

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 11

УДК 541.64:543.422.4:547.789

### ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЕНЗИАЗОЛОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

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

Методом ИК-спектроскопии исследованы химические превращения в смесях хлорсульфирированного полиэтилена (ХСПЭ) с меркаптобензтиазолом (МБТ), дифенилдибензтиазолом и бензтиазолилмеркаптидом натрия без окисла и с окисью магния. Дано описание основных полос поглощения в ИК-спектрах вулканизаторов и показано, что полосы 1710–1690 и 1000–995  $\text{см}^{-1}$  характеризуют ионизированные группировки. Установлено, что образование поперечных связей протекает через стадию присоединения бензтиазолильных подвесок, а степень сшивания ХСПЭ возрастает при переходе от МБТ к его *S*-производным.

Вулканизация хлорсульфирированного полиэтилена (ХСПЭ) является сложным процессом, в течение которого осуществляется целый ряд параллельных и последовательных превращений, связанных с присоединением вулканизующего агента [1–3], термическим разложением полимера [4] и т. д. Исследование этих превращений химическими методами затруднено вследствие нерастворимости продуктов реакции, а также их разрушения в процессе экстракции [2]. Удобным методом исследования вулканизации ХСПЭ является метод ИК-спектроскопии. Он применялся ранее для изучения термостойкости ХСПЭ [4], его химических превращений под действием некоторых реагентов [5], в реакциях вулканизации дипентаметилентиуретрасульфидом, окисью магния и другими вулканизирующими агентами [6], а также для идентификации разнообразных производных ХСПЭ (сложных эфиров, амидов, солей и т. д.) [7].

Эти работы ограничиваются изучением сравнительно узкого круга полос, включающего сульфохлоридные полосы и полосы, характеризующие изменения в углеродном скелете полимера. Поглощение, обусловленное реагентом, во внимание обычно не принималось, а некоторые характерные полосы не были идентифицированы [6, 7].

Цель данной работы – исследование методом ИК-спектроскопии взаимодействия ХСПЭ с наиболее распространенными вулканизующими агентами – меркаптобензтиазолом (МБТ) и дифенилдибензтиазолом (ДБТД) без добавок и в присутствии окиси магния, а также изучение особенностей возникающих при этом вулканизационных структур.

#### Экспериментальная часть

Исходный ХСПЭ А (Cl – 28%, S – 1,31%), содержащий добавки эпоксида ЭД-5 (на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина), переосаждали из разбавленного бензольного раствора метанолом. МБТ очищали перекристаллизацией из воды, а ДБТД – двукратной перекристаллизацией из бензола. Окись магния соответствовала марке ч. Смеси готовили на микровальцах, МБТ и ДБТД вводили в количестве, эквивалентном содержанию хлорсульфоновых групп в полимере.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Образцы для ИК-спектров готовили в виде пленок горячим прессованием между пластинами из фторопласта-4 в

течение 2 час. при 150°. С целью получения пленок равномерной толщины применяли ограничители из металлической фольги.

Для выявления особенностей термических превращений МБТ и ДБТД в среде насыщенного каучука, а также роли атомов хлора при вторичных углеродных атомах в реакциях ХСПЭ исследовали также ИК-спектры продуктов химических превраще-

