

3. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов. Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
4. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штениникоа, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., А12, 1892, 1970.
5. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 6, 1275, 1281, 1964.
6. К. А. Андрианов, Г. А. Курakov, Ф. Ф. Сушеникова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 7, 1477, 1965.
7. В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
10. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
11. S. Newman, W. Krigbaum, C. Langier, P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
12. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
13. Н. Yamakawa, J. Chem. Phys., 45, 2606, 1966.
14. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Докл. АН СССР, 179, 1396, 1968.
15. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., Б11, 645, 1969.

УДК 678.028 : 541.127

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ЦИНКА НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ НАСЫЩЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДИБЕНЗОТИАЗИЛДИСУЛЬФИДОМ

*А. А. Донцов, А. Г. Пройчева, С. П. Новицкая,
Б. А. Догадкин*

Для вулканизации хлорированных и хлорсульфированных полиолефинов эффективной вулканизующей системой является комбинация окислов металлов и тиазоловых ускорителей серной вулканизации [1]. На основании исследования кинетики реакции хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) с меркаптобензотиазолом (МБТ) и дibenзотиазилдисульфидом (ДБТД) без добавок и в присутствии окислов магния и свинца нами было сделано заключение [2], что тиазолы вступают в непосредственное взаимодействие с хлорсульфоновыми группами и обеспечивают сшивание полимерных молекул. Окислы, по-видимому, участвуют во многих реакциях, вследствие чего оказалось затруднительным выявить их влияние на процессы, приводящие к возникновению поперечных связей. Этих затруднений можно избежать, изучая подобные реакции в полиэтилене (ПЭ). Этот полимер термически стабилен до 290–300°, а его взаимодействие с ДБТД сопровождается образованием в качестве промежуточного продукта дили или полисульфидных бензотиазильных подвесков в полимерных цепях [3], т. е. протекает через те же стадии, что и взаимодействие ХСПЭ с тиазолами [2].

Ниже излагаются результаты исследования влияния окиси цинка на вулканизацию ПЭ с ДБТД без серы и в ее присутствии.

Изучали кинетику вулканизации смесей состава (вес. ч.): 100 ПЭ + 5,0 ДБТД и 100 ПЭ + 5 ДБТД + 1,75 серы без добавок и в присутствии 5 вес. ч. окиси цинка. В некоторых опытах концентрацию ДБТД увеличивали до 16–19 вес. ч. Реакцию проводили в атмосфере азота в защищенных ампулах при 200 и 220° по методике [4]. Полученные образцы анализировали по схеме, описанной в [5].

Как видно из рис. 1, введение окиси цинка не оказывает существенного влияния на характер присоединения серы к полимеру. В смесях ПЭ и ДБТД как с окисью цинка, так и без нее присоединение серы (фрагментов ДБТД) к ПЭ происходит по кривым с максимумом. В смесях ПЭ, ДБТД и серы введение окиси цинка не изменяет порядка реакции, который сохраняется равным 1. Однако окись цинка существенно замедляет присоединение серы. При добавлении окиси цинка к смеси ПЭ и ДБТД максимум на кривой достигается на 90–100 мин. реакции вместо 45 мин. без окиси, а в смеси с элементарной серой константа скорости при 200° умень-

шается от 0,0755 до 0,0224 мин^{-1} . В то же время количество связанный серы при введении окиси цинка в смесь с серой возрастает.

В смесях без окиси цинка большая часть ДБТД (57—65% без элементарной серы и 90—100% в ее присутствии) превращается в МБТ (рис. 2). В присутствии окиси цинка МБТ превращается в бензотиазилмеркаптид

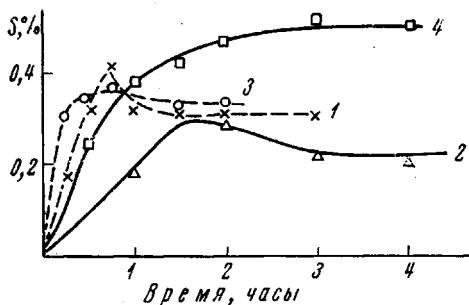


Рис. 1. Кинетика присоединения серы при 200° в смесях на основе ПЭ, содержащих:

1 — 5 вес. ч. ДБТД, 2 — 5 вес. ч. ДБТД и 5 вес. ч. окиси цинка, 3 — 5 вес. ч. ДБТД и 1,75 вес. ч. серы, 4 — 5 вес. ч. ДБТД, 1,75 вес. ч. серы и 5 вес. ч. окиси цинка

