

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 11

УДК 678.01:54+678.742.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА С СЕРОЙ В ПРИСУСТИИ МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА И ОКИСИ ЦИНКА

А. А. Донцов, А. В. Никаноренкова, Б. А. Догадкин

Ранее было показано [1], что меркаптобензотиазол ускоряет все основные процессы, протекающие при взаимодействии полиэтилена (ПЭ) с серой: присоединение серы, выделение сероводорода и образование поперечных связей. Роль меркаптобензотиазола (МБТ) в происходящих процессах заключается главным образом в реакции с серой, приводящей к увеличению числа радикалов серы. Данных о влиянии окиси цинка на вулканизацию насыщенных полимеров серой и ускорителями нам не известно. Литературные сведения касаются лишь реакций модельных соединений — додецилмеркаптана [2], дифенилметана [3], тетралина [4]. В смесях ненасыщенных каучуков с серой без ускорителя и с МБТ в присутствии окиси цинка скорость присоединения серы не изменяется, а количество поперечных связей в вулканизате заметно возрастает [5]. Поэтому представляло интерес изучить влияние окиси цинка на реакции насыщенных полимеров с серой без ускорителей и в присутствии МБТ.

В данном сообщении приводятся результаты кинетических исследований реакции ПЭ с серой в присутствии окиси цинка без добавок, в сочетании со стеариновой кислотой, МБТ или его цинковой солью (бензотиазилмеркаптидом цинка — БТМЦ). Состав исследованных смесей (вес. ч.) приведен ниже.

Смесь, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Полиэтилен	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Сера	5	5	5	5	5	5	5	5	5
МБТ	—	—	—	5	5	5	5	—	—
БТМЦ	—	—	—	—	—	—	—	16	8
Окись цинка	—	5	5	—	1	5	14	—	5
Стеариновая кислота	—	—	3	—	—	—	—	—	—

Условия приготовления смесей и проведения реакции описаны нами ранее [6]. В продуктах реакции определяли количества связанной серы [7], сероводорода и степень структурирования [6], а также количества сульфида цинка и БТМЦ. Для разделения БТМЦ, сульфида цинка и органических связанных серы образцы экстрагировали последовательно ацетоном и хлороформом и затем кипятили в разбавленной соляной кислоте 1:1 до прекращения выделения сероводорода. После каждого вида обработки в образцах определяли содержание общей серы. Известно, что БТМЦ не растворим в ацетоне, но хорошо растворяется в хлороформе [8, 9]; поэтому разность между содержанием серы в образце до и после экстракции хлороформом дает количество серы БТМЦ. Количество сульфидной серы определяли по разности между содержанием серы в образце до и после обработки соляной кислотой, а органически связанный считали серу, не удаляемую из ПЭ кипячением с соляной кислотой. Специальными опытами показано, что кипячение с соляной кислотой продуктом реакции ПЭ и серы не сопровождается выделением сероводорода или уменьшением содержа-

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

ния связанный серы. БТМЦ получали из МБТ и уксуснокислого цинка [10]. Серу и МБТ очищали обычными методами; окись цинка и стеариновая кислота соответствовали марке «чистый».

Влияние окиси цинка на реакцию ПЭ с серой в отсутствие ускорителей. В предварительных опытах было показано, что окислы кальция и свинца в условиях реакции при 230° быстро реагируют с серой, образуя соответствующие сульфиды, тогда как в присутствии окиси цинка сульфид цинка не образуется. Как видно из рис. 1, введение окиси цинка в смесь ПЭ и серы не изменяет ни характера, ни скорости присоединения серы и выделения сероводорода (соответствующие кривые накладываются), а сумма предельных количеств связанный серы и сероводорода хорошо совпадает с начальным количеством введенной в смесь серы. Полученные данные показывают, что окись цинка не реагирует с серой и не оказывает заметного влияния на реакцию ПЭ с серой.

