

**РОЛЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ
(ВУЛКАНИЗАЦИИ) КАУЧУКА**

Б. А. Догадкин, Э. Н. Беляева

Несмотря на большое количество исследований, механизм процесса вулканизации до сих пор окончательно не выяснен. В частности, нет единого мнения относительно характера реакций, протекающих в процессе вулканизации: одни исследователи считают, что процесс вулканизации определяется в основном реакциями ионного характера, другие полагают, что эти реакции являются радикальными. Поэтому нами была проведена работа с целью получения данных о характере реакций в процессе серной вулканизации каучука.

Для облегчения изучения механизма протекающих при вулканизации реакций были выбраны мягкие условия вулканизации. В качестве вулканизующих систем были применены системы: ди-2-бензотиазилдисульфид (ДБТД) — сероводород, перекись бензоила (ПБ) — сероводород, сернистый газ — сероводород, которые являются источниками серы *in statu nascendi* при комнатной температуре.

Как нами было установлено [1], дибензотиазилдисульфид взаимодействует с сероводородом при 20° С в бензole или толуоле, согласно уравнению:



с количественным выходом меркаптобензотиазола и элементарной серы (рис. 1). Каких-либо других продуктов реакции не обнаружено. В тех же условиях при реакции перекиси бензоила с сероводородом выделяются бензойная кислота и элементарная сера:



но скорость реакции при этом значительно меньше, чем в первом случае (рис. 2), хотя энергия связи — S — S — существенно выше, чем энергия — O — O — связи.

При взаимодействии сернистого газа с сероводородом в аналогичных условиях элементарная сера выделяется согласно известному уравнению:



Так как многие исследователи считают, что сера *in statu nascendi* способна вулканизовать каучук, мы ожидали от этих систем проявления вулканизующего (структурообразующего) действия на каучук.

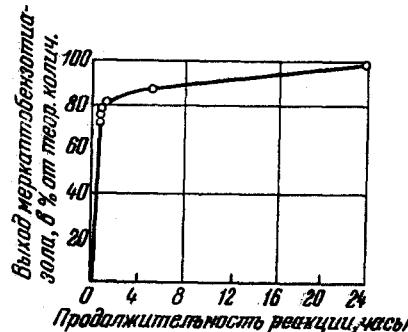


Рис. 1. Кинетика образования меркаптобензотиазола при взаимодействии дибензотиазилдисульфида с сероводородом в толуоле при 20° С

Вулканизующее действие этих систем оценивалось нами по их способности вызывать гелеобразование 5%-ных толуольных растворов золь-фракции очищенного натрийбутадиенового («пищевого») каучука. С этой целью в свежеприготовленные растворы каучука вводилось определенное количество х. ч. дibenзотиазилдисульфида или перекиси бензоила, после чего растворы насыщались сероводородом и выдерживались при комнатной температуре. В случае системы сернистый газ — сероводород растворы каучука предварительно прогревались в течение 30 минут при 85—90° и после охлаждения попеременно насыщались сернистым газом и сероводородом.



Рис. 2

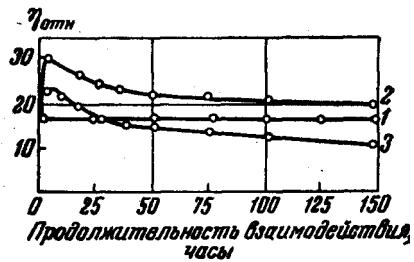


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика образования бензойной кислоты при взаимодействии перекиси бензоила с сероводородом в бензоле при 20°

Рис. 3. Изменение относительной вязкости растворов каучука при действии системы дibenзотиазилдисульфид — сероводород (1 — исходный раствор каучука; 2 — 2 % ДБТД + H₂S; 3 — 4 % ДБТД + H₂S)

Однако, несмотря на выделение во всех этих случаях серы *in statu nascendi*, вулканизация не имела места.

Для системы дисульфид — сероводород измерялось изменение относительной вязкости растворов каучука (рис. 3), снимались инфракрасные спектры и определялось содержание связанный серы как в каучуке, осаждавшемся из растворов метанолом, так и в оставшейся неосажденной части каучука, полученной испарением маточного раствора *.

