yield was determined based on the research findings.

**Keywords:** N-cyclohexyl-2-benzthiazolyl sulfonamide, 2-mercaptobenzothiazole, cyclohexylamine, hydrogen peroxide, vulcanizing accelerator, 2,2'-dithio(bis)benzothiazole

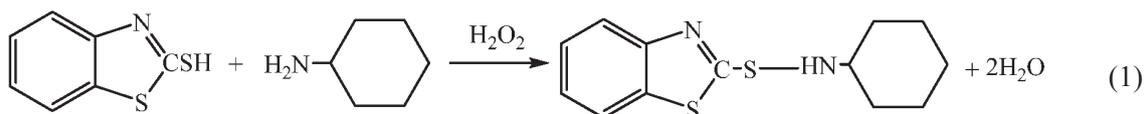
Среди многочисленных классов полифункциональных органических соединений интерес представляют производные сульфеновых кислот и особенно их амиды. Это обусловлено, прежде всего, их уникальными свойствами, которые позволяют использовать сульфенамиды в качестве эффективных ускорителей вулканизации, а также неокрашивающихся антиозонантов, фунгицидов и бактерицидов.

N-циклогексил-2–бензтиазолилсульфенамид (сульфенамид Ц, САЦ) широко применяют в качестве ускорителей вулканизации в шинной и резино-технической промышленности. САЦ обычно получают по реакции окислительной конденсации 2–меркаптобензтиазола (2–МБТ) и циклогексиламина (ЦГА). Растворителем может служить избыток исходного амина. В качестве окисляющего агента чаще других используют гипохлорит натрия. Основным недостатком

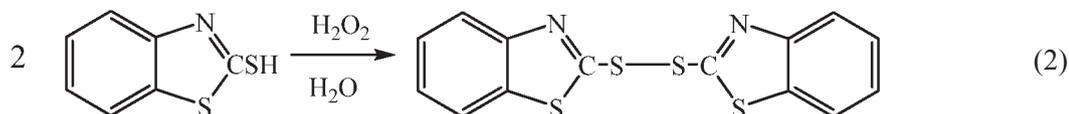
технологических процессов с применением указанного окислителя является образование больших объемов сточных вод с высоким содержанием минеральных солей [1].

В связи с изложенным, а также с учетом постоянного роста мирового производства сульфенамидов, особую актуальность приобретает изыскание новых подходов к синтезу амидов сульфеновых кислот с использованием экологически чистых окислителей. Замена гипохлорита натрия на пероксид водорода позволяет исключить присутствие хлорида натрия в реакционной массе, а также обеспечивает получение САЦ с высоким содержанием основного вещества.

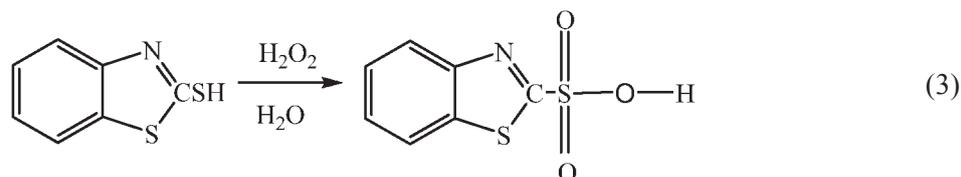
Известно, что реакция окислительной конденсации протекает по сложному механизму, состоящему из большого числа элементарных превращений [2,3]. В целом основная реакция может быть описана схемой:



Одновременно с получением САЦ могут протекать реакция димеризации 2-МБТ с образованием ди-(2-бензтиазолил)-дисульфида:



Также в условиях процесса идет окисление 2-МБТ до 1,3-бензтиазол-2-сульфоновой кислоты:



Протекание реакций (2) и (3) снижает селективность процесса, ухудшает качество и снижает технологический выход целевого продукта.

Факторами, влияющими на протекание основной и побочных реакций, являются мольное соотношение исходных реагентов (2-МБТ и ЦГА), температура синтеза, количество воды в реакционной массе и некоторые другие [4,5,6].

С целью установления влияния различных факторов на качество и выход получаемого САЦ в лаборатории были проведены его синтезы окислением 2-МБТ и ЦГА пероксидом водорода. Необходимо было определить те условия проведения реакции при которых сокращается доля побочных реакций (2) и (3). Реакция (2), идущая с образованием ди-(2-бензтиазолил)-дисульфида, ведет к снижению качества целевого продукта. Содержание этой примеси регламентируется в технической документации и не должно превышать 2%. В реакции (3) образуется 1,3-бензтиазол-2-сульфоновая кислота, которая хорошо растворяется в воде и не загрязняет целевой продукт, но при этом идут безвозвратные потери исходного 2-МБТ.

