

УДК 678.01:54+678.742

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
С ДИБЕНЗОТИАЗИЛДИСУЛЬФИДОМ**А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая,
Б. А. Догадкин*

В предыдущем сообщении [1] было отмечено, что дисульфидные ускорители вулканизации более эффективны при структурировании полиэтилена (ПЭ) серой, чем меркаптобензотиазол (МБТ), так как они не только способствуют образованию бирадикалов серы, но и осуществляют реакцию дегидрирования полимера. Поэтому представляло интерес изучить взаимодействие ПЭ с дисульфидными ускорителями.

В данном сообщении приведены результаты изучения реакции ПЭ с дибензотиазилдисульфидом (ДБТД) без элементарной серы. Кинетика этой реакции не изучена. Известно только [2], что после введения в ПЭ 0,0001—10% ДБТД и термообработки получен продукт с улучшенными теплостойкостью, погодостойкостью, прозрачностью и меньшей хрупкостью.

Методика работы

ДБТД очищали двукратной перекристаллизацией из бензола. Смеси ДБТД и ПЭ готовили в лабораторном резиносмесителе при температуре роторов 110—120°. Реакцию проводили или в заполненных чистым азотом и запаянных ампулах, помещаемых в масляный термостат [3], или в прессе. В последнем случае образцы помещали между пленками фторопласта и после вулканизации охлаждали в форме. В продуктах реакции определяли содержание связанной серы [4], ДБТД и МБТ, количество геля [3] и качественно наличие сероводорода.

Для анализа ДБТД и МБТ была разработана специальная методика. Точную навеску (примерно 1 г) образца, полученного при нагревании в прессе, экстрагировали 16—20 час. химически чистым хлороформом, 10 мл экстракта переносили в колбу Эрленмейера, отгоняли хлороформ на водяной бане и растворяли сухой остаток в бензоле (при определении ДБТД) или в этаноле (при определении МБТ). ДБТД определяли йодометрически [5]. Для определения МБТ спиртовой раствор экстракта смешивали с титрованным 0,05 н. раствором азотнокислого серебра и оттитровывали избыток реагента роданидом аммония в присутствии железосаммонийных квасцов. Контрольными опытами было установлено, что присутствие ДБТД не мешает определению МБТ, а присутствие МБТ — определению ДБТД. Максимальная относительная погрешность измерений равна 1—2%.

Результаты опытов и их обсуждение

Исследовали кинетику расхода ДБТД, образования МБТ и сероводорода, присоединения серы ускорителя к полимеру и образования нерастворимой фракции (геля) при 190—220° в смесях, содержащих 3,1; 5,0; 9,3; 10,2 и 18,8 вес. ч. ДБТД на 100 вес. ч. ПЭ.

* IV сообщение из серии «Взаимодействие полиэтилена с серой».

**Результаты кинетического анализа продуктов реакции в смеси
полиэтилена и ДБТД при 200°**

Количество ДБТД, вес. ч. на 100 вес. ч. ПЭ	Порядок реакции			Константа скорости, мин ⁻¹	
	расхода ДБТД	образования МБТ	присоедине- ния серы	образова- ния МБТ	присоедине- ния серы
3,1	1	1	1	--	--
5,0	1,3	1	1	0,0517	0,0515
10,2	1,65	1	1	0,0435	0,0453
18,8	2	1	1	0,0306	0,0306

Расход ДБТД. Уменьшение его концентрации в смеси с 3,1 вес. ч. ДБТД протекает по уравнению первого порядка. С увеличением концентрации ДБТД порядок реакции возрастает, приближаясь ко второму (см. таблицу). Первый порядок реакции соответствует случаю, когда ускорен-