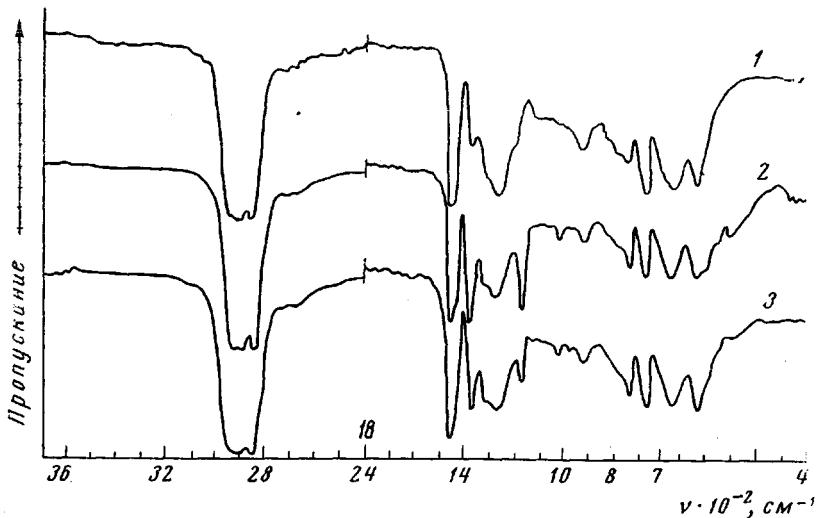


Рис. 1. ИК-спектры ХПЭ (1) и ХСПЭ (2, 3) до (1, 2) и после (3) нагревания в прессе при 150° в течение 2 час.

ний хлорированного полиэтилена (ХПЭ), содержащего 30,8% Cl, полученных в таких же условиях, как и вулканизаты ХСПЭ.

Спектры ХПЭ и ХСПЭ представлены на рис. 1; в табл. 1 дано отнесение полос поглощения, характерных для этих полимеров.

### Результаты и их обсуждение

Сопоставление ИК-спектров ХСПЭ до и после термообработки его в условиях вулканизации (рис. 1, кривые 2, 3) показывает, что при нагревании без добавок структура ХСПЭ существенно не изменяется. Появление полосы 975  $\text{см}^{-1}$  малой интенсивности указывает на некоторое увеличение ненасыщенности полимера.

При вулканизации ХСПЭ под действием МБТ и ДБТД протекают как процессы, связанные с термическими превращениями ХСПЭ при 150° ( $\text{полоса } 975 \text{ см}^{-1}$ ), так и взаимодействие вулканизующих агентов с полимером. Об этом свидетельствует, в частности, значительное уменьшение интенсивности сульфохлоридных полос (в областях 1375, 1170 и 600–520  $\text{см}^{-1}$ ), которое можно рассматривать как подтверждение результатов химических исследований, показавших, что реакции МБТ и ДБТД с ХСПЭ протекают главным образом по хлорсульфоновым группам полимера (рис. 2, кривые 2, 8).

В табл. 2 дано отнесение полос поглощения МБТ и ДБТД в спектрах «сырых» смесей ХСПЭ (рис. 2, кривые 1, 7). Анализ ИК-спектров смеси ХСПЭ с МБТ (рис. 2, кривая 1) показывает, что в «сырых» смесях МБТ находится в тионной форме (поглощение в области 2650–2550  $\text{см}^{-1}$ , характерное для сульфидильной группы, отсутствует, а полосы 1510 и 1040  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие соответственно структурам  $\text{N}-\underset{|}{\text{C}}=\text{S}$  и  $\text{C}=\text{S}$ ,

очень интенсивны). По мере вулканизации интенсивность полос 1510 и 1040  $\text{см}^{-1}$  уменьшается, а в спектре появляется ряд новых полос, среди которых представляют интерес: полоса 1710–1690  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к ионизированной структуре  $\text{C}=\text{N}^+$  в ненасыщенных ароматических аминах [9], полоса 1010  $\text{см}^{-1}$ , характерная для S-замещенных