Как видно из данных анализа каучука, в результате последовательного воздействия дисульфидом и сероводородом присоединение серы к каучуку является неравномерным: осаждаемая фракция (90% по весу) практически не содержит связанный серы (0,04—0,10%), в то время как неосаждаемая метанолом часть каучука содержит 1,2—1,6% связанный серы. Инфракрасный спектр осажденной части аналогичен инфракрасному спектру исходного каучука, а у неосаждаемой части содержание двойных связей 1—4 уменьшается на 3%, содержание двойных связей 1—2 при этом не изменяется **. Таким образом, из полученных результатов вытекает, что сера *in statu nascendi* не вызывает вулканизации растворов каучука. Однако ниже излагаются данные, свидетельствующие о том, что эти системы могут при определенных условиях вызывать вулканизацию каучука при комнатной температуре.

1. Система дibenзотиазилдисульфид — сероводород

В этом случае вулканизация имеет место, если растворы каучука с дисульфидом перед насыщением сероводородом облучаются рассеян-

* Связанная сера определялась после кипячения образцов с 10%-ным раствором сульфита натрия (для удаления свободной серы) и обработки 1%-ным раствором NaOH (для удаления меркаптобензотиазола).

** В нашей более ранней публикации [1] приведены ошибочные данные о существенно большей потере двойных связей.

ным солнечным или ультрафиолетовым светом. При этом, в зависимости от продолжительности облучения достигается та или иная скорость вулканизации (рис. 4, 5, 6). Как видно из данных рисунков, существуют определенные пределы времени облучения, ограничивающие явление желатинирования. До некоторого значения времени облучения, так же как и после продолжительного облучения, гелеобразование не наблюдается.

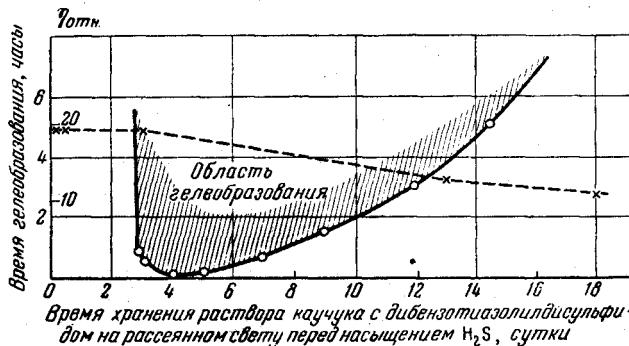


Рис. 4. Зависимость времени гелеобразования растворов каучука под действием сероводорода от продолжительности предварительного хранения их с дубензотиазолидисульфидом (4%) на рассеянном свете

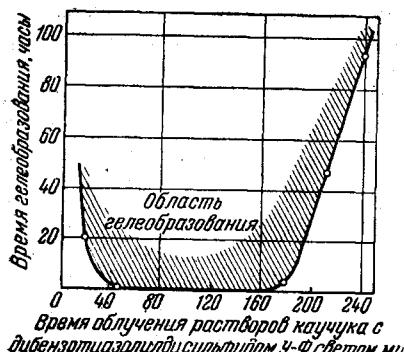


Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования растворов каучука под действием сероводорода от продолжительности предварительного облучения их с дубензотиазолидисульфидом (4%) ультрафиолетовым светом

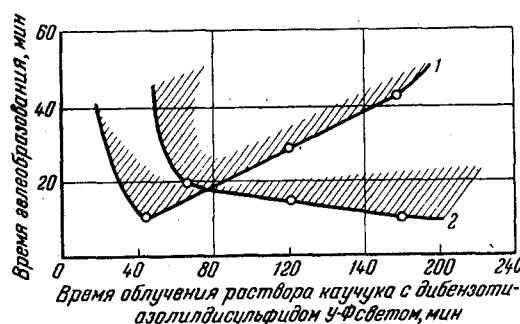


Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования растворов каучука под действием сероводорода от продолжительности предварительного облучения их с дубензотиазолидисульфидом (4%) ультрафиолетовым светом (1 — на воздухе; 2 — в азоте)