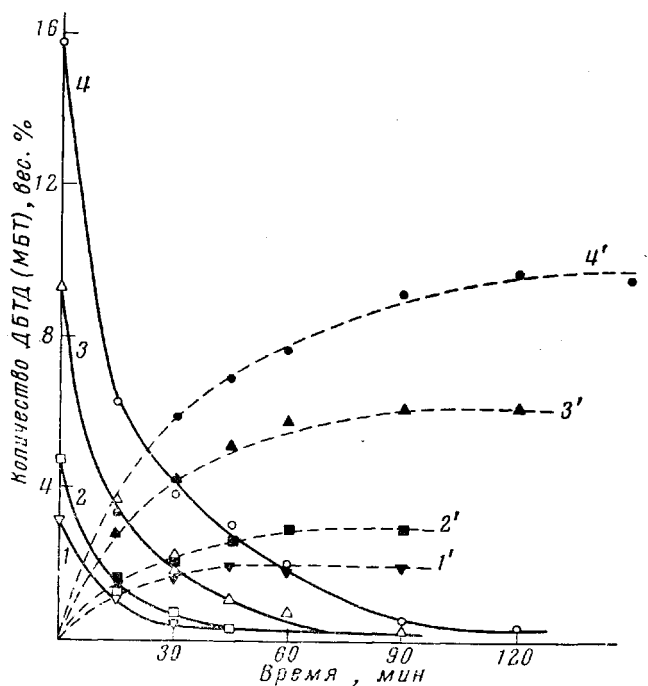


Рис. 1. Кинетика расхода ДБТД (сплошные линии) и образования МБТ (пунктир) в смесях ПЭ и ДБТД, прогретых в прессе при 200°:

1,1' — 3,1; 2,2' — 5,0; 3,3' — 10,2; 4,4' — 18,8 вес. ч. ДБТД на 100 вес. ч. ПЭ

тель распадается только мономолекулярно. Повышение порядка реакции означает, что наряду с мономолекулярным распадом происходит его индуцированный распад, степень которого возрастает с увеличением содержания ДБТД в смеси

Образование МБТ. Во всех исследованных смесях образование МБТ происходит по монотонным кривым (рис. 1), подчиняющимся уравнению первого порядка (см. таблицу). С увеличением дозировки ДБТД константа образования МБТ уменьшается. В конце реакции в МБТ превращается 57—65% введенного ДБТД.

Присоединение серы. Независимо от концентрации ДБТД (рис. 2, а) и температуры реакции (рис. 2, б) присоединение серы происходит по кривым с максимумом. Точка максимума на кривых присоединения серы примерно совпадает с моментом полного израсходования ускорителя. Отщепление серы за максимумом сопровождается образованием МБТ, и минимальное количество связанной серы достигается одновременно с моментом окончания образования МБТ. Восходящие ветви кривых описываются уравнением первого порядка. С повышением концентрации

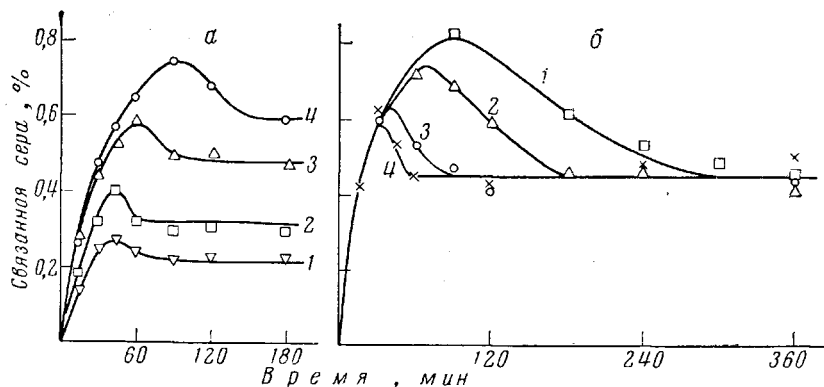


Рис. 2. Кинетика присоединения серы ускорителя: а — в смесях 100 вес. ч. ПЭ с различными количествами ДБТД, прогретых в прессе при 200°:

1 — 3,1; 2 — 5,0; 3 — 10,2; 4 — 18,8 вес. ч. ДБТД;

б — в смеси 100 вес. ч. ПЭ и 9,3 вес. ч. ДБТД при различных температурах реакции:

1 — 190°, 2 — 200°, 3 — 210°, 4 — 220°. Реакцию проводили в запаянных под азотом ампулах

ДБТД в смеси относительная скорость присоединения серы уменьшается. Существенно, что константы скорости присоединения серы и образования МБТ практически равны. Это позволяет предположить тесную взаимосвязь этих процессов. Отщепление серы за максимумом, судя по наклону кривых, протекает медленнее, чем присоединение серы.