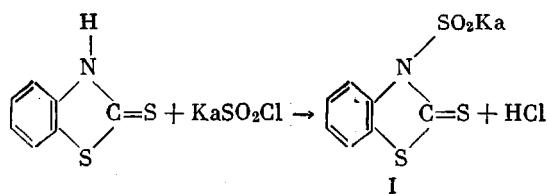
Таблица 1

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение полос	Литера-тура	Примечание
2925 2850	$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$ в $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ $\nu_s(\text{C}-\text{H})$ в $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$	[8]	В этой же области лежит полоса поглощения группы $-\text{CH}-$ (2890 $\text{см}^{-1}$ ) [5, 7]. Однако она имеет слабую интенсивность и перекрывается полосами поглощения метиленовой и метильных групп
1465	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ в $-\text{CH}_2-$	[8]	
	$\nu_{as}(\text{C}-\text{H})$ в $-\text{CH}_3$	[8]	
1380	$\gamma_s(\text{C}-\text{H})$ в $-\text{CH}_3$	[8]	В ХСПЭ перекрывается полосой 1375 $\text{см}^{-1}$
1375 *	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$ в $-\text{SO}_2\text{Cl}$	[5–9]	Перекрывает полосу 1380 $\text{см}^{-1}$ симметричных деформационных колебаний группы $-\text{CH}_3$
1265	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$ в $-\text{CHCl}-$ и $-\text{CCl}_2-$	[6]	Первый обертона валентных колебаний
1170 *	$\nu_s(\text{SO}_2)$ в $-\text{SO}_2\text{Cl}$	[5–9]	
920	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ в $\text{RCH}=\text{CH}_2$ и в $\text{RCH}=\text{CHCl}$ и $\text{RCH}=\text{CClR}'$ (транс-конфигурация)	[9]	Неплоские деформационные колебания
730	$\delta(\text{C}-\text{H})$ в $-\text{CH}_2-$	[8, 9]	Относится к маятниковым колебаниям групп $\text{CH}_2$ и характерна для длинных цепей типа $(-\text{CH}_2-)_n$ , где $n \geq 4$
665	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$ в $-\text{CCl}_2-$	[6, 10]	
615	$\nu(\text{C}-\text{Cl})$ в $-\text{CHCl}-$	[6, 10]	
590 *			
570 *	$\delta(\text{SO}_2)$ в $-\text{SO}_2-$	[8]	
540 *			
425	Полосы поглощения углеводородов, обусловленные колебаниями скелета	[8]	
405			

\* Полосы поглощения характерны только для ИК-спектра ХСПЭ.

производных МБТ, а также полоса 1000–995  $\text{см}^{-1}$ , четко отличающаяся от полосы поглощения двойных связей (975  $\text{см}^{-1}$ ) и указывающая, по нашему мнению, на появление в ароматическом бензтиазольном цикле заместителя у соседнего с замещенным атомом углерода (связанного с сульфогидрильной группой или с атомом серы в структуре C=S) атома азота. Основанием для такого отнесения служит указание [8], что в области 1000–960  $\text{см}^{-1}$  имеется полоса поглощения, принадлежащая 1,2-замещенным ароматическим циклам, а также появление полосы 1000–995  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре продуктов нагревания ХПЭ с МБТ (рис. 2, кривая 4), одновременно с присоединением бензтиазола (25 % от введенного).

Таким образом, реакции хлорсульфоновых групп с МБТ протекают как по связи N—H в тиазоловом кольце, так и по тиокетонной группе, а образующиеся продукты содержат ионизированные структуры и 1,2-замещенные ароматические системы. Поскольку в «сырых» смесях ХСПЭ МБТ находится в тионной форме, то вначале, очевидно, реакция протекает по аминогруппе