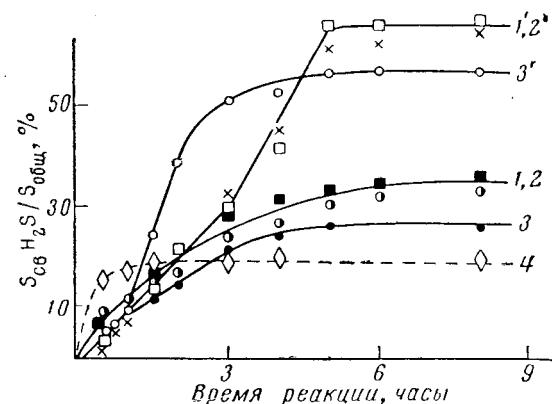


Рис. 1. Влияние окиси цинка и стеариновой кислоты на кинетику реакций в смесях ПЭ с серой без ускорителей при 230°:

1, 2, 3 — присоединение серы, 2', 3' — выделение сероводорода в смесях № 1, 2, 3; 4 — образование сульфидной серы в смеси № 3

цинка (рис. 1). Однако он образуется только в присоединении серы в этом случае протекает с той же скоростью, что и в смесях ПЭ и серы (K_{230° равны соответственно $7,08 \cdot 10^{-3}$ и $6,70 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$). Выделение сероводорода происходит одновременно с присоединением серы по кривым с перегибом и предельным отношением сероводорода к связанный сере ~ 2 . Материальный баланс по сере в этой смеси сводится при учете предельных количеств связанный серы, серы сероводорода и сульфидной серы.

Таким образом, при совместном присутствии окиси цинка и стеариновой кислоты параллельно протекают реакции ПЭ с серой и серы со стеаратом цинка, образовавшимся при реакции окиси цинка со стеариновой кислотой. Первая реакция протекает таким же образом, как и в смеси ПЭ — сера, а в результате второй образуется сульфид цинка и ускоряется выделение сероводорода.

Реакции в смесях ПЭ — сера — МБТ — окись цинка. Реакцию проводили при 220°. В отсутствие серы из МБТ и окиси цинка в среде ПЭ с большой скоростью образуется БТМЦ, стабильный при температуре реакции, и выделяется вода. В присутствии серы реакции развиваются по-разному в зависимости от того, какое количество окиси цинка содержится в смеси: меньше, чем это необходимо для превращения всего МБТ в БТМЦ (отношение окись цинка : МБТ $\leqslant 1$) или больше этого количества (отношение окись цинка : МБТ > 1).

Присоединение серы. Когда отношение окись цинка : МБТ $\leqslant 1$ (смесь № 5), присоединение серы, как и в отсутствие окиси цинка, описывается уравнением второго порядка с примерно одинаковой константой скорости (рис. 2). При избытке окиси цинка (смеси № 6 и 7) скорость присоединения серы возрастает и реакция лучше удовлетворяет уравнению первого порядка. В смесях с 5 и 14 вес. ч. окиси цинка константа скоро-

сти реакции равна соответственно 0,018 и 0,020 мин⁻¹. Отмеченная закономерность сохраняется при замене МБТ на БТМЦ. Присоединение серы описывается уравнением второго порядка в смесях с БТМЦ без окиси цинка и уравнением первого порядка ($K_{220^\circ} = 0,0176$ мин⁻¹) в смеси, содержащей БТМЦ и окись цинка (смесь № 9).

Образование сульфида цинка. Во всех смесях, содержащих МБТ и окись цинка, образование сульфида цинка происходит скорее и заканчивается раньше, чем прекращается присоединение серы к ПЭ.