Минимальное количество связанной серы не изменяется с температурой реакции. С увеличением дозировки ДБТД количество серы, отщепляющееся за максимумом, линейно возрастает. Одновременно с отщеплением ранее связанной серы в продуктах реакции происходит уменьшение количества связанного азота. В частности, после нагревания ПЭ с 9,3 вес. ч. ДБТД при 210° в течение 30 и 120 мин. в продуктах реакции было обнаружено связанной серы 0,59 и 0,41%, связанного азота 0,068 и 0,037% соответственно. Соотношение между количествами отщепившихся серы и азота близко к соотношению между серой и азотом в меркаптобензотиа-

зильном радикале $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} = S^{\cdot}$. Очевидно, бензотиазильные радикалы

в процессе реакции способны и присоединяться в ПЭ, и отщепляться из первичных продуктов присоединения.

Выделение сероводорода. Образование сероводорода имеет индукционный период и начинается примерно в одно время с окончанием отщепления серы за максимумом. Во всех смесях предельное количество выделяющегося сероводорода невелико.

В каждый момент реакции суммарные значения непрореагировавшего ДБТД, количества МБТ и связанной серы не равны введенному количеству ДБТД. Изменения разности между серой введенного ДБТД и суммой

серы анализируемых продуктов от времени реакции представлены на рис. 3. Видно, что количество неанализируемой серы невелико в смесях с небольшим количеством ДБТД и возрастает при увеличении концентрации ускорителя. Естественно поэтому предположить, что неанализируемая сера входит в состав продуктов индуцированного распада ускорителя, количество которых возрастает при повышении дозировки ДБТД. Количество неопределяемых продуктов распада ускорителя проходит через максимум в начальном периоде реакции. Их конечное, неизменное количество достигается одновременно с израсходованием ДБТД и достижением $S_{\text{макс}}$ и в дальнейшем не меняется, хотя наблюдается отщепление серы и образование МБТ. По-видимому, среди неанализированных продуктов содержатся вещества разной активности, часть которых стабильна, а часть реагирует с ПЭ, обуславливая (хотя бы частично) присоединение радикалов ускорителя к полимеру. Отщепление радикалов ускорителя из продуктов присоединения к ПЭ не изменяет количества неанализируемых продуктов.

Структурные изменения. В смеси с 9,3 вес. ч. ДБТД образование геля с заметной скоростью протекает при 190° (рис. 4, б). При по-

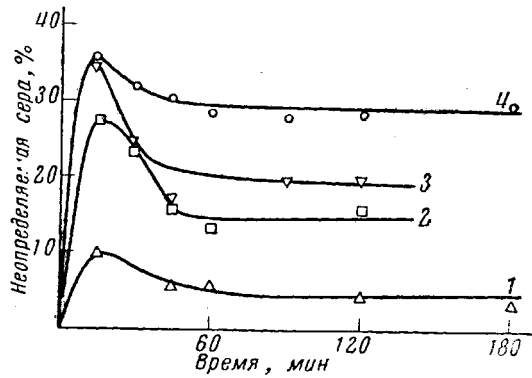


Рис. 3. Кинетика изменения количества неанализируемой серы в смесях с различными дозировками ДБТД при 200°:

Обозначения те же, что и на рис. 2, а

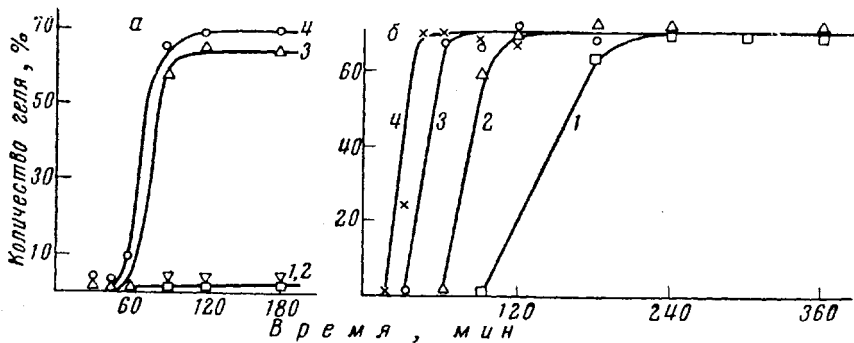


Рис. 4. Кинетика образования геля: а — в смесях ПЭ с различными дозировками ДБТД, прогретых в прессе при 200°.

