

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1977

УДК 541.64 : 546.76

### К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ БИХРОМАТОМ НАТРИЯ

Аверко-Антонович Л. А., Рубанов В. Е., Климова Л. И.

Исследован механизм окисления полисульфидных олигомеров бихроматом натрия. Изучение кинетики процессов окисления производили с помощью хроновольтамперометрического метода на осциллополярографе ПО-5122 (модель ЦЛА-02А) с линейной разверткой напряжения в одностороннем режиме. Установлено, что при окислении олиготиолов бихроматом натрия последний восстанавливается до соли  $\text{Cr}^{3+}$ . Высказано предположение об анионном механизме процесса окисления олиготиолов. Процесс окисления полисульфидного олигомера бихроматом натрия заметно ускоряется в полярной среде, что характерно для процессов, протекающих по ионному механизму. Сделаны рекомендации использовать для модификации полисульфидных олигомеров мономеры и олигомеры, склонные полимеризоваться по анионному механизму.

Относительно механизмов процесса окисления полисульфидных олигомеров окислами свинца и марганца в литературе имеются многочисленные указания, часто противоречивые [1–3]. Паряду с этими окислителями также применяют бихромат натрия, получивший в последние годы распространение в связи с освоением промышленностью выпуска строительных герметиков на основе полисульфидных олигомеров, которые под действием  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  превращаются без нагревания в эластичную резину [4]. Между тем, сведения о механизме окисления весьма малоочисленны [5–7]. Остается неясным, как ведет себя в процессе окисления  $\text{Cr}^{6+}$  и по какому механизму — ионному или радикальному — происходит окисление меркаптановых групп олигомера в дисульфидные. Ответ на эти вопросы позволил бы установить стехиометрию процесса и определил бы круг веществ, способных участвовать в химической модификации полисульфидных олигомеров. В настоящей работе мы попытались дать ответы на эти вопросы.

В работе использовали полисульфидный олигомер линейного строения, синтезированный по известной методике [8], который после двойного переосаждения этанолом из бензольного раствора имел следующие показатели: вязкость при 25° — 12,4 Па·сек содержание SH-групп — 3,24%; содержание общей серы — 38,9%;  $n_D^{25}$  1,5778; содержание золы — 0,03%.

В качестве модельных соединений применяли пропилмеркаптан, 2,2-диэтилдигексилдисульфид; использовали также этанол, ДМФ, метилметакрилат, стирол. Все вещества предварительно очищали по общепринятым методикам.

Бихромат натрия применяли в виде химического препарата марки ч.д.а. Для ускорения процесса окисления использовали дифенилгуанидин (ГОСТ 40–67).

Изучение кинетики процессов окисления производили двумя способами: по изменению вязкости в консистометре Геппльера, согласно методике [9], и с помощью хроновольтамперометрического метода на осциллополярографе ПО-5122 (модель ЦЛА-02А) с линейной разверткой напряжения в одностороннем режиме. Калилляр имел характеристику  $m=0,75$  мг/сек и  $r=7$  сек. (при разомкнутой цепи). Использовали двухэлектродную ячейку с вынесенным насыщенным каломельным электродом сравнения; ячейку терmostатировали при 25°. В качестве фона применяли водный и спиртовой раствор KOH и 0,1 M раствор  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в ДМФ.

Ранее при изучении спектров ЭПР вулканизатов полисульфидного олигомера, полученных с использованием бихромата натрия, было установлено наличие в системе атомов хрома в двух валентных состояниях:  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{5+}$  [5]. Присутствие в системе  $\text{Cr}^{5+}$  можно объяснить по аналогии с изученными в работе [10] процессами образования и восстановления комплексов  $\text{Cr}^{5+}$  с O- и S-содержащими лигандами. Роль таких лигандов в изучаемой нами системе играют молекулы олигомера. Авторами работы [10] установлено, что восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  происходит через два последовательных двухэлектронных редокс-процесса:  $\text{Cr}^{6+} + 2e \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ ;  $\text{Cr}^{4+} + \text{Cr}^{4+} - 2e \rightarrow$

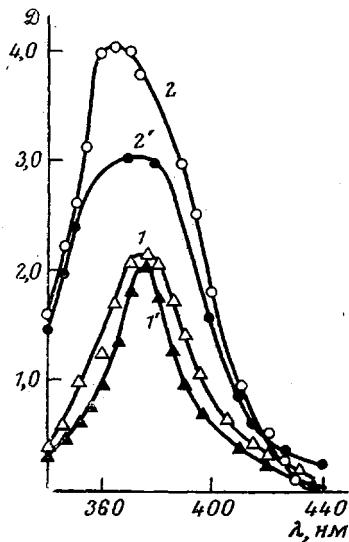


Рис. 1

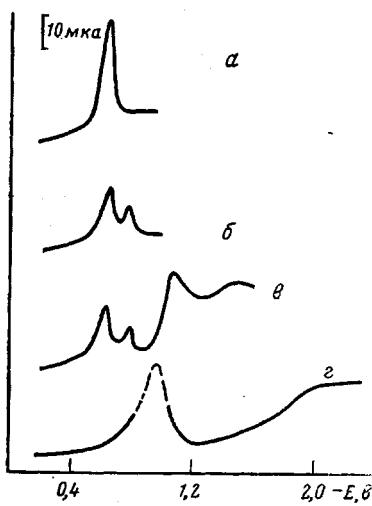


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры водных вытяжек из свежеприготовленных герметизирующих композиций на основе полисульфидного олигомера и бихромата натрия:

1, 2 — ненаполненные композиции; 1', 2' — 30 вес. ч. сажи ТМ-15 на 100 вес. ч. олигомера; 1', 2' — расчетное количество окислителя; 2, 2' — двукратный избыток окислителя