Наличие области гелеобразования, по-видимому, связано с существованием в растворе радикалов каучука, возникающих в результате действия на каучук короткоживущих сульфенильных радикалов, образующихся при фотохимической диссоциации дисульфида. Наблюдается связь между характером изменения относительной вязкости растворов каучука при хранении с дисульфидом на свету и их способностью к гелеобразованию под действием сероводорода (рис. 7, 4). Периоду наибольшего изменения вязкости растворов соответствует область гелеобразования. В облученном растворе каучука, содержащем ДБТД, качественной реакцией (по образованию меркаптида свинца) констатировано наличие меркаптобензоизаола. На скорость и степень гелеобразования влияет состав газовой фазы над раствором: в среде азота гелеобразование наступает позднее, но сохраняется дольше, чем на воздухе (рис. 6).

Процесс вулканизации ингибируется рядом веществ, например, гидрохиноном, фенил- β -нафтиламином, триэтаноламином, дифенилгуанидином.

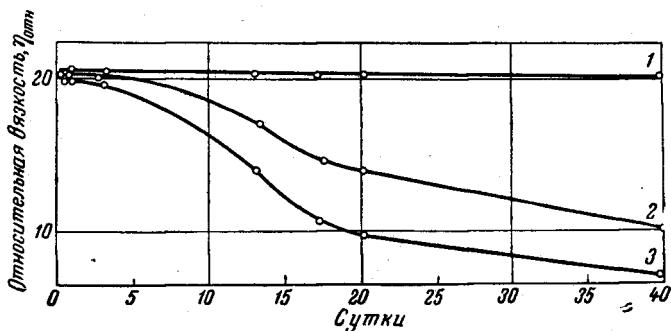


Рис. 7. Изменение относительной вязкости растворов каучука при хранении с дифенилгидросульфидом на рассеянном свете (1 — исходный раствор каучука; 2 — с 2% ДБТД; 3 — с 4% ДБТД при 20°)

2. Система перекись бензоила — сероводород

Эта система вулканизует каучук в присутствии амина (фенил- β -нафтиламина), но при большом избытке фенил- β -нафтиламина (при молярном соотношении амина к перекиси больше 20 : 1) структурирующее действие системы не имеет места. Эти данные находятся в противоречии с данными Долгоплоска с сотрудниками [2], которые наблюдали желатинирование растворов каучука под влиянием перекиси бензоила и сероводорода и объяснили его протеканием радикальной реакции между перекисью и сероводородом:



В действительности же, как следует из приведенных выше данных, желатинирование в их опытах наблюдалось, очевидно, благодаря присутствию в каучуке следов фенил- β -нафтиламина, а не вследствие реакции [4]. Возможно, что реакция перекиси бензоила с сероводородом протекает по типу описанных Разуваевым [3] окислительно-восстановительных ионных реакций, и лишь в присутствии амина реакция становится радикальной.

В литературе имеются указания на радикальный характер реакции перекиси бензоила с некоторыми аминами (исследования Багдасарьяна [4], Чалтыжкина [5], Хорнера [6], Имого [7] и др.).

С целью получения данных, дополнительно подтверждающих радикальный характер реакции перекиси с амином, мы провели специальное исследование реакции перекиси бензоила с фенил- β -нафтиламином.

В результате проведенных опытов установлено, что перекись бензоила при комнатной температуре в растворе эфира энергично реагирует с фенил- β -нафтиламином с образованием бензойной кислоты и O-бензоил-N-фенил-N- β -нафтилгидроксиламина. Выход бензойной кислоты зависит от соотношения реагирующих веществ. При эквимолярном соотношении количество бензойной кислоты соответствует стехиометрии бимолекулярной реакции. При соотношении 2 : 1 реакция приводит к выделению бензойной кислоты в количествах, больших, чем это соответствует уравнению бимолекулярной реакции. Продукт реакции O-бензоил-N-фенил-N- β -нафтилгидроксиламин вызывает, аналогично исходному амину, распад перекиси бензоила (с образованием бензойной кислоты).