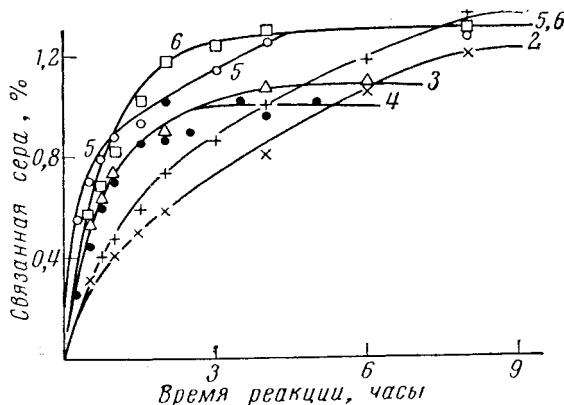


Рис. 2. Влияние окиси цинка на кинетику присоединения серы в смесях 100 вес. ч. ПЭ и 5 вес. ч. серы, содержащих МБТ или меркаптид цинка при 220°:

1 — 5 вес. ч. МБТ; 2 — 5 вес. ч. МБТ + 1 вес. ч. ZnO;
3 — 5 вес. ч. МБТ + 5 вес. ч. ZnO; 4 — 5 вес. ч. МБТ +
+ 14 вес. ч. ZnO; 5 — 16 вес. ч. БТМЦ; 6 — 8 вес. ч.
БТМЦ + 5 вес. ч. ZnO

(рис. 3). Предельное количество сульфидной серы растет при увеличении дозировки окиси цинка в смесях с одинаковым количеством МБТ и при введении окиси цинка в смесях с БТМЦ. Однако отношение сульфид-

Таблица 1

Изменение отношения $S_{ZnS} : S_{связ}$ в процессе реакции
(Основная смесь (вес. ч.): ПЭ 100, сера 5)

Состав ускоряющей группы (вес. ч.)	Продолжительность реакции, мин							
	30	45	60	90	120	180	240	360
МБТ 5, ZnO 5	—	2,00	2,02	—	2,06	1,69	1,74	1,41
МБТ 5, ZnO 14	0,84	2,18	2,34	2,41	2,38	—	2,27	2,21
БТМЦ 16, ZnO 0	1,92	1,95	1,81	1,69	1,52	1,32	1,13	1,08
БТМЦ 8, ZnO 5	2,22	1,91	1,95	2,30	2,05	2,04	1,90	1,87

ной серы к связанной во всех смесях с «избытком» окиси цинка в самом начале реакции достигает предельного значения (~2), остается постоянным во время образования сульфида цинка и затем уменьшается, поскольку связывание серы продолжается и за моментом окончания образования сульфида цинка (табл. 1).

Образование меркаптида цинка. Выше установлено, что непосредственного взаимодействия между серой и окисью цинка не происходит. По-видимому, в присутствии МБТ прежде всего протекает реакция МБТ с окисью цинка, а сера реагирует с возникающим при этом меркаптидом. Действительно, как следует из табл. 2, БТМЦ образуется в начале реакции, затем постепенно расходуется и полностью исчезает одновременно с прекращением образования сульфида цинка. В смесях с БТМЦ

в присутствии окиси цинка (смесь № 9) меркаптид расходуется значительно медленнее, чем без окиси цинка (смесь № 8). Это возможно только в том случае, если под действием окиси цинка происходит повторное образование БТМЦ. Необходимый для этого МБТ возникает, по-видимому, при дегидрировании ПЭ бензотиазильными радикалами. Естественно поэтому предположить, что в результате реакции БТМЦ с серой образуются меркаптобензотиазильные радикалы и сульфид цинка. Этот вывод соглашается с наблюдениями Догадкина и Бениска [5], которые нашли, что при 140° продуктами реакции БТМЦ и серы являются сульфид цинка и дibenзотиазилдисульфид (ДБТД).

