

УДК 678.01.54+678.742.2

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С СЕРОЙ  
В ПРИСУТСТВИИ ДИБЕНЗОТИАЗИЛДИСУЛЬФИДА (АЛЬТАКСА)\***

*A. A. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин*

При изучении реакции полиэтилена с дибензотиазилдисульфидом (ДБТД) в отсутствие элементарной серы [1] было установлено, что вслед за термической диссоциацией ДБТД на радикалы происходит присоединение ускорителя к полимеру. При низких концентрациях ДБТД реакция на этом заканчивается. При высоких концентрациях ускорителя образуются лабильные продукты присоединения ускорителя к полимеру, способные к термической диссоциации. Поперечные связи образуются преимущественно в ходе превращения последних. Стабильными являются продукты присоединения, в которых бензотиазильные группы присоединены к молекуле ПЭ моносульфидной связью. К термической диссоциации способны продукты присоединения, в которых бензотиазильная группа присоединена к ПЭ ди- или полисульфидной связью. Последние возникают только при высоких концентрациях ДБТД, когда имеет место его индуцированный распад, в процессе которого значительная часть ускорителя превращается в неактивные продукты.

Известно, что элементарная сера сравнительно легко вступает в обменные реакции с ДБТД [2] и что эффективность вулканизации каучука смесью серы и ДБТД значительно выше, чем одним ДБТД [3]. В связи с этим представляло интерес изучить взаимодействие ПЭ с серой в присутствии ДБТД.

Цуруги [4] нашел, что при нагревании смеси дифенилметана, серы и ДБТД при 140—160° образуются те же продукты реакции, что и без ускорителей или в присутствии меркаптобензотиазола, но в большем количестве. Реакция контролируется диссоциацией ДБТД на радикалы, протекающей с энергией активации 32,7 ккал/моль. Данных о реакции серы и ДБТД с насыщенными полимерами нами в литературе не обнаружено.

Нами была изучена кинетика расхода ДБТД и образования МБТ, присоединения серы к ПЭ и выделения сероводорода, а также образования геля в смесях с примерно одинаковым количеством серы и переменным количеством ДБТД. Состав смесей приведен ниже. Реакцию проводили при 190 и 200°. Методика работы и анализа описана ранее [1].

Состав исследованных смесей (вес. ч.) следующий:

Смесь, №	1	2	3	4
Полиэтилен	100	100	100	100
Сера	1,72	1,73	1,76	1,86
ДБТД	2,30	4,55	7,85	15,60

\* В сообщение из серии «Взаимодействие полиэтилена с серой».

Зависимость кинетических констант реакции ПЭ с серой и ДБТД от температуры реакции и концентрации ДБТД

Количе- ство ДБТД, вес. ч. на 100 вес. ч. ПЭ	Константа скорости, мин <sup>-1</sup>					
	расхода ДБТД		образования МБТ		присоединения серы	
	190°	200°	190°	200°	190°	200°
4,55	0,0501	0,0795	0,0390	0,0755	0,0416	—
7,85	0,0372	0,0625	0,0276	0,0548	0,0290	0,0464
15,6	0,0258	0,0402	0,0137	0,0277	0,0156	0,0306

Примечание. Энергия активации расхода ДБТД 20,8 ккал/моль, образования МБТ и присоединения серы — 30 ккал/моль.

Расход ДБТД. Как и в смесях без серы, расход ДБТД происходит по монотонным кривым (рис. 1). Однако и при 190, и при 200° при всех исследованных концентрациях эта реакция описывается уравнением первого порядка, т. е. распад ДБТД в присутствии серы происходит преи-