Обозначения те же, что и на рис. 2, а;

б — в смеси 100 вес. ч. ПЭ и 9,3 вес. ч. ДБТД при различных температурах реакции.

Реакцию проводили в запаянных ампулах. Обозначения те же, что и на рис. 2, б

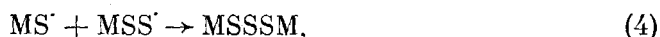
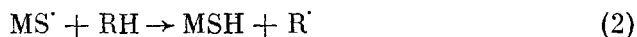
вышению температуры образование геля ускоряется, но предельное количество геля не меняется и составляет 69—71%. Выделение сероводорода начинается после окончания структурирования. При сопоставлении рис. 2, б и 4, б видно, что во время присоединения серы до максимума структурирования не происходит. Это означает, что образование поперечных связей в ПЭ происходит в основном в процессе термической диссоциации продуктов присоединения ускорителя к полимеру.

В смесях с небольшим содержанием ДБТД (≤ 5 вес. ч.) гель совсем не образуется (рис. 4, а). С увеличением содержания ДБТД предельное количество геля возрастает. Одновременно увеличивается количество неанализируемых продуктов распада ускорителя и разность между максимальным и минимальным количествами связанной серы. По-видимому, при малых концентрациях ДБТД, когда ускоритель распадается в основном мономолекулярно, образуются преимущественно продукты присоединения ускорителя к полимеру, не способные к термической диссоциации. При увеличении концентрации ДБТД усиливается индуцированный распад ДБТД и возрастает доля продуктов присоединения ускорителя к ПЭ, способных к термической диссоциации и ответственных за структурирование. Естественно поэтому предположить, что в образовании лабильных продуктов присоединения участвуют продукты индуцированного распада ДБТД.

О механизме реакций полиэтилена с ДБТД. Известно, что растворы ДБТД, нагретые до 125° и выше, имеют заметный парамагнетизм [6]. Поэтому мы предположили, что при $190-220^\circ$ начальным актом реакции является термическая диссоциация ДБТД на радикалы:



где MSSM — ДБТД, а М — бензотиазильная группа. Часть этих радикалов реагирует с ПЭ, превращаясь в МБТ (уравнение 2), а часть вызывает индуцированный распад других молекул ДБТД:



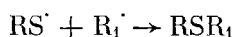
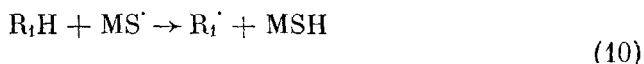
где RH — ПЭ, MSH — МБТ, а MSM и MSSSM — дибензотиазилмоно- и трисульфид. Рекомбинация полимерных радикалов затруднена вследствие их относительной удаленности и малой подвижности. Полученные данные показывают, что полимерные радикалы реагируют в основном с молекулами и радикалами ДБТД, образуя продукты присоединения:



В смесях с небольшим содержанием ДБТД индуцированный распад не происходит в заметной степени и основное направление реакции описывается уравнениями (1), (2), (5) и (7), в результате которых возникают моносulfидные продукты присоединения ускорителя к ПЭ. Эти продукты, очевидно, стабильны в условиях реакции, так как отщепление серы за максимумом в этом случае невелико и структурирование полимера не происходит. При увеличении концентрации ДБТД все возрастающую роль играют реакции (3), (6) и (8), в результате которых возникают продукты присоединения с дисulfидной связью. Последние, хотя и медленнее, чем ДБТД, диссоциируют на радикалы:



Радикал ускорителя MS^\cdot быстро реагирует с ПЭ, благодаря чему в непосредственной близости образуются два полимерных радикала, которые легко рекомбинируют:



Чем выше концентрации ДБТД в смеси, тем больше образуется промежуточных соединений с дисульфидной связью, тем интенсивнее структурирование.