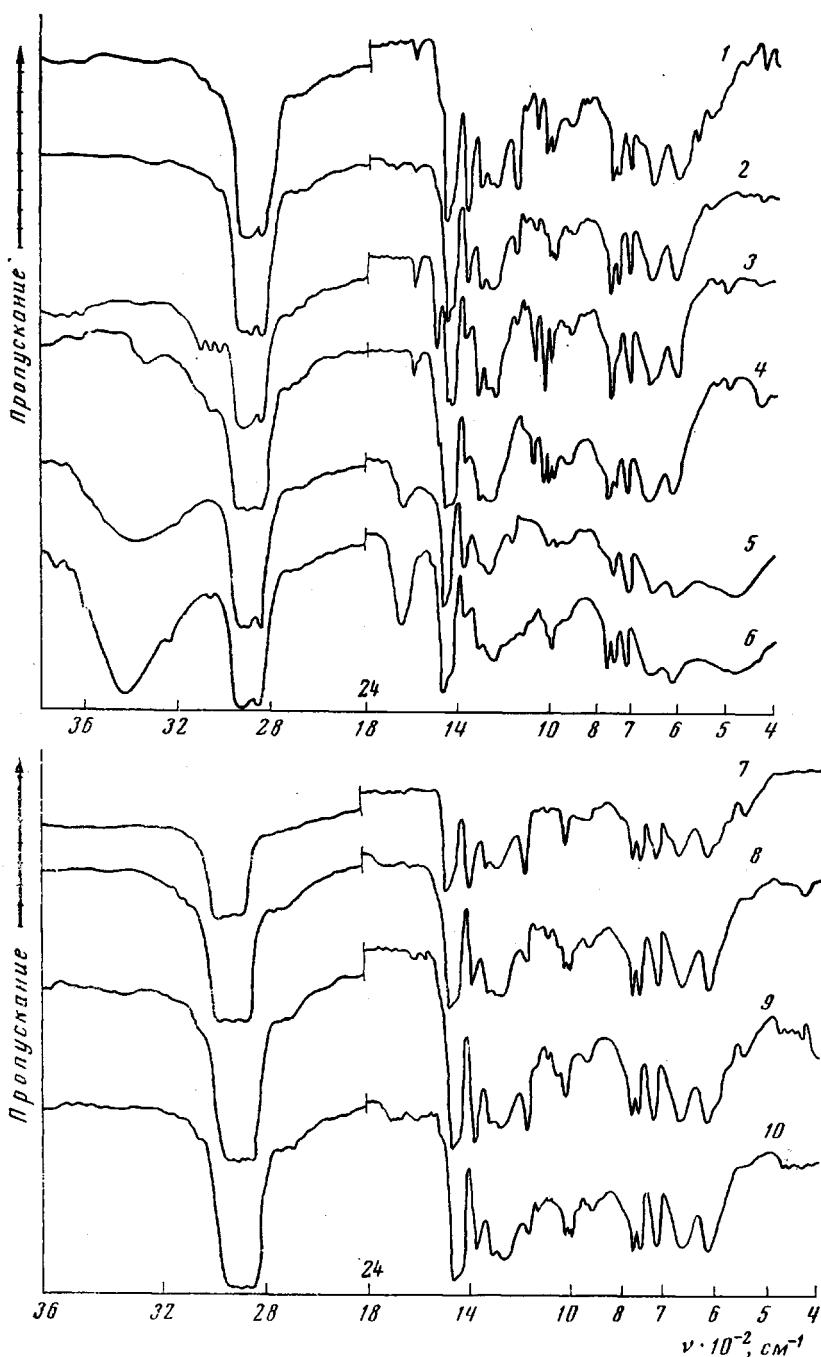


Рис. 2. ИК-спектры «сырых» смесей (1, 3, 7, 9) и продуктов нагревания при  $150^{\circ}$  в течение 2 час. (2, 4–6, 8, 10) ХПЭ (3, 4) и ХСПЭ (1, 2, 5–10) с МБТ (1–4), с MgO (5) и с комбинацией МБТ и MgO (6); ХСПЭ с ДБТД (7, 8) и БТМН (9, 10)

В пользу этого предположения свидетельствует также отсутствие полосы  $1010 \text{ cm}^{-1}$  S-замещенного МБТ при наличии полосы  $1000\text{--}995 \text{ cm}^{-1}$  в ИК-спектрах продуктов нагревания ХПЭ с МБТ (рис. 2, кривая 4) и в спектрах вулканизатов ХСПЭ с МБТ и MgO (рис. 2, кривая 6).

Дальнейшие превращения продукта I протекают по связи C=S и могут приводить к ацилированию хлорсульфоновыми группами или соле-