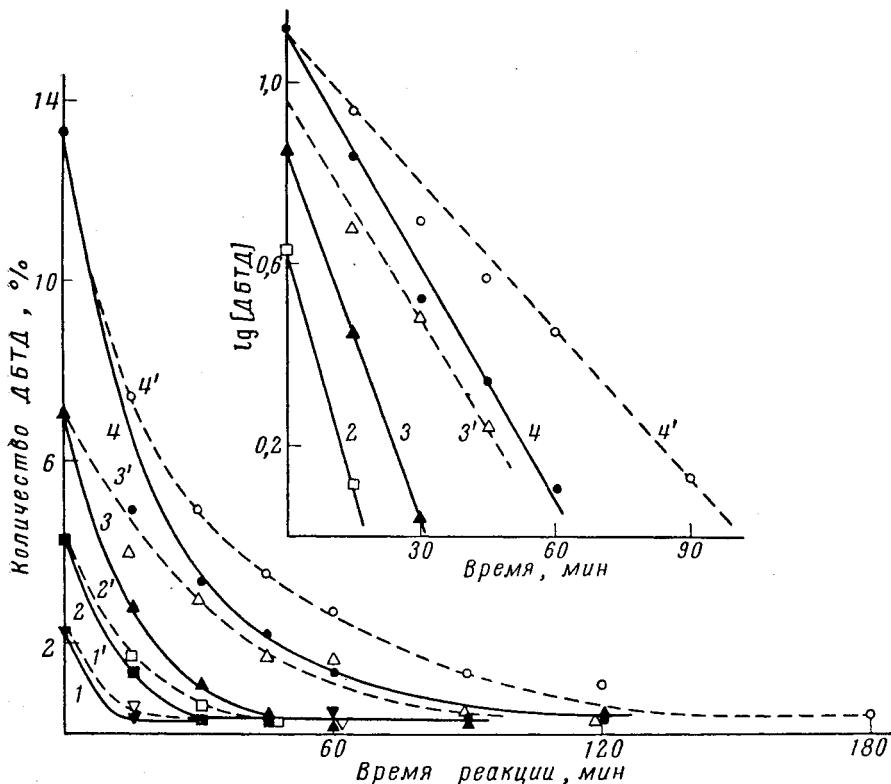


Рис. 1. Кинетика расхода ДБТД в смесях ПЭ с серой при различных дозировках ДБТД при 200° (сплошные линии) и при 190° (пунктир): 1, 1' — 2,3; 2, 2' — 4,55; 3, 3' — 7,85; 4, 4' — 15,6 вес. ч. ДБТД на 100 вес. ч. полиэтилена

мущественно мономолекулярно без заметного индуцированного распада. С увеличением содержания ДБТД скорость реакции уменьшается (таблица), но во всех случаях в смесях с одинаковым количеством ускорителя расход ДБТД происходит быстрее в присутствии серы.

Образование меркаптобензотиазола (рис. 2). Образование МБТ, независимо от дозировки ДБТД и температуры реакции, описывается уравнением первого порядка; скорость реакции уменьшается

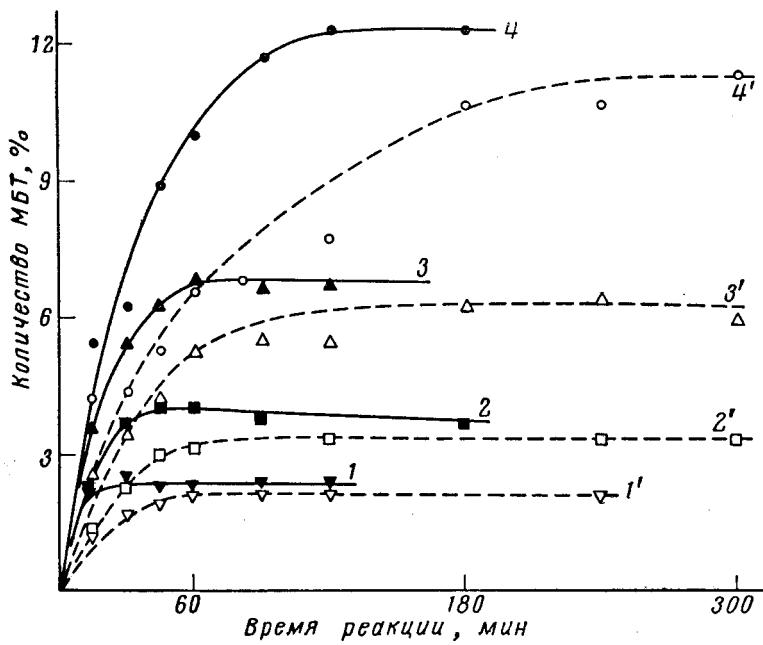


Рис. 2. Кинетика образования МБТ в смесях ПЭ с серой при различных дозировках ДБТД.