Выделение сероводорода. Как видно из рис. 4, при

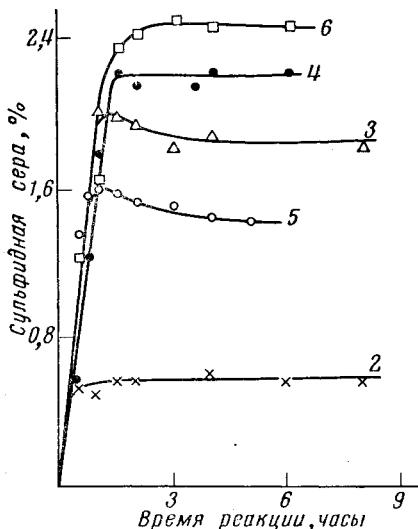


Рис. 3. Кинетика образования сульфида цинка в смесях ПЭ, серы и окиси цинка, содержащих МБТ или БТМЦ при 220°.

Обозначения те же, что и на рис. 2

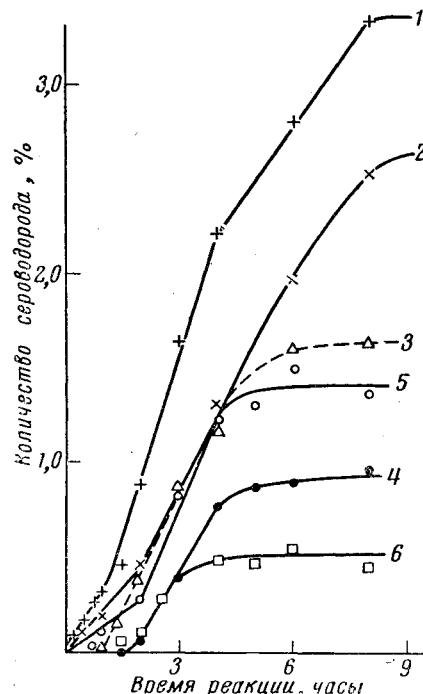


Рис. 4. Влияние окиси цинка на кинетику выделения сероводорода в смесях ПЭ с серой и МБТ или БТМЦ при 220°.

Обозначения те же, что и на рис. 2

отношении окись цинка : МБТ ≤ 1 (смеси № 5 и 8) выделение сероводорода происходит таким же образом, как и в смесях с МБТ вообще без окиси цинка; оно начинается с первого момента реакции, а перегибу на кривой соответствует связывание с ПЭ 0,4—0,5% серы. При избытке окиси цинка

Таблица 2

Изменение количества серы БТМЦ в процессе реакции
(Основная смесь (вес. ч.): ПЭ 100, сера 5)

Состав ускоряющей группы (вес. ч.)	Продолжительность реакции, мин.					
	15	30	45	60	90	120
МБТ 5, ZnO 14	—	1,07	0,48	0,20	0,00	0,07
БТМЦ 8, ZnO 5	—	1,29	1,24	0,78	0,33	0,40
БТМЦ 16, ZnO 0	1,97	0,80	0,34	0,00	0,06	0,06

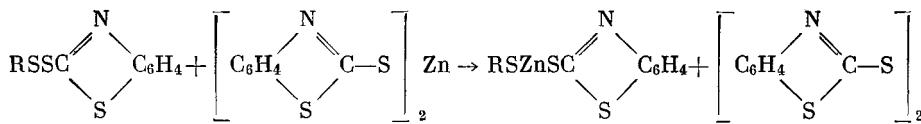
выделение сероводорода обладает индукционным периодом, во время которого выделяется вода. Начало выделения сероводорода совпадает с моментом окончания образования сульфида цинка и полного расхода БТМЦ. Это означает, что до тех пор, пока в реагирующей системе присутствует

меркаптид, непосредственных реакций элементарной серы с полимером не протекает. Выделение сероводорода не сопровождается уменьшением количества сульфидной серы (рис. 3), т. е. причиной его образования является скорее всего реакция между серой и структурированным ПЭ, протекающая после полного расхода БТМЦ.