На основании этих результатов может быть предложена следующая схема взаимодействия перекиси с амином:

1. $\text{ROOR} + \text{R}'\text{R}''\text{NH} \rightarrow [\text{ROOR} \cdot \text{R}'\text{R}''\text{NH}] \rightarrow \text{ROH} + \text{RO}^\bullet + \text{R}'\text{R}''\text{N}^\bullet$ инициирование цепи
2. $\text{RO}^\bullet + \text{R}'\text{R}''\text{NH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}'\text{R}''\text{N}^\bullet$
3. $\text{R}'\text{R}''\text{N}^\bullet + \text{ROOR} \rightarrow \text{R}'\text{R}''\text{NOR} + \text{RO}^\bullet$
4. $\text{ROOR} + \text{RONR}'\text{R}'' \rightarrow [\text{ROOR} \cdot \text{RONR}'\text{R}''] \rightarrow 3\text{RO}^\bullet + \text{NR}'\text{R}''$ } развитие цепи
5. $\text{RO}^\bullet + \text{R}'\text{R}''\text{N}^\bullet \rightarrow \text{RONR}'\text{R}''$
6. $\text{RO}^\bullet + \text{RO}^\bullet \rightarrow \text{ROOR}$ } обрыв цепи
7. $\text{R}'\text{R}''\text{N}^\bullet + \text{R}'\text{R}''\text{N}^\bullet \rightarrow \text{R}'\text{R}''\text{NNR}'\text{R}''$

где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ и $\text{R}'' = \text{C}_{10}\text{H}_7$.

Далее нами было установлено, что О-бензоил-N-фенил-N-β-нафтилгидроксиламин более энергично инициирует вулканизующее действие системы перекись бензоила — сероводород, чем исходный амин. Добавление небольших количеств О-бензоил-N-фенил-N-β-нафтилгидроксиламина вызывало мгновенное гелеобразование растворов каучука. В ряде случаев вулканизация протекала так глубоко, что гель получался в виде крошки. Такого сильного гелеобразования не наблюдалось в случае фенил-β-нафтиламина.

3. Система сернистый газ — сероводород

Вулканизующее действие этой системы проявляется при применении свежеприготовленных, непрогретых растворов каучука. Гелеобразование происходит через 1,5—2 часа после насыщения растворов газами.

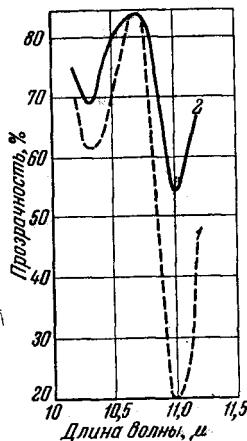


Рис. 8

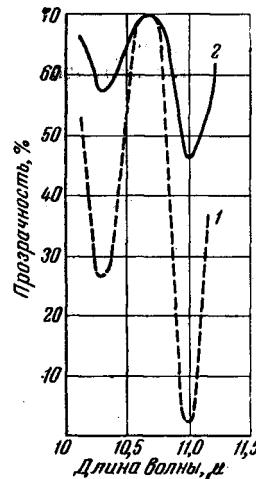


Рис. 9

Рис. 8. Инфракрасный спектр геля, полученного вулканизацией системой дибензотиазиддисульфид — hv — сероводород в области полос поглощения двойных связей (1 — спектр исходного каучука; 2 — спектр геля)

Рис. 9. Инфракрасный спектр геля, полученного вулканизацией системой перекись бензоила — сероводород в присутствии фенил-β-нафтиламина, в области полос поглощения двойных связей (1 — спектр исходного каучука; 2 — спектр геля)

Если раствор перед насыщением газами предварительно прогреть при 90° в течение 30 минут, то гелеобразование не наблюдается. Гидрохинон, дифенилгуанидин, фенил-β-нафтиламин ингибируют вулканизующее

