

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1963

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА И ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДА

Б. А. Догадкин, А. А. Донцов

В предыдущем сообщении [1] нами были высказаны соображения о том, что скорость реакции полиэтилена (ПЭ) с серой контролируется скоростью распада циклических молекул серы S_8 на бирадикалы. Поэтому представляло интерес изучить влияние на этот процесс веществ, способствующих образованию активной серы (в виде радикалов), в частности ускорителей вулканизации.

Влияние ускорителей вулканизации на взаимодействие серы с метиленовой группой дифенилметана изучено Тсуруги с сотр. [2]. Установлено, что ускоряющий эффект меркаптобензотиазола (МБТ) в реакции дифенилметана и серы с увеличением дозировки МБТ вначале растет, а затем при дальнейшем увеличении дозировки ускорителя не меняется. Для дibenзотиазолидисульфида обнаружена линейная зависимость между скоростью реакции и дозировкой ускорителя во всем исследованном интервале. Для насыщенных полимеров α -олефинов подобных сведений в литературе не имеется.

В настоящей работе исследовались кинетические характеристики процессов, происходящих в системе ПЭ + 4% серы ($12,5 \cdot 10^{-4}$ г-атома/г ПЭ) в присутствии 4,4% ($2,60 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПЭ) МБТ или 2,5% ($2,10 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г ПЭ) тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД). Предполагалось, что такого количества МБТ достаточно, чтобы провести реакцию в условиях, когда ускоряющий эффект максимален и не зависит от дозировки МБТ [2]. При этом молекулярная концентрация ТМТД была примерно в 2 раза меньше, чем концентрация МБТ, так как при термическом распаде ТМТД образуется два радикала [3].

Присоединение серы. Как следует из рис. 1, в присутствии МБТ и ТМТД скорость присоединения серы к полиэтилену возрастает. На первых стадиях реакции ТМТД обеспечивает большую скорость присоединения серы по сравнению с МБТ, затем скорости присоединения серы в присутствии обоих ускорителей выравниваются. С увеличением температуры реакции в присутствии МБТ скорость присоединения серы возрастает, но количество предельно связанной серы не меняется и составляет 36% от введенной. Эта величина совпадает с предельным количеством связанной серы для реакции без ускорителя [1]. При 230° реакция в присутствии МБТ протекает по уравнению первого порядка с константой скорости $k = 10,2 \cdot 10^{-3}$ мин. $^{-1}$, а при 220° реакция удовлетворительнее описывается уравнением второго порядка. Без МБТ при этой температуре присоединение серы к ПЭ описывается уравнением первого порядка. Очевидно, с понижением температуры реакции уменьшается роль термического распада молекул серы на бирадикалы и увеличивается влияние на этот процесс ускорителя.

Выделение сероводорода. При введении ускорителя возрастает и скорость выделения сероводорода. Выделение H_2S в смесях, содержащих

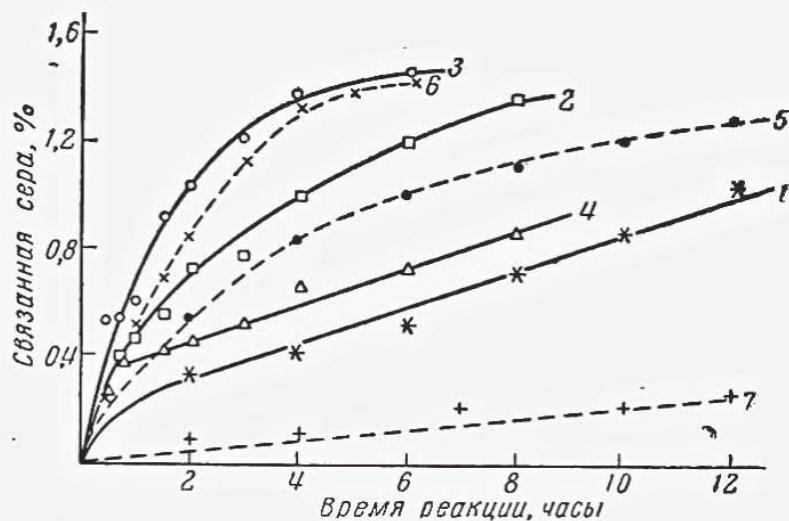


Рис. 1. Кинетика присоединения серы к полиэтилену в зависимости от типа ускорителя и температуры реакции

МБТ + сера: 1 — 210°; 2 — 220°; 3 — 230°; 4 — ТМТД + сера, 210°;
5 — ПЭ + 4,45% серы, 219°; 6 — ПЭ + 4% серы, 230°; 7 — ТМТД, 210°