Структурные изменения. Скорость структурирования при введении окиси цинка возрастает (рис. 5). В смесях, содержащих БТМЦ или эквимолярную смесь окиси цинка и МБТ, скорость образования геля определяется количеством меркаптида. По мере расхода БТМЦ скорость гелеобразования постепенно убывает и после полного расхода БТМЦ образование геля протекает таким же образом, как и в смесях с МБТ без окиси цинка. Предельное количество геля в этих смесях примерно одинаково. В присутствии избытка окиси цинка возрастают и скорость структурирования и предельное количество геля. Образование геля происходит во время расхода БТМЦ и образования сульфида цинка и заканчивается вместе с окончанием этих реакций. Во время структурирования выделяется вода, а выделение сероводорода начинается после завершения структурирования.

На основании полученных данных можно прийти к заключению, что при наличии в реагирующей системе БТМЦ дегидрирование полимера осуществляется не бирадикалами элементарной серы, а более активными меркаптобензотиазильными радикалами, возникающими при взаимодействии меркаптида с элементарной серой. Эти реакции протекают, по-видимому, во многом аналогично реакциям в смесях ПЭ, серы и ДБТД [11]. После израсходования меркаптида избыток серы реагирует таким же образом, как и в смесях ПЭ, серы и МБТ, в которых дегидрирование полимера осуществляется радикалами элементарной серы [1].

Однако остается неясным, почему на каждый атом связанный серы приходится не одна, как можно было ожидать, а две молекулы сульфида цинка. Мы думаем, что в данном случае, как и в смесях ПЭ и ДБТД, в результате реакции ПЭ с меркаптобензотиазильными радикалами вначале образуются продукты присоединения ускорителя к полимеру. Вероятно, что в присутствии БТМЦ они претерпевают превращение в цинкодержащие соединения, например, по реакции



По структуре эти соединения подобны БТМЦ и, по-видимому, как и БТМЦ, реагируют с серой с образованием сульфида цинка и двух радикалов — полимерного и бензотиазильного:

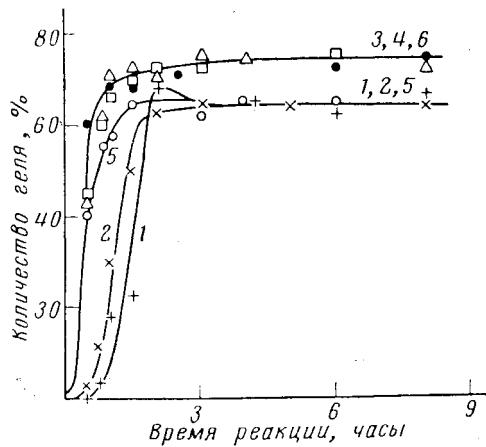
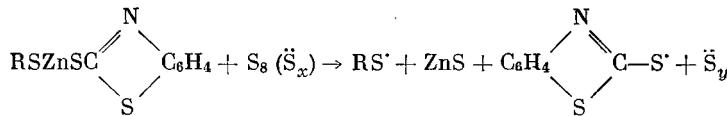
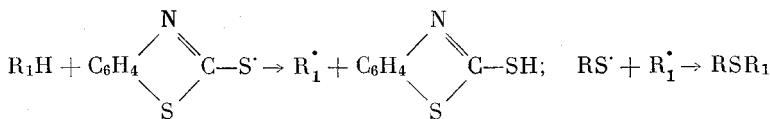


Рис. 5. Влияние окиси цинка на кинетику образования геля в смесях ПЭ с серой и МБТ или БТМЦ при 220°.

Обозначения те же, что и на рис. 2

Поперечная связь затем образуется в результате следующих реакций, осуществление которых не встречает стерических препятствий:



Согласно этой схеме, первая молекула сульфида цинка возникает при разложении БТМЦ на радикалы, а вторая — в результате реакции серы с цинксодержащими продуктами присоединения ускорителя к полимеру.

