

метилфенилсилоxановое звено, Д — диметилиxановое звено, А¹ — дифенилсилоxановое звено.

2. Ускорение анионной полимеризации метилфенилциклотрасилюксанов при увеличении содержания фенильных групп у атомов кремния вызвано I-эффектом фенильных групп.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
22 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, Т. М. Ка р а с е в а, Н. В. Пе р ц о в а, Высокомолек. соед., 8, 352, 1966.
2. З. Лайта, М. Елиник, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.
3. Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, А. Б. Га ни ц к и й, Э. В. Ко га н, А. Л. Кл е ба н с к и й, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
4. О. R. Pierce, G. W. Hol b oo k, O. K. Joha n n o n, I. C. S a y i o r, E. D. B ro w n, Industr. and Engng Chem., 52, 783, 1960.
5. А. Ю ж е л е в с к и й, Е. Б. Д м о х о в с к а я, А. Л. Кл е ба н с к и й, Н. В. Ко з л о в а, Высокомолек. соед., A11, 432, 1969.
6. W. T. Grub b, R. C. Ost h off, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1405, 1955.
7. Ю. А. Ю ж е л е в с к и й, Т. В. Ку р л о в а, В. Н. Ч у р м а е в а, Сб. Га зовая хроматография, 1970, № 14, стр. 98.

УДК 678.41:538.113

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКТИВНОСТИ В СИСТЕМЕ КАУЧУК — ТИУРАМ — ОКИСЛ МЕТАЛЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*E. H. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина,
В. А. Шершнев*

Ранее было показано [1], что при нагревании в чистом виде и в матрице каучука СКН-18 тетраметил- и тетраэтилтиурамдисульфиды (ТМТД и ТЭТД соответственно) распадаются на радикалы, спектры ЭПР которых состоят из трех компонент, причем положение центральной самой интенсивной компоненты соответствует $g = 2,0105$, что характерно для радикалов со свободной валентностью на атоме серы. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся для смеси каучук — тетраметилтиураммоносульфид, наряду с компонентами, характерными для систем с тиурамдисульфидом, имели узкую синглетную линию ($g = 2,0035$), что свидетельствовало об одновременном возникновении радикалов другого типа — с неспаренным электроном на атоме углерода. Таким образом, в условиях вулканизации осуществляется распад тиурамов (ТМТД и ТЭТД) по связи S—S, в то же время можно считать, что вероятность несимметричного распада по связи C — S мала.

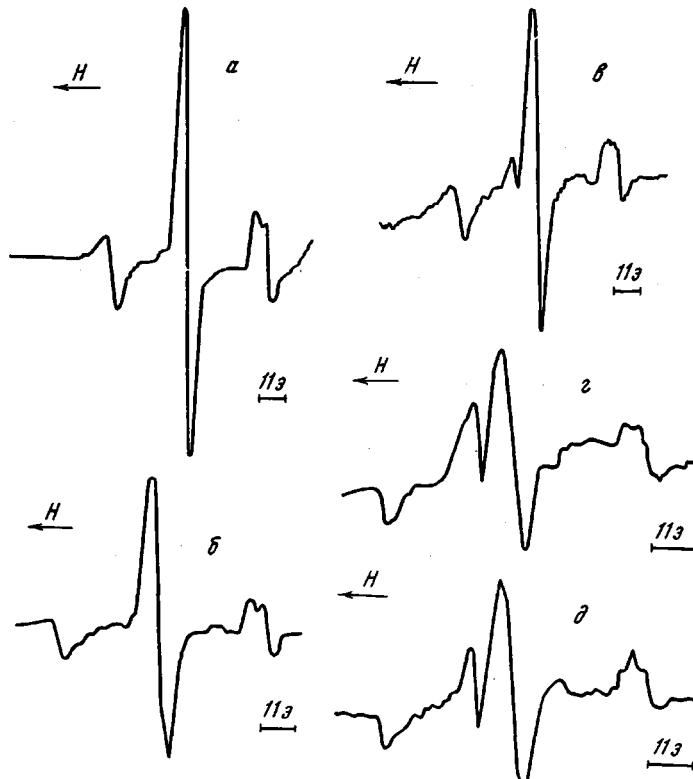
Известно, что нагревание некоторых дисульфидов (тиурам, алтакс) с окислами металлов, такими как ZnO, приводит к образованию соответствующих солей (карбаматов, меркаптидов) [2]. Поскольку подобные превращения протекают и в ходе вулканизации, представляло интерес обнаружить взаимодействие радикалов, образующихся при распаде дисульфидов [1] с различными окислами металлов.