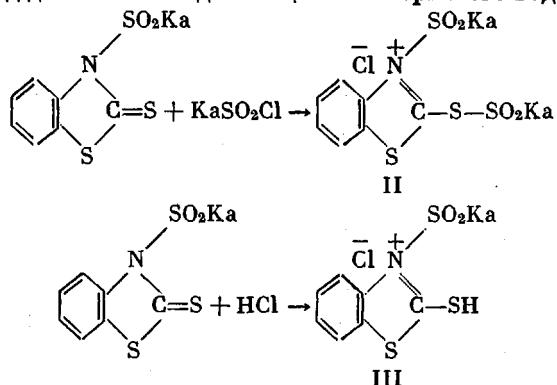
### Таблица 2

**Отнесение полос, характеризующих вулканизующие агенты и MgO в смесях с ХСПЭ**

<i>v</i> , см <sup>-1</sup>	Отнесение полос	Лите- ратура	Примечание
3400 *	$\nu(\text{OH})_{\text{связ}}$ в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	[8, 9]	Смещение полосы на 50 см <sup>-1</sup> в сто- рону низких частот свидетельству- ет об ассоциации OH-групп
3070	$\nu(=\text{C}-\text{H}-)$ в $\text{C}_6\text{H}_6$	[8]	Полосы МБТ и ДБТД
1640—1630 *	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ в $\text{H}_2\text{O}$	[9]	Полоса воды, адсорбированной оки- сью магния и кристаллизационной воды
1600	$\nu(\text{C}=\text{C})$ в $\text{C}_6\text{H}_6$	[8, 9]	Полоса МБТ
1495 (плечо)	$\nu(\text{C}=\text{N})$ в $>\text{N}-\overset{\text{S}}{\underset{ }{\text{C}}}=<$	[8, 9]	То же
1320	$\nu(\text{C}-\text{N})$ в $\text{C}_{\text{аром}}-\text{N}<$	[8]	Валентные колебания C—N вторич- ных и третичных аминов
1165	$\delta(\text{C}-\text{H})$ в $\text{C}_6\text{H}_4<$	[8]	Плоские деформационные колебания
1130			
1080			
1040	$\nu(\text{C}=\text{S})$	[8]	Полоса МБТ
1020	$\delta(\text{C}-\text{H})$ в $\text{C}_6\text{H}_4<$	[8]	Полоса МБТ. Плоские деформацион- ные колебания C—H 1,2-дизаме- щенного бензольного кольца
1010	$\delta(\text{C}-\text{H})$ в $\text{C}_6\text{H}_4<$	[8]	Полоса ДБТД. Плоские деформаци- онные колебания C—H 1,2-дизаме- щенного бензольного кольца. По- лоса 1010 см <sup>-1</sup> характерна для <i>S</i> -замещенного МБТ.
760	$\gamma(\text{C}-\text{H})$ в $\text{C}_6\text{H}_4<$	[8]	Неплоские деформационные колеба- ния C—H 1,2-дизамещенного бен- зольного кольца
490 *	Полоса магния	[11]	

\* Полосы поглощения в ИК-спектре вулканизатов ХСПЭ, обусловленные присутствием MgO.

образованию под действием выделяющегося хлористого водорода

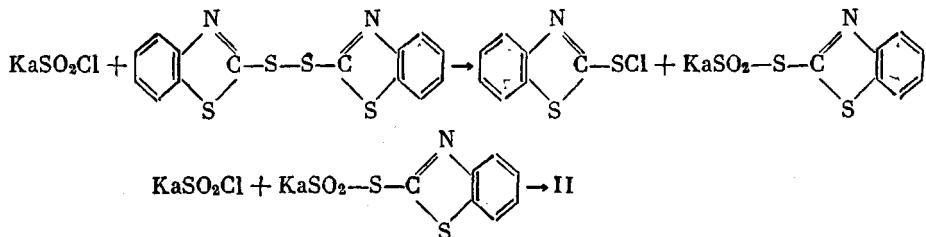


Продукты II и III являются конечными при взаимодействии ХСПЭ и МБТ, а их строение подтверждается ИК-спектрами вулканизаторов: они содержат как ароматические циклы с заместителями в 1,2-положении, так и ионизированные группы  $\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\backslash$ .

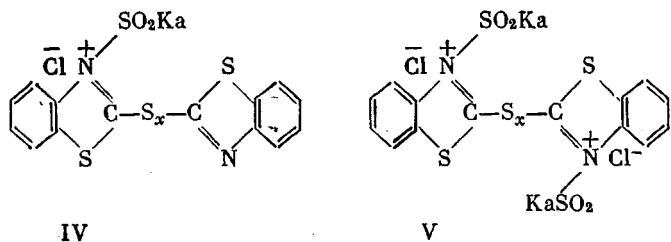
Появление полосы  $1010 \text{ см}^{-1}$  S-замещенного МБТ свидетельствует об образовании поперечной связи (продукт II). Поэтому отсутствие этой полосы в ИК-спектре продуктов нагревания ХСПЭ с МБТ, а также в спектре вулканизатов ХСПЭ с МБТ и MgO при наличии поглощения в области  $1710\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$  можно рассматривать как указание на преобладание в этих системах полярных подвесок III. Этот вывод подтверждается данными