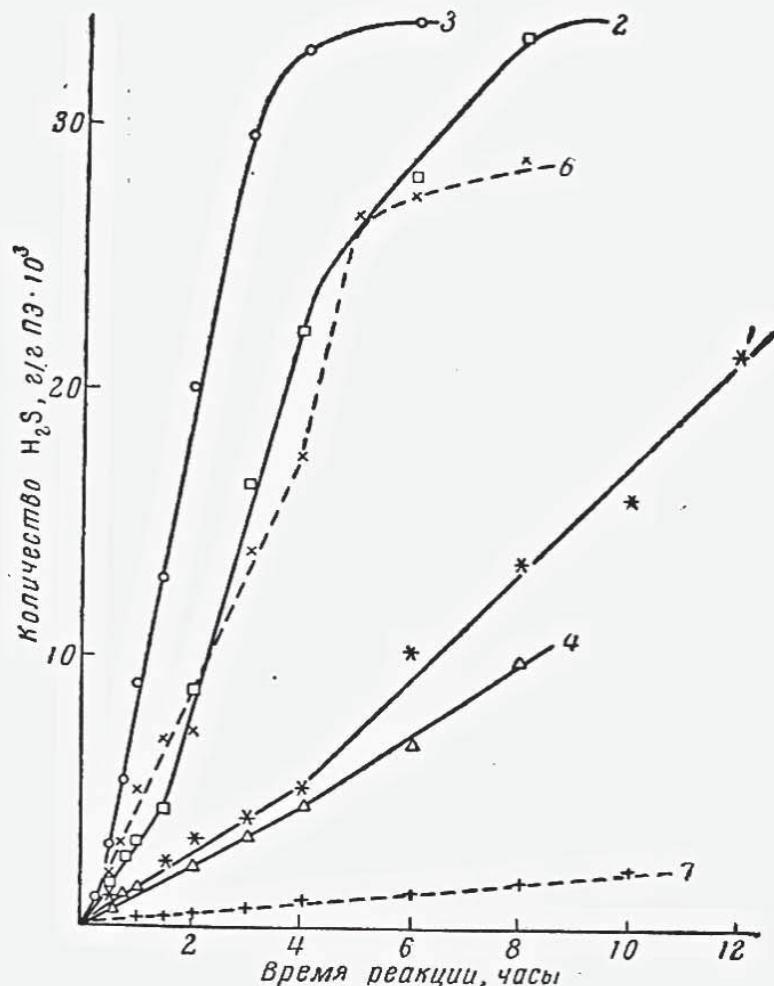


Рис. 2. Кинетика выделения сероводорода.

Обозначения те же, что и на рис. 1

МБТ, происходит быстрее, чем в смесях с ТМТД. Тот факт, что при этом в присутствии ТМТД связывается больше серы, чем в смесях с МБТ, указывает на различия в механизме действия этих ускорителей. Как и в смесях без ускорителя, все кривые имеют перегиб, который наступает при сравнительно небольшом количестве связанной серы (0,3—0,6 % в зависимости от температуры реакции) (рис. 2). Повышение температуры реакции смещает точку перегиба в область меньших концентраций связанной серы, но не меняет предельного количества выделяющегося сероводорода. Ранний, по сравнению со смесью ПЭ-серы, перегиб на кривых выделения H_2S объясняется взаимодействием ускорителя с серой с выделением сероводорода [4]. Предельное количество выделяющегося H_2S в смесях с МБТ выше, чем в смесях без ускорителя.

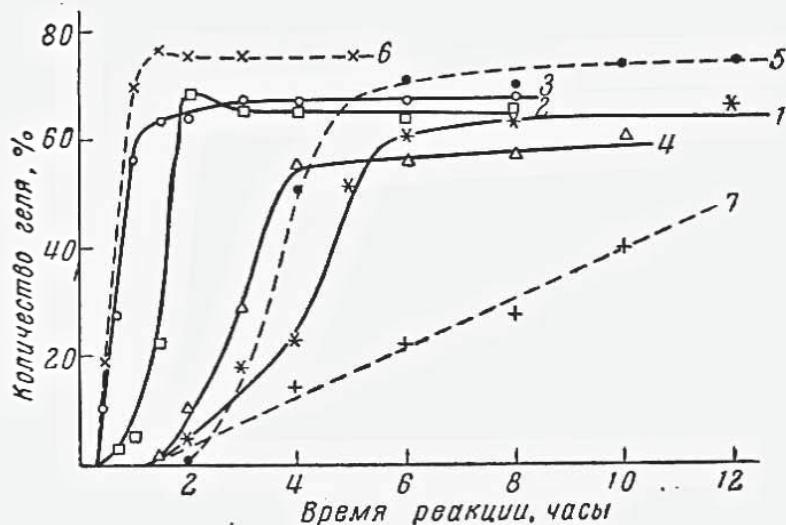


Рис. 3. Кинетика образования нерастворимой фракции.