Обозначения те же, что и на рис. 1

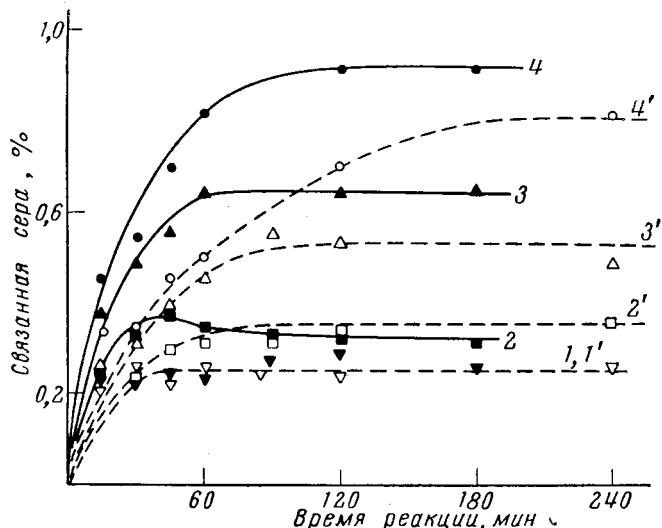


Рис. 3. Кинетика присоединения серы в смесях ПЭ с серой при различных дозировках ДБТД.

Обозначения те же, что и на рис. 1

с ростом содержания ДБТД (таблица), а образование МБТ продолжается некоторое время и после полного израсходования ДБТД, т. е. имеет такой же характер, как и в смесях ПЭ и ДБТД без серы. Однако в присутствии серы при прочих равных условиях скорость образования выше и практически весь введенный ДБТД превращается в МБТ (на 90—100%). Константы скорости образования МБТ меньше, чем константы скорости расхода ДБТД, но температурный коэффициент первой реакции выше (1,98 против 1,61 для расхода ДБТД). Это означает, что при повышении температуры различие в скоростях расхода ДБТД и образования МБТ будет уменьшаться.

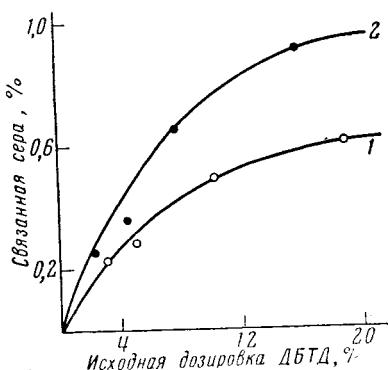


Рис. 4. Зависимость  $S_{\text{мин}}$  в смесях без серы (1) и  $S_{\text{пред}}$  в смесях с серой (2) от исходной концентрации ДБТД в смеси.

Реакцию проводили при 200°

минимальное неотщепляющееся количество серы ( $S_{\text{мин}}$ ) в соответствующих смесях ПЭ и ДБТД. Однако, как и в смесях ПЭ и ДБТД без элементарной серы, присоединение серы подчиняется уравнению первого порядка,  $S_{\text{пред}}$  мало изменяется при изменении температуры реакции; присоеди-

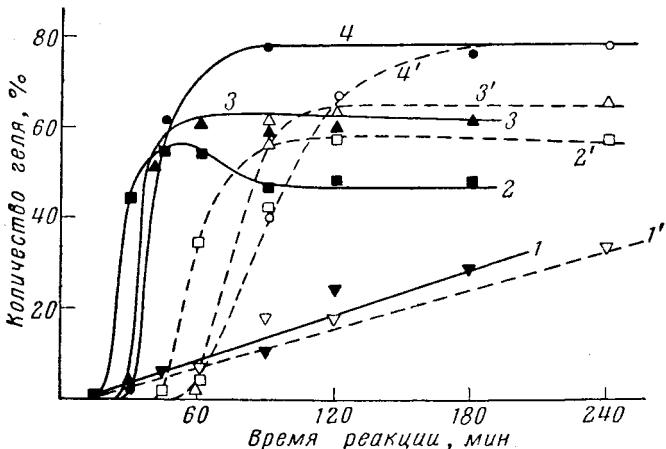


Рис. 5. Кинетика образования геля в смесях ПЭ с серой при различных дозировках ДБТД.