по определению степени спшивания продуктов нагревания ХПЭ и вулканизатов ХСПЭ методом набухания в смеси бензола с циклогексаноном (7:3) — в продуктах нагревания ХПЭ с МБТ химические поперечные связи отсутствуют, а количество поперечных связей в вулканизатах ХСПЭ при введении MgO заметно уменьшается. По-видимому, и в вулканизатах без MgO вероятность образования подвесок III больше, чем поперечных связей (продукт II), так как HCl, отщепляющийся при образовании подвесок I, всегда присутствует в зоне реакции. Кроме того, молекулы HCl легко диффундируют в массе каучука.

Справедливость предлагаемой схемы подтверждается тем, что доля реакций спшивания возрастает, когда вначале происходит взаимодействие хлорсульфоновых групп по связи С—S, как это имеет место в случае ДБТД ИК-спектры вулканизатов ХСПД с МБТ и ДБТД идентичны (рис. 2, кривые 2, 8), а степень спшивания вулканизатов с ДБТД, который можно рассматривать как S-замещенный МБТ, заметно выше. Учитывая особенности химических превращений ДБТД при вулканизации ХСПЭ (и, в частности, образование бензтиазол-2-сульфонхлорида), можно предположить следующую схему спшивания ХСПЭ под действием ДБТД:

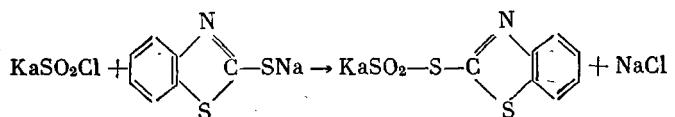


Следует учесть, что ИК-спектроскопическим данным не противоречат также продукты IV и V, которые образуются в результате реакции хлорсульфоновых групп с продуктами термического разложения ДБТД сmono- или полисульфидной цепочкой между бензтиазольными циклами



С целью получения дополнительных данных в качестве  $S$ -производного МБТ для вулканизации ХСПЭ использовали бентиазолилмеркаптид натрия (БТМН). ИК-спектр вулканизатов ХСПЭ с БТМН (рис. 2, кривая 10) идентичен ИК-спектру ХСПЭ, вулканизованному МБТ, но вулканизаты с БТМН значительно превосходят вулканизаты с МБТ по прочности и степени спшивания. Причиной подобного изменения свойств вулканизатов ХСПЭ является, очевидно, увеличение в составе вулканизационных структур доли продуктов II за счет уменьшения доли продуктов III.

Это заключение достаточно очевидно, так как при нагревании ХСПЭ с БТМН в первую очередь с большой скоростью протекает реакция



Таким образом, при нагревании ХСПЭ с бензтиазолами возникают вулканизационные структуры, основным элементом которых являются иони-

зированные поперечные связи и подвески. Последние плохо совместимы со сравнительно малополярным полимером и, по-видимому, ассоциируют друг с другом и с полярной поверхностью окиси магния с образованием микрочастиц дисперской фазы, которые и обеспечивают высокую статическую прочность ненаполненных вулканизатов ХСПЭ.

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

Поступила в редакцию  
10 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. Д. Скотникова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., A14, 989, 1972.
2. С. П. Новицкая, Диссертация, 1973.
3. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Л. Н. Степанова, Труды МИТХТ, 1974.
4. Л. Г. Анерт, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1964, № 11, 4.
5. A. Nersesian, D. Andersen, J. Appl. Polymer Sci., 4, 74, 1960.
6. M. A. Smook, E. T. Pieski, C. F. Hammer, Industr. and Engng Chem., 45, 2731, 1953.
7. A. Nersesian, P. R. Jonson, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1653, 1965.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
10. H. W. Thompson, P. Torkington, Proc. Roy. Soc., A184, 2, 1945.
11. Накамато Кацуо, ИК-спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», 1966.