Обозначения те же, что и на рис. 1

Структурные изменения. Образование не растворимой в кипящем толуоле фракции (геля) при введении МБТ и ТМТД происходит интенсивнее, чем в смесях без ускорителя (рис. 3), причем ускорение выражено в тем большей степени, чем большую роль в происходящих процессах играет взаимодействие ускорителя с серой. Так, если реакция проводится при 220°, введение МБТ в 2,5 раза снижает время реакции, необходимое для достижения максимального количества геля, по сравнению со смесями без ускорителя. Однако уже при 230° скорость образования геля в присутствии МБТ и без него одинакова. Изменение температуры реакции не меняет предельного количества образующегося геля. Предельное содержание геля в присутствии ТМТД меньше. Это явление, очевидно, объясняется деструкцией образовавшихся серных связей продуктами термического распада ТМТД.

Важно отметить (рис. 4), что предельное количество геля достигается независимо от типа ускорителя и условий реакции при одном и том же количестве связанной серы (0,6—0,75%) и не отличается от величины (0,6—0,7%), полученной для реакции без ускорителей. Момент начала образования геля также одинаков в смесях с ускорителями и без него и соответствует 0,32 % связанной серы.

Изменение максимума набухания (в области, где количество геля далее не меняется) показывает, что МБТ ускоряет накопление поперечных связей, но не меняет существенным образом их предельного количества (рис. 5). Изменение максимума набухания заканчивается одновременно с полным израсходованием свободной серы в смеси. Экспериментальные точки, полученные при проведении реакции в присутствии МБТ и без

ускорителя, в координатах $Q_m - S_{\text{связ.}}$, располагаются около одной кривой (рис. 6). Очевидно, накопление геля и дальнейшее изменение максимума набухания его в области, где изменения геля незначительны, связано главным образом с процессами присоединения серы и ускоряются тем сильнее, чем интенсивнее протекает реакция присоединения серы.

О роли ускорителя в процессах сульфирования полиэтилена. Непосредственное взаимодействие ускорителей, содержащих сульфогидрильную группу, например МБТ, с насыщенным полимером мало вероятно; преобладает реакция МБТ с серой. Присоединение активной серы к цепи также затруднено насыщенной природой полимерной молекулы. Найденный для МБТ второй порядок суммарной реакции присоединения серы означает, что реакция образования активной серы в результате взаимодействия S_8 и ускорителя является контролирующей. Очевидно, образование в единицу времени большего количества бирадикалов S_x^{\cdot} не может изменить направления процесса сравнительно с реакциями, протекающими без ускорителя. Поэтому в координатах показатель структурирования — связанные сера все точки, характеризующие реакции с ускорителем и без него, укладываются на одни кривые (рис. 4 и 6), а в смесях с одинаковым количеством элементарной серы максимальное количество связанный серы при введении МБТ не меняется.

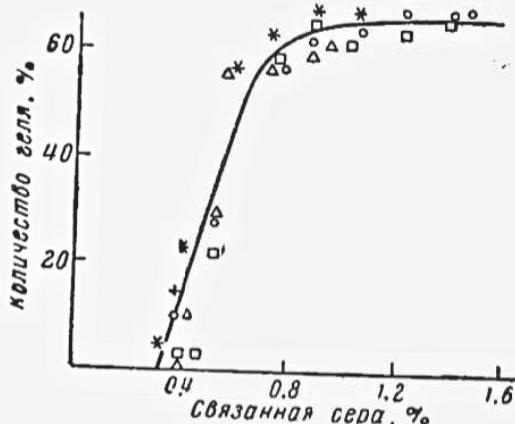


Рис. 4. Зависимость количества нерастворимой фракции от количества связанный серы.

Обозначения точек те же, что и на рис. 1

вления — связанные сера все точки, характеризующие реакции с ускорителем и без него, укладываются на одни кривые (рис. 4 и 6), а в смесях с одинаковым количеством элементарной серы максимальное количество связанный серы при введении МБТ не меняется.