цинка (БТМЦ). Образование БТМЦ, как и МБТ в смесях ПЭ — ДБТД, хорошо описывается уравнением первого порядка, но протекает со значительно меньшей скоростью (k_{200° равны соответственно 0,0250 и 0,0517 мин^{-1}). Уменьшение скорости связано, по-видимому, с замедлением образования МБТ, так как известно, что МБТ быстро реагирует с окисью цинка. Наряду с БТМЦ в смесях без серы обнаружено небольшое количества сульфидной серы (рис. 2), что является несколько неожиданным-

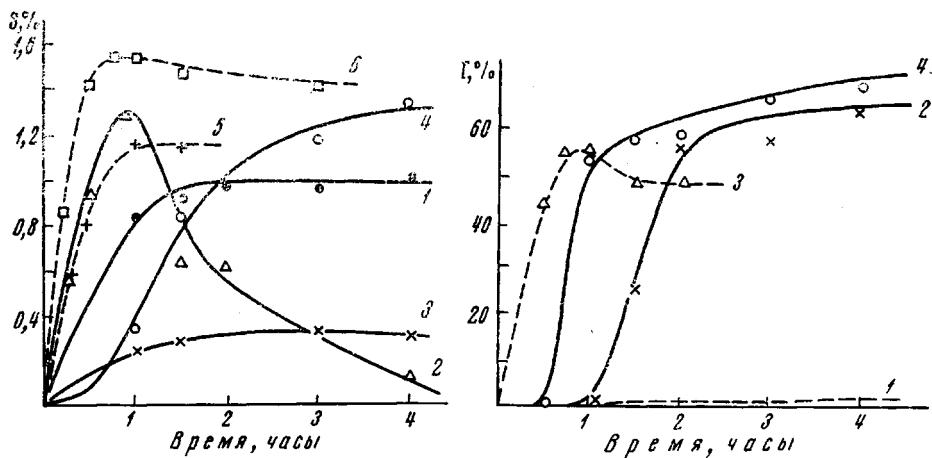


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Кинетика образования БТМЦ в пересчете на серу (1, 2), сульфидной серы в смесях с окисью цинка (3, 4) и МБТ в пересчете на серу в аналогичных смесях без окиси цинка (5, 6) при 200°. Состав смесей на основе ПЭ (вес. ч.):

1, 3 — 5 ДБТД + 5 ZnO, 2, 4 — 5 ДБТД + 1,75 серы + 5 ZnO, 5 — 5 ДБТД, 6 — 5 ДБТД + 1,75 серы

Рис. 3. Кинетика образования геля Г при 200° в смесях на основе ПЭ. Обозначения те же, что и на рис. 1

если учесть высокую термическую устойчивость БТМЦ и малую вероятность образования элементарной серы при термическом распаде ДБТД. Специальные опыты показали, что в качестве сульфидной определяется не сера в ZnS, а скорее всего сера бензотиазилсульфидных остатков, присоединенных к полимеру солевой связью через цинк.

В смесях с серой БТМЦ не является конечным продуктом реакции, так как реагирует с серой с образованием сульфида цинка [6]. Поскольку

накопление последнего (рис. 2) также описывается уравнением первого порядка ($k_{200^\circ} = 0,00996 \text{ мин}^{-1}$), то константу скорости образования БТМЦ можно рассчитать, рассматривая превращение МБТ в сульфид цинка как последовательность двух реакций первого порядка [7]. Полученная константа скорости ($k_{200^\circ} = 0,0264 \text{ мин}^{-1}$) близка к константе скорости присоединения серы в этой системе ($k_{200^\circ} = 0,0224 \text{ мин}^{-1}$). Следовательно, сохраняется соотношение между константами, характерное для реакции ПЭ с ДБТД и серой без окиси цинка [3].