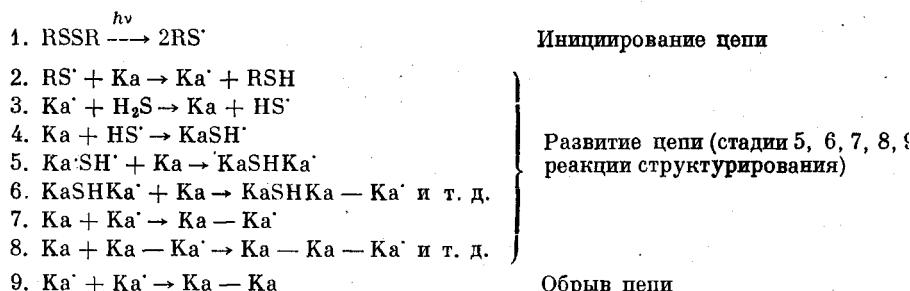
действие этой системы. Ингибирующее действие этих добавок, а также предварительного прогрева, по-видимому, связано с разрушением имеющихся в самом каучуке перекисей, необходимых для инициирования вулканизации.

Содержание связанной серы в гелях, полученных действием ДБТД и сероводорода, ПБ и сероводорода составляло 0,6—0,7%. Инфракрасные спектры гелей показали, что в первом случае исчезло 27% двойных связей типа 1—4 и 60% типа 1—2; при вулканизации системой перекись бензоила + амин + сероводород исчезло 60% двойных связей типа 1—4 и 75% двойных связей типа 1—2 (рис. 8 и 9).

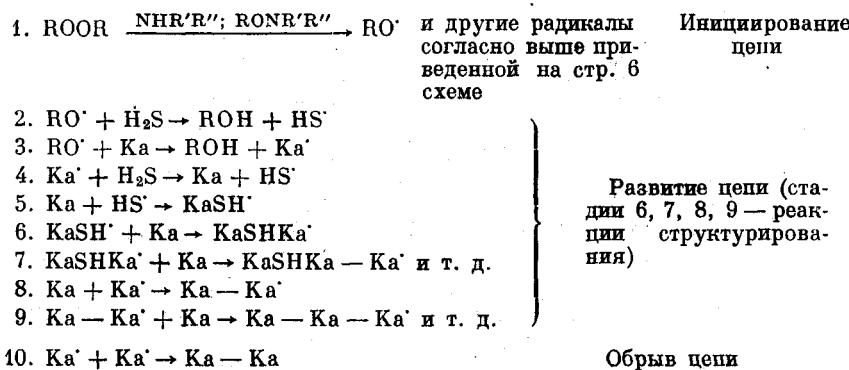
4. Обсуждение результатов

Полученные данные: наблюдаемое образование меркаптобензотиазола при хранении каучука с дibenзотиазолидисульфидом на рассеянном свете; ингибирующее действие добавок аминов, гидрохинона при вулканизации системами дibenзотиазолидисульфид — сероводород, сернистый газ — сероводород; нестехиометрический выход бензойной кислоты при взаимодействии перекиси бензоила с каучуком в присутствии амина; исчезновение при гелеобразовании большого количества двойных связей каучука, несоответствующее количеству присоединенной серы; роль предварительного прогрева при вулканизации по Пичи и некоторые другие установленные кинетические особенности позволяют сделать вывод, что все исследованные нами случаи низкотемпературного структурирования (вулканизации) идут по радикальному механизму и могут быть описаны с помощью следующих схем:

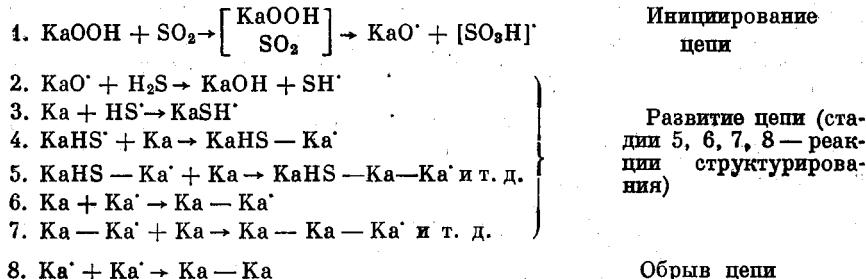
1. Вулканизация (структурообразование) каучука системой дibenзотиазолидисульфид — сероводород



2. Вулканизация (структурообразование) каучука системой перекись + амин + сероводород



3. Вулканизация (структурообразование) каучука системой сернистый газ — сероводород



где Ка — молекула каучука; ROOR — перекись бензоила; RSSR — дибензотиазилдисульфид; Ка[·] — полимерный радикал углеводорода каучука, образующийся в результате отрыва водорода из α -метиленовой группы или от третичного атома углерода; KaSH[·] — полимерный радикал, образующийся при присоединении HS[·] к двойной связи молекулы каучука; Ка — Ка[·] — полимерный радикал, образующийся при присоединении Ка[·] к двойной связи молекулы каучука.