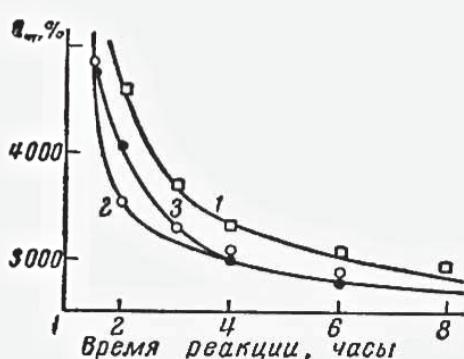


Рис. 5. Изменение максимума набухания в смесях, содержащих серу и МБТ:

1 — МБТ + сера, 220°; 2 — МБТ + сера, 230°; 3 — 4% серы, 230°

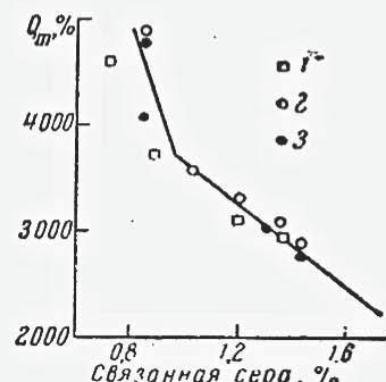


Рис. 6. Зависимость максимума набухания от количества связанный серы.

Обозначения те же, что и на рис.

По другому ведет себя в среде насыщенного полимера дисульфидный ускоритель, например ТМГД. В условиях реакции он распадается на радикалы, которые не только активируют серу, но и дегидрируют насыщенный полимер. Так, в результате нагревания смеси ПЭ и ТМГД без серы при 210° обнаружено присоединение радикалов ускорителя (определенное по сере), выделение H_2S и образование геля (рис. 1, 2, 3 соответственно). В результате дегидрирования появляются полимерные радикалы, в молекулах появляются активные места, облегчающие реакцию серы с полимером. Взаимодействие полимерного и серного радикалов, очевидно, не сопровождается образованием радикалов HS^{\cdot} или выделением H_2S , поэтому

количество связанной серы с увеличением дозировки ускорителя возрастает, а количество H_2S уменьшается.

При отношении ТМТД: сера, равном 1 : 4, как это изучено в данной работе, доля мостичной серы в присутствии дисульфидных ускорителей не возрастает. Можно, однако, думать, что при отношении ускоритель: сера, близком к единице, доля мостичной серы увеличится.

Выводы

1. Меркаптобензотиазол и тетраметилтиурамдисульфид ускоряют все основные процессы, происходящие при взаимодействии серы с полиэтиленом: присоединение серы, выделение сероводорода, накопление геля и изменение максимума набухания последнего. Характер кинетических кривых при этом не меняется.

2. Введение меркаптобензотиазола не изменяет предельного содержания присоединяющейся серы, максимального количества геля и количества поперечных связей сульфирированного полиэтилена. Зависимость количества геля и максимума набухания от количества связанной серы совпадает с подобными зависимостями, установленными для реакции серы с полиэтиленом без ускорителя.

3. Роль меркаптобензотиазола в происходящих процессах заключается главным образом в реакции с серой, приводящей к увеличению серусодержащих радикалов.

4. Тетраметилтиурамдисульфид не только способствует образованию бирадикалов серы, но также осуществляет реакцию дегидрирования полимера.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
2. J. Tsugui et al., Rubber. Chem. and Technol., 31, 773, 1958.
3. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 1, 58, 1959.
4. Б. А. Догадкин, И. А. Тугорский, Коллоидн. ж., 20, 279, 1958.

REACTION OF POLYETHYLENE WITH SULFUR IN THE PRESENCE OF MERCAPTOBENZOTIAZOLE AND TETRAMETHYLTHIURAM DISULFIDE

B. A. Dogadkin, A. A. Dontsov

Summary

Mercaptobenzothiazole and tetramethylthiuram disulfide accelerate all the major processes taking place in the reaction between sulfur and polyethylene with a 1 : 4 ratio of accelerator to sulfur. These processes are addition of sulfur, evolution of hydrogen sulfide and crosslinking. The nature of the kinetic curves and the limiting bound sulfur and crosslink contents of sulfurated polyethylene do not change appreciably on adding the accelerators. The part played by mercaptobenzothiazole in the processes consists mainly in reaction with sulfur, leading to increase in content of sulfur radicals. Tetramethylthiuram disulfide not only promotes sulfur radical formation, but also is responsible for dehydrogenation of the polymer.