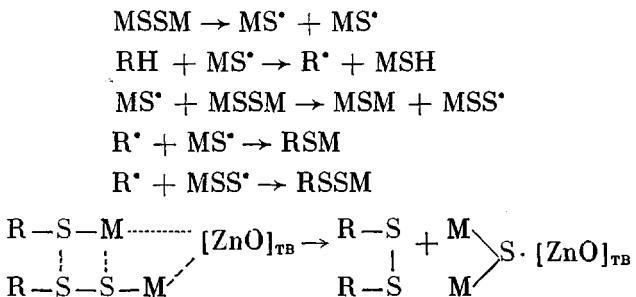
Предельное количество сульфидной серы в смеси ПЭ, серы, окиси цинка и 5 вес. ч. ДБТД соответствует полному превращению окиси цинка в сульфид. Тем не менее, при увеличении количества ДБТД до 16 вес. ч. содержание сульфидной серы возрастает до 2,1–2,2 %. При постоянном количестве окиси цинка и серы этот факт можно объяснить только образованием подвесков, в которых бензотиазилсульфидные группы присоединены к полимеру солевой связью через цинк. Под действием серы они, подобно БТМЦ, распадаются на сульфид цинка и серусодержащие радикалы.

Наряду с замедлением химических реакций окись цинка активирует поперечное сшивание ПЭ (рис. 3). Так, если в смеси ПЭ с 5 вес. ч. ДБТД гель вообще не образуется, то при добавлении 5 вес. ч. окиси цинка предельное количество геля достигает 65 %. Существенно, что, как и в смесях ПЭ с большими концентрациями ДБТД без окислов, образование геля начинается вблизи максимума на кривой связывания серы и заканчивается одновременно с достижением предельных значений связанный серы и БТМЦ. Предельные количества МБТ и БТМЦ в смесях аналогичного состава, отличающихся только наличием окисла, примерно равны (рис. 2), поэтому влияние окиси цинка на реакцию нельзя приписать увеличению эффективности использования дисульфида в реакциях с полимером [8]. В смесях с серой добавление окиси цинка приводит к замедлению сшивания, но увеличению его эффективности (рис. 3). Образование геля протекает одновременно со связыванием серы. Однако введение окиси цинка в смеси с ДБТД и серой приводит к увеличению степени сшивания только при небольших концентрациях ДБТД. Оказалось, что в тех случаях, когда отношение ДБТД : сера близко к 1 г-моль : 1 г-ат, окись цинка не увеличивает степени сшивания. Константы скорости связывания серы и образования БТМЦ, а также количество геля в вулканизатах ПЭ с 5 вес. ч. ДБТД и 5 вес. ч. окиси цинка как с серой, так и без нее близки к соответствующим значениям смесей с 15–20 вес. ч. ДБТД без окиси цинка [3], т. е. окись цинка оказывает на вулканизацию ПЭ такое же влияние, как и увеличение концентрации ДБТД в смесях без окислов. Если в смесях с серой этот эффект можно в какой-то мере объяснить повторным использованием меркаптобензотиазильных радикалов, появляющихся при разрушении БТМЦ серой [5, 6], то в смесях без серы это объяснение несостоятельно.

Для объяснения полученных данных существенно, что окись цинка в смеси не распределяется в виде отдельных молекул, а присутствует в виде дисперсных частиц кристаллической фазы. Объем, занимаемый окисью цинка, невелик, так как его количество мало (5 вес. ч.), а удельная поверхность частиц не превышает 5–10 $\text{м}^2/\text{г}$ [9]. В этом случае активное влияние окиси цинка на вулканизацию полиолефинов возможно лишь при сорбции ДБТД и серы у поверхности частиц окисла. При температуре реакции 200° существенную роль играют только хемосорбционные процессы. Вероятность такого взаимодействия достаточно велика, так как хемосорбции способствует донорно-акцепторное взаимодействие с цинком на поверхности как атома серы, так и атома азота в тиазоловом кольце. В литературе имеются указания на образование при температурах вулканизации комплексов МБТ в присутствии окиси цинка [10, 11] и на большое влияние «диссоциативной адсорбции» дисульфидов (тиурама, ДБТД) на поверхности окислов на химические превращения дисульфидов в среде

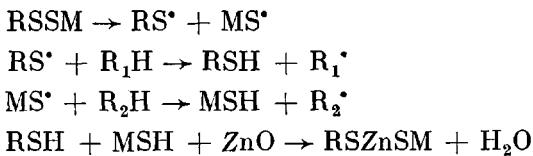
ненасыщенных каучуков [8]. Следствием сорбции ДБТД на поверхности окиси цинка является концентрирование значительной доли введенного ДБТД в малых объемах. При этом, независимо от того, активируется или замедляется распад ДБТД на радикалы у поверхности окисла, следует ожидать замедления реакции вследствие «клеточного эффекта» подобно тому, как это имеет место в смесях ПЭ и ДБТД без окислов при увеличении концентрации дисульфида в смеси [3] или ПЭ и перекиси бензоила при увеличении концентрации перекиси [12].