Обозначения те же, что и на рис. 1

нение серы продолжается после окончания расхода ДБТД и заканчивается вместе с окончанием образования МБТ, а константы скорости присоединения серы и образования МБТ равны между собой (таблица). Как видно из рис. 4, наблюдается одинаковая зависимость изменения  $S_{\text{мин}}$  в смесях без серы и  $S_{\text{пред}}$  в смесях с серой от содержания ДБТД в смеси.

Полученные данные показывают, что реакции в смесях ПЭ и ДБТД с серой и без серы во многом аналогичны.

**Выделение сероводорода.** Образование сероводорода устанавливалось качественно при 200°. Общее количество сероводорода невелико. Как и в смесях без серы, его выделение начинается примерно в одно время с окончанием связывания серы. Обильное выделение сероводорода характерно для реакций ПЭ с элементарной серой [5], поэтому можно считать, что в данном случае непосредственного взаимодействия элементарной серы с ПЭ не происходит.

**Структурирование.** С увеличением концентрации ДБТД образование геля начинается при более длительном нагревании, но максимальное количество геля в конце реакции возрастает. При повышении температуры реакции во всех смесях образование геля ускоряется, но его предельное количество не меняется (рис. 5). Ранее [1] было показано, что таким же образом зависит от температуры и концентрации ДБТД скорость образования геля в смесях без элементарной серы. Однако введение серы значительно увеличивает эффективность структурирования ПЭ. Например, если без серы в смесях с 3—5 вес. ч. ДБТД образования

геля не происходит, то в присутствии серы в этих смесях наблюдается заметное структурирование. При концентрации ДБТД 10—20 вес. ч. присутствие элементарной серы вызывает увеличение количества геля от 50—60 до 75—80%. В процессе структурирования не выделяется газообразных продуктов и таким путем можно получать непористый полиэтилен с повышенной термостойкостью [8]. Термомеханические кривые вулканизированного ПЭ, полученные при помощи весов Каргина при растяжении образца (рис. 6), имеют перегиб, характерный для высокоэластического состояния, и показывает, что пластическое течение вулканизированного образца начинается при гораздо более высоких температурах, чем у обычного.

К началу образования геля расход ДБТД практически заканчивается. Во время образования геля продолжается связывание серы и образование МБТ. Эти процессы заканчиваются вместе с окончанием образования геля. Подобная же картина наблюдалась нами и в смесях ПЭ и ДБТД без серы [1] и была объяснена тем, что структурирование происходит преимущественно при расщеплении лабильных продуктов присоединения ускорителя к полимеру. Можно предположить, что и в присутствии элементарной серы образованию поперечных связей в ПЭ предшествует возникновение продуктов присоединения ускорителя к полимеру, а структурирование происходит главным образом в результате их дальнейших превращений.

**О механизме реакций в смеси ПЭ, серы и ДБТД.** В наших опытах энергия активации расхода ДБТД определена в 20,8 ккал/моль. Эта величина значительно ниже, чем энергия диссоциации ДБТД на радикалы, равная, согласно [4, 6], 29—32 ккал/моль, и примерно равна энергии активации обмена ДБТД с радиоактивной серой (23 ккал/моль [7]). Необходимо поэтому допустить, что расход ДБТД происходит не только в результате термической диссоциации ДБТД, но и при взаимодействии между ДБТД и серой. Вероятно, что осуществляется цепной процесс, реакцией инициирования в котором является диссоциация

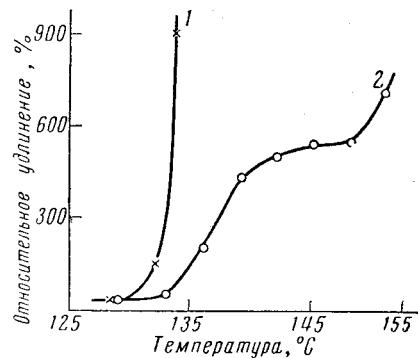
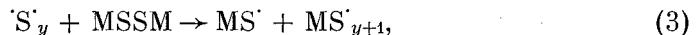
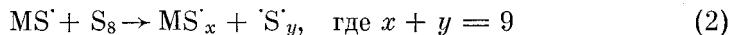


Рис. 6. Термомеханические кривые исходного (1) и структурированного (2) полиэтилена.