#### Экспериментальная часть

В трехгорлый реактор объемом 250 мл, снабженный термометром, обратным холодильником, мешалкой, устройством для подачи перекиси водорода, загружают расчетное количество ЦГА. Включают мешалку и небольшими порциями загружают

расчетное количество 2-МБТ. Массу перемешивают до полного растворения 2-МБТ, при необходимости подогревая ее до температуры 60–70°C. Затем полученную циклогексиламинную соль 2-МБТ охлаждают до температуры 20–25°C и при перемешивании дозируют раствор пероксида водорода. Скорость подачи пероксида водорода регулируют в зависимости от температуры реакционной массы. Суспензию сульфенамида фильтруют, промывают водой и сушат до постоянной массы при 60°C. Анализ готового продукта проводят в соответствии с требованиями ТУ 113-00-05761637-02-95.

#### Обсуждение результатов

Для определения оптимальных условий процесса было изучено влияние следующих факторов на выход и качество САЦ:

- мольное соотношение 2-МБТ и ЦГА;
- концентрация пероксида водорода;
- температура окисления.

1. Влияние мольного соотношения 2-МБТ и ЦГА на выход САЦ

В лабораторных условиях проделаны синтезы САЦ с мольным соотношением 2МБТ:ЦГА равное 1:1,2, 1:2, 1:4, 1:6. Было установлено, что оптимальное соотношение 2МБТ:ЦГА=1:4. При этом наблюдается наибольший выход целевого продукта, который составляет 80%. Это связано с тем, что при снижении мольного соотношения до 1:1,2; 1:2 во-первых, возрастает доля побочных реакций ведущих к снижению выхода, во-вторых, циклогексиламинная соль 2-МБТ не полностью растворяется

при соотношениях меньших чем 1:4, что так же ведет к увеличению доли побочной реакции, идущей с образованием ди-(2-бензтиазолил)-дисульфида.

2. Влияние концентрации пероксида водорода на выход САЦ

В лаборатории провели синтезы с концентрацией пероксида водорода 8%, 13%, 34%. Было установлено, что максимальный выход САЦ (80%) был достигнут при концентрации раствора окислителя 13%.

Снижение выхода САЦ до 58% при использовании пероксида водорода с концентрацией 34% связано с увеличением доли побочных реакций, идущих с образованием 1,3-бензтиазол-2-сульфоновой кислоты и ди-(2-бензтиазолил)-дисульфида. 1,3-бензтиазол-2-сульфоновая кислота хорошо растворяется в воде и отделяется от САЦ при фильтрации и промывке, ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид при этом остается в осадке и снижает качество САЦ. Содержание ди-(2-бензтиазолил)-дисульфид в конечном продукте при концентрации пероксида водорода 34% составляет 4%, а при концентрации 13% – 0,7%.

3. Температура окисления

Проведенные синтезы САЦ в интервале температур 15–450С показали, что опти-

мальная температура 20–25°С, т. к. при этом наблюдается наибольший технологический выход, который составляет 80%. При температуре больше 25°С выход снижается до 67% т.к. увеличивается доля побочных реакций.

Таким образом по результатам экспериментов было установлено, что оптимальное соотношение 2-МБТ:ЦГА составляет 1:4, оптимальная концентрация пероксида водорода 13%, температура синтеза 20–25°С. В этих условиях наблюдается наибольший технологический выход, который составляет 80%. Содержание САЦ по результатам анализа составляет 98%.

#### Список литературы

1. Химия и технология ускорителей вулканизации бензтиазольного типа: монография / Г.М. Бутов, О.М. Иванкина, М.В. Крякунов, Т.В. Рудакова / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2013. – 196 с.
2. Акчурина Р.А., Дворецкий С.И., Казаков А.С. // ЖПХ. 1989. – №3. – С.630–636.
3. Игнатов В.А., Лазовенко А.Н., Желобкова И.В. // ЖОрХ. – 1981. – Т.51, № 3. – С. 685–686.
4. Пат. США 5436346, МКИ7С07D277/80, 1995.
5. Пат. Китая CN 102838562 (2012).
6. Пат. Китая CN 102850294 (2013).