Эффект структурирования (вулканизации) под действием дибензотиазилдисульфида с сероводородом является результатом реакций 5, 6, 7, 8 и 9, в которых возникают поперечные связи между молекулами каучука. В реакции 9 эта связь образуется при взаимодействии двух полимерных радикалов, возникающих в результате отрыва водорода из α -метиленовой группы молекулы каучука. Эта реакция представляет собой одну из возможных реакций обрыва цепи. В реакциях 5, 6, так же как и в реакциях 7, 8, поперечные связи возникают в результате взаимодействия свободных радикалов с двойными связями. Так как количество присоединившейся серы существенно меньше количества потерянных двойных связей, то очевидно, что возникновение этих радикалов приводит к развитию полимеризационной цепи, охватывающей несколько молекул каучука.

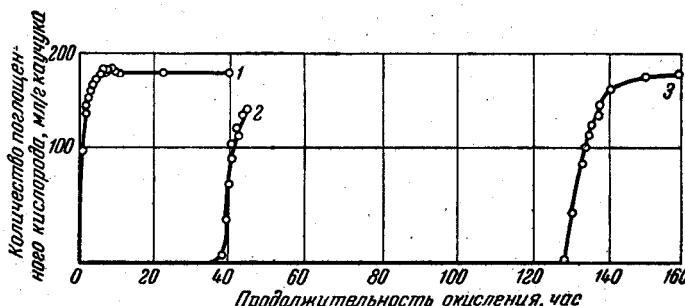


Рис. 10. Кинетика окисления натурального каучука при 140° без введения ингибитора (1), при введении 1% фенил- β -нафтиламина (2) и при введении 1% О-бензоил-N-фенил-N- β -нафтилгидроксилиамина (3)

Совершенно очевидно, что развитие полимеризационной цепи ограничивается стерическими условиями и высокой вязкостью системы. По данным Догадкина [8], в случае вулканизации твердого каучука дибензотиазилдисульфидом при температуре 143° на каждый акт инициирования падает не более 2—3 актов структурирования. Высокую вязкость системы, однако, можно рассматривать как благоприятный фактор структурирования, поскольку в вязкой среде полимерные радикалы обладают большей продолжительностью жизни. Поскольку эффект структурирования

наблюдается после взаимодействия с сероводородом, очевидно, что реакции 4, 5, 6 являются наиболее вероятными.

Интересно отметить, что не содержащий иминного водорода продукт взаимодействия перекиси бензоила с фенил- β -нафтиламином О-бензоил-N-фенил- β -нафтилгидроксиламин (в литературе до сих пор не описанный) является сильным ингибитором процесса окисления каучука (рис. 10).

Это также служит косвенным указанием на радикальный характер описанных нами случаев процесса низкотемпературного структурирования (вулканизации) каучука.

Выводы

1. Элементарная сера, выделяющаяся *in statu nascendi* при комнатной температуре при реакциях дibenзотиазилдисульфида с сероводородом, перекиси бензоила с сероводородом и сернистого газа с сероводородом, не вызывает вулканизации каучука. При этом для случая системы дibenзотиазилдисульфид — сероводород наблюдается присоединение серы в количестве 1,2—1,6% к небольшой части каучука, не приводящее к эффекту структурирования. Основная часть каучука (около 90% по весу) по данным спектрального анализа не изменяется. Наблюдаемое в этом случае присоединение серы к каучуку происходит, по-видимому, по ионному механизму.

2. Низкотемпературная вулканизация (структурообразование) каучука системой дibenзотиазилдисульфид — сероводород проявляется при условии предварительного облучения растворов каучука, содержащего дисульфид, рассеянным или ультрафиолетовым светом.

Скорость структурирования зависит от продолжительности облучения и обусловлена взаимодействием с сероводородом полимерных каучуковых радикалов, возникших в результате дегидрирования каучука бензотиазильными радикалами, образовавшимися при фотодиссоциации дисульфida.