Очевидно, что и возникшие в процессе реакции бензотиазилмоно- и полисульфидные подвески в полимерных цепях также оказываются сорбированными на поверхности окисла. Взаимодействие сорбированных подвесков друг с другом облегчено из-за отсутствия стерических препятствий. Вероятно, что у поверхности окиси в реакцию вступают и бензотиазилмоносульфидные подвески, стабильные в вулканизатах ПЭ и ДБТД без окислов [3]. Результатом этих реакций является увеличение числа поперечных связей в вулканизате. Таким образом, протекающие процессы описываются следующей схемой, где MSSM \equiv ДБТД, M — бензотиазильная группа, а RH — насыщенный полимер



Меркаптобензотиазол (MSH) и дубензотиазилмоносульфид (MSM), реагируя с окисью цинка, превращаются в BTMЦ.

Описанный путь реакции является хотя и основным, но не единственным. В частности, цинкодержащие подвески, скорее всего, образуются в результате последовательных реакций, активированных гомолитической диссоциацией бензотиазилсульфидных подвесок



Однако очевидно, что эти реакции протекают в непосредственной близости к поверхности окисла.

Выводы

1. Исследована кинетика основных процессов, протекающих при вулканизации полиэтилена дубензотиазилдисульфидом (ДБТД) или серой и ДБТД без окиси цинка и в ее присутствии.

2. Показано, что окись цинка не изменяет характера протекающих химических процессов, но уменьшает их скорость. В то же время, окись цинка активизирует поперечное спшивание и увеличивает густоту сетки поперечных связей.

3. Предложено объяснение полученных данных, основанное на том, что ДБТД (и сера, если она присутствует в смеси) сорбируются на поверхности частиц окиси цинка. Вследствие этого значительная доля введенного ДБТД концентрируется в малых объемах, и реакция замедляется, так как

протекает с такой же скоростью, как и в смесях с высокой концентрацией ДБТД. Возникающие в ходе реакции промежуточные продукты (бензо-тиазилмоно- и полисульфидные подвески) остаются сорбированными на поверхности, что увеличивает вероятность их взаимодействия друг с другом, а следовательно, и эффективность вулканизации полимера.

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

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера и И. Светуна, изд-во «Химия», 1967.
2. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. К. Скотникова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А 11, 2459, 1969.
3. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 1748, 2015, 1964.
4. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
5. А. А. Донцов, А. В. Никаноренкова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 2023, 1964.
6. J. Aegbacht, Industr. and Engng Chem., 45, 1526, 1953.
7. Д. Г. Киррье, Н. М. Эмануэль, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1969, стр. 194.
8. Е. Н. Кавуц, Диссертация, 1969.
9. А. А. Донцов, В. Э. Михлин, Л. И. Савельева, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 818, 1969.
10. K. A. Jensen, Z. anorgan und allgem. Chem., 252, 227, 1944.
11. L. Ratner, C. G. Moore, M. Porter, B. Saville, The Chemistry and Physics of Rubber-line Substances, London, 1963, p. 532.
12. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед. З, 310, 1961.

УДК 678.13

О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ 1,3-ДИЕНФОСФОНАТОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*К. А. Макаров, Л. Н. Машляковский, С. Д. Шенков,
А. Ф. Николаев, И. С. Охрименко*

Ранее нами было показано, что переход от винильных фосфорсодержащих мономеров к их диеновым аналогам приводит к значительному увеличению сополимеризационной способности последних [1]. В данном сообщении приводятся результаты сополимеризации производных 1,3-диен-фосфоновых кислот со стиролом и метилметакрилатом, а также данные о строении и свойствах полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Производные 1,3-диенфосфоновых кислот получали из соответствующих дихлорангидридов [2] по известным методикам реакцией с абсолютным метанолом, этанолом и изопропиловым спиртом. Константы полученных фосфонатов совпадали с описанными в литературе [3].

Стирол (Ст) и метилметакрилат (ММА) очищали обычным способом. Сополимеризацию проводили в блоке и растворителе (этилбензол) в стеклянных ампулах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (0,5% от суммарной загрузки мономеров) при $75 \pm 0,1^\circ$ в атмосфере аргона.

Сополимеры очищали перекристаллизацией из растворов в ароматических и хлорированных углеводородах в спирт и эфир и сушили при 40° в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементарного анализа. Содержание Р определяли колориметрически.