Такое ступенчатое протекание реакции, по-видимому, характерно как для насыщенных, так и для ненасыщенных полимеров. Так, Догадкин и Шершнев [7] нашли, что при вулканизации каучука СКИ тиурамом на первой стадии реакции образуются лабильные продукты присоединения ускорителя к каучуку, которые затем превращаются в поперечную моносульфидную связь и дитиокарбаминную кислоту. Несомненно, что учет возможности образования подобных продуктов присоединения и их дальнейших превращений при вулканизации необходим при рассмотрении механизма серной вулканизации.

Выводы

1. Исследовалась кинетика реакции полиэтилена с альтаксом при различных температурах (190—220°) и дозировках ускорителя (3—18,8 вес. ч.).

2. В процессе реакции ДБТД присоединяется к полимеру, превращается в меркаптобензотиазол и продукты индуцированного распада. При увеличении концентрации ДБТД порядок реакции расхода ускорителя возрастает от первого ко второму, относительное количество продуктов индуцированного распада возрастает, а относительные количества связанной серы и МБТ уменьшаются.

3. Образование МБТ при увеличении концентрации ускорителя замедляется, но во всех случаях описывается уравнением первого порядка.

4. Присоединение серы ускорителя во всех случаях происходит по кривым с максимумом. Восходящие ветви кривых (до максимума) описываются уравнением первого порядка. Константы скорости присоединения серы и образования МБТ практически равны.

5. При концентрации ДБТД меньше 5 вес. ч. образования геля не наблюдается. В смесях с большим количеством ДБТД предельное количество геля не изменяется с температурой реакции и растет при увеличении содержания ДБТД. Образование геля происходит в основном при отщеплении связанных с полимером радикалов ДБТД.

6. Предложен механизм протекающих процессов, согласно которому вначале происходит присоединение ускорителя к полимеру. В смесях с небольшим содержанием ДБТД эти продукты стабильны и структурирования не происходит. При высоком содержании ускорителя образуются лабильные продукты присоединения, способные к термической диссоциации. Поперечные связи образуются преимущественно в ходе превращения последних.

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

Поступила в редакцию
19 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, *Высокомолек. соед.*, 5, 39, 1963.
2. W. M. Nelson, пат. США 3007902.
3. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, *Высокомолек. соед.*, 3, 1746, 1961.
4. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, *Каучук и резина*, 1961, № 2, 33.
5. В. В. Селюкова, *Диссертация*, М., 1954.
6. H. G. Jutforth, P. W. Seelwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 278, 1948.
7. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, *Высокомолек. соед.*, 1, 68, 1959.

REACTION OF POLYETHYLENE WITH DIBENZOTHAZYL DISULFIDE

*A. A. Dontsov, E. A. Shevchenko, S. P. Novitskaya,
B. A. Dogadkin*

Summary

The kinetics of the reaction between polyethylene and Altax have been investigated at temperatures ranging from 190 to 220° and accelerator concentrations from 3 to 18.8% by weight. In the reaction Altax is converted into mercaptobenzthiazol and induced-degradation products and adds to the polymer. The relative amounts of bound sulfur and MBT are diminished with increase in Altax concentration, whereas the relative amounts of the induced-degradation products are increased. No gel is formed with Altax concentrations below 5 parts by weight. In mixtures with higher amounts of accelerator the ultimate amount of gel increases as the concentration of the former is increased, but does not change with change in temperature. Gel formation occurs largely on removal of sulfur from the polymer. A mechanism of the processes has been proposed, according to which in the reaction between polyethylene and Altax the accelerator first adds to the polymer. In mixtures with small quantities of MBTS these addition products are stable and structuration does not take place. At high accelerator concentrations labile addition products are formed, capable of thermal dissociation, and crosslinking occurs mainly during their transformations.