Выводы

1. В среде полиэтилена при 230° окись цинка не реагирует ни с серой, ни с сероводородом. В присутствии стеариновой кислоты окись цинка в этих условиях превращается в стеарат цинка, который реагирует с серой, образуя сульфид цинка. Избыток элементарной серы обычным путем реагирует с полиэтиленом.

2. В смеси полиэтилена, серы, меркаптобензотиазола и окиси цинка при 220° реакции протекают по-разному в зависимости от соотношения между количествами окиси цинка и МБТ. Когда содержание окиси цинка не больше, чем необходимо для превращения введенного МБТ в меркаптид цинка, она не оказывает заметного влияния на протекающие в системе реакции. При избытке окиси цинка возрастают и эффективность, и скорости протекающих реакций и процесса структурирования.

3. Бензотиазилмеркаптид цинка оказывает такое же влияние на реакции ПЭ с серой, как и комбинация МБТ и окиси цинка.

4. Показано, что в смеси ПЭ, серы, МБТ и окиси цинка быстрее всех протекает реакция окиси цинка с ускорителем, а сера затем реагирует с меркаптидом цинка, образуя сульфид цинка и, по-видимому, радикалы ускорителя. В отличие от МБТ, меркаптобензотиазильные радикалы способны не только расцеплять на радикалы циклические молекулы серы, но и дегидрировать полимерные молекулы.

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

Поступила в редакцию
22 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 5, 39, 1963.
2. С.-М. Null, S. R. Olsen, W. G. France, Industr. and Engng. Chem., 38, 1282, 1946.
3. J. Tsurugi, H. Fukuda, Rubber Chem. and Technol., 33, 214, 217, 1960.
4. J. Shimosato, S. Urasachi, Nippon Gomby Kyokaishi, 32, 268—272, 1959; Chem. Abstrs., 54, 10372, 1961.
5. Б. А. Догадкин, И. Бениска, Коллоидн. ж., 18, 163, 1956.
6. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
7. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
8. J. Auerbach, Industr. and Engng. Chem., 45, 1526, 1953.
9. O. Lorenz, E. Echte, Rubber Chem. and Technol., 30, 911, 1957; 31, 117, 548, 1958.
10. К. Д. Петров, Ж. прикл. химии, 16, 214, 1943.
11. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 2045, 1964.

THE REACTION BETWEEN POLYETHYLENE AND SULFUR
IN THE PRESENCE OF MERCAPTOBENZOTHIAZOLE AND ZINC OXIDE

A. A. Dontsov, A. V. Nikanorenkova, B. A. Dogadkin

S u m m a r y

The reaction kinetics of polyethylene (PE) with sulfur in the presence of zinc oxide without additives and with the addition of stearic acid, mercaptobenzothiazole (MBT) or its zinc salt (ZMBT) have been investigated. Without additives zinc oxide does not react with sulfur or with hydrogen sulfide at 230°. In the presence of stearic acid zinc sulfide forms only at the beginning stage of the reaction, apparently as a result of the reaction of sulfur with zinc stearate. The remaining sulfur reacts with PE in the usual way. The reaction at 220° proceeds differently in mixtures of PE, sulfur, MBT and zinc oxide, depending on the proportion of zinc oxide and MBT. When zinc oxide is present in amounts not more than those necessary for conversion of the added MBT to mercaptide it has no appreciable effect on the reaction in the system. With excess zinc oxide the rate and efficiency of the reactions increase. ZBTM exerts the same effect on the reaction of PE with sulfur as the combination of MBT and zinc oxide. In a mixture of PE, sulfur, MBT and zinc oxide the reaction of zinc oxide with the accelerator proceeds faster than all others, the sulfur subsequently reacting with ZMBT to form zinc sulfide and apparently mercaptobenzothiazole radicals, which in contrast to MBT are capable not only of cleaving the cyclic sulfur molecule into radicals, but also of dehydrogenating the molecules of the polymer.