3. Структурирование (вулканизация) каучука системой перекись бензоила — сероводород наблюдается в присутствии амина, в частности фенил- β -нафтиламина, необходимого для образования свободных бензотиазильных радикалов в результате реакции перекиси с амином. Перекисные радикалы в данном случае действуют подобно бензотиазильным радикалам в случае системы дibenзотиазилдисульфид — сероводород.

4. Низкотемпературная вулканизация каучука по Пичи (система сернистый газ — сероводород) происходит при наличии перекисей самого каучука. Предварительный прогрев растворов каучука нарушает структурирование.

5. При вулканизации каучука системами дibenзотиазилдисульфид — сероводород, перекись бензоила — сероводород наблюдается присоединение серы к каучуку в количестве 0,6—0,7% и значительная потеря двойных связей, которая достигает для связей типа 1—4 — 60% и 1—2 — 75%.

6. Предложены схемы радикального цепного взаимодействия для процессов низкотемпературного структурирования (вулканизации) каучука под действием систем: дibenзотиазилдисульфид — сероводород, перекись бензоила — сероводород, сернистый газ — сероводород.

7. Изучена реакция перекиси бензоила с фенил- β -нафтиламином. Получено новое соединение О-бензоил-N-фенил- β -нафтилгидроксиламин, являющееся сильным ингибитором окисления каучука.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, J. Polymer. Sci., 30, 351, 1958.
2. Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусаалимский, Е. Н. Тинякова, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1958, 469.
3. Г. А. Разуваев, ЖХХ, 26, 473, 1956.
4. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Проблемы механизма органических реакций, Изд. АН Укр. ССР, Киев, 1954, стр. 88.
5. О. А. Чалтыкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 354.
6. L. Horner, E. Schwenk, Ann., 566, 69, 1950. L. Horner J. Polymer. Sci., 18, 438, 1955.
7. M. Imoto, T. Otsu, K. Kimura, J. Polymer. Sci., 15, 475, 1955; M. Imoto, S. Choe I. Polymer. Sci., 15, 485, 1955.
8. Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, М. С. Фельдштейн, А. В. Добромыслова и др. Коллоид. ж., 17, 215, 1955.

THE ROLE OF FREE RADICALS IN THE LOW TEMPERATURE STRUCTURATION (VULCANIZATION) OF RUBBER

B. A. Dogadkin, E. N. Belyaeva

Summary

Elementary sulfur liberated in statu nascendi at room temperature during reaction of hydrogen sulfide with dibenzothiazolyl disulfide, benzoyl peroxide or sulfur dioxide does not vulcanize rubber. In the case of dibenzothiazolyl disulfide—hydrogen sulfide addition of sulfur in amounts of 1.2—1.6% to a small portion of the rubber is observed, not causing structuration of the latter. Evidently here the addition of sulfur takes place in accordance with an ionic mechanism. The low temperature vulcanization (structuration) of rubber by the dibenzothiazolyl disulfide—hydrogen sulfide system takes place when the rubber solutions containing the disulfide are preliminarily irradiated by diffuse or ultraviolet light. The rate of structuration depends upon the duration of the irradiation.

Structuration of rubber by the system benzoyl peroxide—hydrogen sulfide is observed to take place in the presence of an amine, for instance phenyl- β -naphthylamine.

Low temperature vulcanization according to Peachey (the system sulfur dioxide—hydrogen sulfide) takes place in the presence of the peroxides of the rubber itself.

Vulcanizates obtained in the action of the systems dibenzothiazolyl disulfide—hydrogen sulfide and benzoyl peroxide—hydrogen sulfide contain 0.6—0.7% bound sulfur and show a loss in 1—4 and 1—2 double bonds of 60 and 75% respectively.

A radical-chain interaction mechanism has been proposed for the low temperature structuration processes of rubber.

The reaction between benzoyl peroxide and phenyl- β -naphthylamine has been investigated. A new compound O-benzoyl-N-phenyl-N- β -naphthylhydroxylamine which proved to be a strong inhibitor of rubber oxidation has been produced.