Были изучены системы, содержащие MgO, CaO, ZnO и CdO. Применяемая смесь содержала (вес. ч.): СКН-18 — 100*; ТЭТД — 3,7 **; ZnO — 5,0. Остальные окислы вводили из расчета на эквимолярное количество окиси цинка. Методика эксперимента описана в [1].

* СКН-18 предварительно экстрагировали 50 час. этиловым спиртом.

** ТЭТД синтезирован из диэтилдитиокарбамата натрия по методике [3], т. пл. 70,5°.

Спектры, полученные при нагревании этих смесей, изображены на рисунке. Прогревание систем, содержащих разные окислы, приводит к резко различному количеству наблюдаемых парамагнитных центров (таблица). Так, в присутствии MgO концентрация радикалов по сравнению с системой СКН-18 + ТЭТД уменьшается в 1,5 раза, в случае CaO — в 14,5, с ZnO — в 48 раз и с CdO концентрация парамагнитных частиц падает в 67 раз.



Спектры ЭПР смеси СКН-18+ТЭТД после прогревания при 150°: а — без добавки; б — с добавкой MgO; в — CaO, г — ZnO, д — CdO

Следует отметить, что спектры, наблюдаемые в последнем случае, соответствуют спектрам, полученным при нагревании смеси СКН-18 + ТЭТД без окислов. Появление же узкой синглетной линии с $g = 2,0035$ в спектрах смесей, содержащих ZnO и CdO, и намечающейся в спектре смеси с CaO, обязанной радикалу $R_2NC\dot{-}S^{\ddot{}}(TS^{\ddot{}})$, по-видимому, связано не с уве-

личением доли несимметричного распада, а с относительно низкой концентрацией радикалов $R_2NC\dot{-}S^{\ddot{}}(TS^{\ddot{}})$.

На основании экспериментальных данных следует предположить, что образовавшиеся радикалы $TS^{\ddot{}}$ энергично взаимодействуют с ZnO и CdO и значительно менее активно с CaO и MgO. Поскольку парамагнитное поглощение в системах уменьшается, характер взаимодействия радикалов с окислами таков, что приводит к гибели свободных валентностей, а не к образованию продуктов «прилипания» $TS^{\ddot{}}$ к поверхности окисла. Как следует из приведенных данных, способность к такому активному взаимодействию радикалов $TS^{\ddot{}}$ с окислами увеличивается во второй группе периодической таблицы (побочная подгруппа) сверху вниз. Известно, что в этой же последовательности увеличиваются полупроводниковые свойства

этих окислов [4]. Основные свойства полупроводников обусловлены не периодической структурой кристалла, а «ближним порядком», т. е. типом химической связи и расположением атомов в пространстве [5]. В области собственной проводимости должна проявиться связь катализических свойств проводника с его субстанциональными свойствами, с шириной запрещенной зоны и положением элементов, образующих катализатор, в периодической системе [4]. Величина запрещенной зоны (U) (таблица) падает в ряду MgO , CaO , ZnO , CdO . В такой же последовательности растет доля ковалентной связи и уменьшается ее ионный характер. Таким образом, ZnO и еще в большей мере CdO можно рассматривать как кристаллы с большой степенью гомеополярности. Квантово-механическое рассмотрение хемосорбции показало, что хемосорбция молекул на подобных кристаллах без разрыва связи в них невозможна [6]. Энергия активации такой хемосорбции с диссоциацией на радикалы (диссоциативная адсорбция) понижается с уменьшением величины U , причем прочность связи образовавшегося радикала тем больше, чем уже ширина запрещенной зоны или чем меньше эффективный заряд центра адсорбции.

Изменение амплитуды спектров ЭПР при прогревании систем СКН-18+ + ТЭГД + окисел в зависимости от ширины запрещенной зоны окисла

Окисел	Амплитуда сигнала ЭПР * 10^{-2} , м.м.моль	Ширина запрещенной зоны $MeO^{**} U$, эв
Нет	4800	—
MgO	2920	8,7
CaO	334	7,5
ZnO	102	3,3
CdO	69	2,5

* Амплитуда отнесена к количеству ТЭГД в навеске.