К образцу с площадью поперечного сечения 0,2 см<sup>2</sup> периодически (через 3—5°) прикладывается растягивающее усилие в 100 Г

ДБТД на радикалы, а к развитию цепи приводят реакции радикалов ускорителя с молекулами элементарной серы и радикалов элементарной серы, возникших по уравнению (2), с молекулами ускорителя, так как в этом случае суммарная энергия активации цепного процесса всегда меньше, чем энергия активации реакции инициирования [7, 9]:



где MSSM — ДБТД, а M — бензотиазильная группа.

Обрыв цепи происходит как при рекомбинации радикалов ускорителя, так и в результате расходования радикалов ускорителя при реакции с полимером

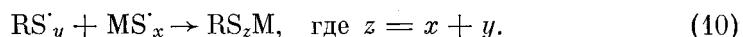
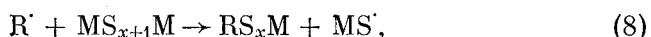


Показателем реакции радикалов ДБТД с молекулами полимера является количество МБТ, который образуется только при дегидрировании ПЭ. Определенная нами энергия активации образования МБТ (30 ккал/моль) значительно меньше, чем энергия активации реакции ПЭ с элементарной серой без добавок (40—45 ккал/моль [5]), поэтому мало вероятно, что в присутствии ДБТД в реакциях дегидрирования ПЭ участвуют радикалы элементарной серы. Полисульфидные бензотиазильные радикалы  $MS_x^{\cdot}$  по активности в реакциях дегидрирования, по-видимому, мало отличаются от радикалов серы  $S_y^{\cdot}$ . Необходимо поэтому допустить, что с полимерной молекулой (RH) реагируют в основном бензотиазилмоносульфидные радикалы  $MS^{\cdot}$  и что в условиях реакции возможна деполимеризация полисульфидного радикала:



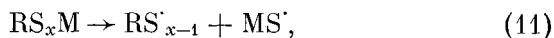
Справедливость допущений подтверждается и тем, что во всех случаях МБТ образуется с меньшей скоростью, чем расходуется ДБТД.

Рекомбинация полимерных радикалов мало вероятна, они стабилизуются главным образом в результате реакций с низкомолекулярными добавками:



Рекомбинация полимерного радикала с бензотиазилмоносульфидным радикалом  $R^{\cdot} + MS^{\cdot} \rightarrow RSM$ , по-видимому, не происходит в заметной степени, так как продукты этой реакции стабильны при 200—220°, их образование сопровождается уменьшением степени превращения ДБТД в МБТ [1], а в наших опытах наблюдалось практически полное превращение введенного ДБТД в МБТ.

Ранее [1] было показано, что в смесях ПЭ и ДБТД без серы поперечные связи между молекулами ПЭ возникают в результате превращений продуктов присоединения ускорителя к полимеру с ди- или полисульфидной связью. При введении серы в смесь ПЭ и ДБТД характер кинетики выделения МБТ, присоединения серы и образования геля существенно не изменяется, вследствие чего естественно допустить, что и в присутствии серы структурирование происходит в результате превращений полисульфидных продуктов присоединения ускорителя к полимеру:



Следствием индуцированного распада ДБТД, имеющего место в процессе реакции в смесях ПЭ и ДБТД без серы, является не только возникновение полисульфидных продуктов присоединения ускорителя к ПЭ, необходимых для структурирования, но и превращение значительного количества ДБТД (до 40%) в неактивные побочные продукты. В присутствии серы реакция протекает таким образом, что образование лабильных продуктов присоединения не сопровождается образованием неактивных побочных продуктов. Возрастает и степень сульфидности промежуточных соединений. В результате при введении серы в смесь ПЭ и ДБТД возрастает и эффективность, и скорость структурирования.