** Значения U взяты из [4].

Учитывая эти представления, распад тиурама в каучуке в присутствии окислов следует рассматривать как конкуренцию диссоциативной адсорбции тиурама на окисле и мономолекулярного распада. В таком случае наблюдаемые спектры ЭПР обязаны лишь тем радикалам тиурама, которые образуются при мономолекулярном распаде. Относительное понижение концентрации этих радикалов в системах с окислами объясняется сильной конкуренцией диссоциативной адсорбции, возрастающей в ряду $MgO < CaO < ZnO < CdO$. Диссоциативная адсорбция не приводит к накоплению наблюдаемых свободно-радикальных частиц, очевидно, вследствие их высокой реакционноспособности и быстрой гибели в матрице каучука.

Таким образом, превращение радикалов тиурама в устойчивые продукты (карбаматы) происходит через их взаимодействие с окислами (ZnO , CdO), минуя образования дитиокарбаминовой кислоты. В тех случаях, когда вклад диссоциативной адсорбции не велик (MgO , CaO), основной путь превращения тиурамных радикалов — взаимодействие с полимером с образованием карбаминовой кислоты. При повышенных температурах карбаминовая кислота разлагается, причем продукты ее распада вызывают реверсию вулканизации. Итак, между приведенными результатами о взаимодействии радикалов тиурама с окислами металлов и литературными данными [7] о их влиянии на вулканизацию имеется четкая корреляция.

Рассмотренный эффект — взаимодействие образующихся при распаде тиурама радикалов с окислами металлов, по-видимому, следует учитывать в более общем смысле при объяснении активирующего действия различных окислов в различных вулканизующих системах.

В заключение авторы выражают благодарность Б. А. Догадкину за ценные замечания, высказанные при обсуждении работы.

Выводы

1. При исследовании взаимодействия тетраэтилтиурамдисульфида (ТЭГД) с окислами при прогревании их в матрице СКН-18 наблюдалось резкое понижение концентрации парамагнитных частиц в сравнении с системами без окислов.

2. Обнаруженный эффект обусловлен взаимодействием образующихся при распаде ТЭТД радикалов с окислом металла. Скорость взаимодействия радикалов с присутствующим в системе окислом возрастает в ряду $MgO < CaO < ZnO < CdO$; в таком же порядке уменьшается ширина запрещенной зоны этих окислов и увеличивается склонность к взаимодействию с тиурарамом при вулканизации.

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
18 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина, В. А. Шершнев,
Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., Б11, 447, 1969.
2. W. Scheele, E. Grasemann, G. Mai, P. Stange, Kautschuk und
Gummi, 11, 23, 1958.
3. N. Rothstein, K. Binoovic, Recueil Trav. chim., 73, 561, 1954.
4. О. В. Крылов, Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов,
изд-во «Химия», 1967.
5. А. Ф. Иоффе, Изв. АН СССР, серия физич., 15, 477, 1951.
6. Э. Л. Нагаев, Кинетика и катализ, 3, 907, 1962.
7. В. А. Шершнев, Диссертация, 1959.

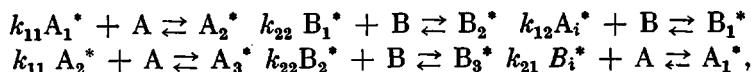
УДК 541.64:678-1:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАТИМОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А.Л. А.Л. Берлин, Н. С. Ениколопян

В ряде работ указывалось на возможность сополимеризации при температурах выше предельной для одного из сомономеров или при концентрациях ниже равновесной для одного из сополимеров. В связи с этим представляло интерес рассмотреть зависимость равновесных концентраций сомономеров от состава сополимера в условиях обратимой сополимеризации.

Предположим, что константа равновесия реакции присоединения мономера определяется лишь концевой группой макромолекулы. Схема сополимеризации в этом случае имеет вид:



где A_1^* и A_2^* — полимерные молекулы, имеющие структуру $\sim BA^*$ и $\sim BAA^*$ соответственно; B_1^* и B_2^* , — полимерные молекулы, имеющие структуру $\sim AB^*$ и $\sim ABB^*$ соответственно, A_i^* , B_i^* — все полимерные молекулы, имеющие звено A или B в качестве концевой группы:

$$A_i^* = A_1^* + A_2^* + \dots; B_i^* = B_1^* + B_2^* + \dots$$

Для количества макромолекул A_1^* , A_2^* , ..., A_i^* , B_1^* , B_2^* , ..., B_i^* в равновесном состоянии справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} A_2^* &= k_{11} A \cdot A_1^* \\ A_3^* &= (k_{11} A)^2 A_1^* \\ &\vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ A_i^* &= \frac{A_1^*}{1 - k_{11} A} \end{aligned} \tag{1}$$