При увеличении содержания ДБТД в смесях ПЭ с одинаковым количеством серы отношение сера : ДБТД уменьшается. Следствием этого является уменьшение скорости реакций серы с ДБТД, а значит и скорости всех протекающих в системе реакций, как это и имеет место в действительности (таблица). Другой причиной замедления реакций с повышением концентрации ДБТД может быть уменьшение скорости распада ДБТД на радикалы за счет большего влияния «эффекта клетки», подобно тому, как это принято Радо [10] при изучении реакций ПЭ с перекисью бензоила.

### Выводы

1. При реакции полизтилена с серой в присутствии дифенилди-сульфида (ДБТД) при 190–200° наблюдается расход ДБТД, образование меркаптобензотиазола, присоединение серы к ПЭ и превращение большей части полимера в нерастворимый продукт.

2. Расход ДБТД, образование МБТ и присоединение серы описываются уравнениями первого порядка. Константы скорости образования МБТ и присоединения серы примерно равны, но меньше, чем константы скорости расхода ДБТД. Энергия активации расхода ДБТД равна 20,8 ккал/моль, а образования МБТ и присоединения серы — 30 ккал/моль.

3. Образование геля происходит преимущественно после окончания расхода ДБТД. Гелеобразование сопровождается образованием МБТ и присоединением серы и заканчивается одновременно с достижением предельных количеств МБТ и связанной серы. При увеличении содержания ДБТД предельное количество геля возрастает. При повышении температуры образование геля ускоряется, а его предельное количество не изменяется.

4. Сделано заключение, что в присутствии серы не наблюдается заметного индуцированного распада ДБТД, увеличивается участие ДБТД в реакциях дегидрирования полимера и возрастает сульфидность промежуточных соединений полимера и ускорителя, возникающих на первой стадии реакции. В результате при введении серы в смесь ПЭ и ДБТД возрастают и эффективность, и скорость структурирования.

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

Поступила в редакцию  
22 I 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 1748, 1964.
2. Е. И. Гурьянова, Сб. Вулканизация резин, Госхимиздат, 1954, стр. 103.
3. Б. А. Догадкин, В. В. Селюкова, З. Н. Тарасова, А. В. Добромусловова, М. С. Фельдштейн, М. Я. Каплунов, Коллоидн. ж., 17, 215, 1955.
4. J. Tsurugi, H. Fukuda, Rubber Chem. and Technol., 31, 788, 1958.

5. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., **3**, 1746, 1961.
  6. H. G. Jutforth, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 278, 1948.
  7. Е. Н. Гурьянова, Диссертация, М., 1956.
  8. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Авт. свид. СССР, № 149215, Бюлл. изобретений, 1962, № 15.
  9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
  10. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед., **3**, 310, 1961.
- 

## REACTION OF POLYETHYLENE WITH SULFUR IN THE PRESENCE OF BENZOTHIAZYL DISULFIDE (ALTAZ)

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

### Summary

The kinetics of the reaction of polyethylene with sulfur in the presence of Altax at 190—200° have been investigated. In the course of the reaction Altax is consumed, mercaptobenzothiazole (MBT) is formed, sulfur is taken up and a major part of the polymer is converted into an insoluble product. The consumption of Altax, the formation of MBT and the addition of sulfur obey first order reactions. The activation energy of Altax consumption is 20,8 kcal/mole whereas the activation energies of the formation of MBT and addition of sulfur are each equal to 30 kcal/mole. The formation of a gel occurs chiefly after ending of Altax consumption and finishes concurrently with the onset of limiting values of MBT formation and sulfur addition. The ultimate quantity of gel increases with increase in the quantity of Altax. Gel formation is accelerated by elevation of temperature, but the ultimate quantity of the gel remains unchanged. Based on the results obtained it has been concluded that in the presence of sulfur no marked induced decomposition of Altax takes place, while its participation in the dehydrogenation of the polymer increases, an increase also taking place in the sulfide content of the intermediate compounds of the polymer and accelerator arising in the first stage of the reaction. As a result the efficiency and rate of structuration increases when sulfur is incorporated into a polyethylene mixture.