Рис. 2. Осциллополярограммы пропилмеркаптана (а — д) и тиокола (е) в отсутствие (а) и в присутствии (б — е)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на фоне 1 M KOH (а — д) и 0,1 M  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в ДМФ (е);  $v=0,5$  в/сек,  $t=2,8$  сек; а — д —  $c_{\text{RSH}}=2,5 \cdot 10^{-4}$  M; е —  $c_{\text{тиокола}}=10^{-4}$  M; б — е —  $c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}=2,5 \cdot 10^{-4}$  M

$\rightarrow 2\text{Cr}^{5+}$ ;  $\text{Cr}^{5+} + 2e \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ . Причем первому и третьему процессам предшествует формирование комплексов с O- или S-содержащими лигандами. О наличии таких комплексов, вносящих определенный вклад в плотности цепей сетки при вулканизации полисульфидных олигомеров, сообщалось в работах [5, 7].

В начале процесса окисления в системе присутствуют олигомер, дифенилгуанидин (концентрация которого обычно менее 1%), вода и бихромат натрия. В этих условиях равновесие



смещено в сторону образования хромата, поскольку присутствующий в системе дифенилгуанидин создает слабощелочную среду. Наличие ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  в системе в начале процесса вулканизации подтверждено нами путем непосредственного определения методом спектрофотометрии. В водных вытяжках из свежеприготовленных герметизирующих композиций (как ненаполненных, так и наполненных сажей ТМ-15) на УФ-спектрах

(рис. 1) отчетливо обнаруживается интенсивное поглощение в области 370 нм и отсутствует поглощение при 350 и 430 нм, характерное соответственно для  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и соединений  $\text{Cr}^{3+}$ . В дальнейшем в ходе процесса окисления олигомера в водных вытяжках из вулканизатов появляется поглощение в области 430 нм, т. е. можно полагать, что происходит превращение  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ .

Процесс окисления полисульфидного олигомера был изучен с помощью метода осциллополярографии. Предварительно исследовали поведение модельных соединений, каждого из которых имитирует один из типов групп олигомера, способных участвовать в процессе окисления.

На осциллополярограмме пропильтмеркаптана в водном растворе KOH (рис. 2, а) наблюдается пик при потенциале поляризации катода  $E_{\text{пк}} = -0,62 \text{ в}$  (насыщенный к.э.), характерный для меркаптанов, как это было показано ранее в работах [11–13]. В спиртовом растворе KOH  $E_{\text{пк}}$  более отрицателен ( $E_{\text{пк}} = -0,68 \text{ в}$ , насыщенный к.э.). При добавлении бихромата натрия к раствору пропильтмеркаптана на осциллополярограмме наблюдается постепенное уменьшение пика меркаптана и появление при более отрицательном потенциале пика  $E_{\text{пк}} = -0,72 \text{ в}$  (насыщенный к.э.), характерного для дисульфидов [13, 14] (рис. 2, б).

Нами была изучена кинетика окисления пропильтмеркаптана бихроматом натрия в среде водного KOH, полученные данные представлены в таблице. При этом установлено, что в первые 30 мин. реакция окисления не развивается; индукционный период исчезает, если перед началом процесса в систему вводить дифенилгуанидин. Последний в изучаемой области потенциалов в используемой среде на осциллополярограммах никакими эффектами не проявляется. Введение дифенилгуанидина в исследуемый раствор способствует более быстрому понижению пика меркаптана, т. е. процесс окисления меркаптана заметно ускоряется.

Иоржак [15] и Кирхгоф [16] связывают действие ускорителей типа аминов в процессе окисления тиольных групп влиянием на SH-группу. Известно, что тиолы могут образовывать водородные связи с аминами [17], при этом возрастает поляризация связи S–H и облегчается отрыв протона. О возможности образования таких связей сообщено в работе [18], где наблюдали смещение валентных колебаний SH-связи в ИК-спектрах тиола в сторону меньших частот в присутствии оснований.

Дисульфидные связи полимера не окисляются бихроматом натрия, поскольку модельный 2,2-диэтилдигексилдисульфид в присутствии  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  не обнаруживает на осциллополярограммах изменения пика  $E_{\text{пк}} = -0,72 \text{ в}$  (насыщенный к.э.), свойственного органическим дисульфидам (рис. 2, в). Изменения концентрации дисульфидных связей не наблюдалось также при добавлении дифенилгуанидина к растворам модельного дисульфида и бихромата натрия.

Таким образом, о кинетике процесса окисления полисульфидного олигомера можно однозначно судить по изменению на осциллополярограмме пика, характерного для SH-групп олигомера. Для полисульфидного олигомера на фоне 0,1 M  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$  в ДМФ наблюдается наличие двух пиков (рис. 2, г). Авторы статьи [19] относят пик  $E_{\text{пк}} = -1,0 \text{ -- } -1,2 \text{ в}$  к свободной сере, присутствующей в олигомере, а пик  $E_{\text{пк}} = -1,7 \text{ -- } -1,85 \text{ в}$  – к дисульфидным связям олигомера. Действительно, первый пик полностью исчезает, если олигомер освободить от свободной серы, что достигалось встраиванием бензольного раствора олигомера со ртутью и последующими операциями фильтрования и испарения бензола. Для такого очищенного от серы олигомера наблюдается один пик при  $E_{\text{пк}} = -1,9 \text{ -- } -2,0 \text{ в}$ , который постепенно убывает, а затем полностью исчезает, если в систему вводить бихромат натрия. Учитывая это, мы относим указанный пик не к дисульфидным связям олигомера, как описано в работе [19], а к концевым SH-группам олигомера, поскольку, как показано выше, дисульфидные связи не окисляются бихроматом натрия.

Характерно, что при взаимодействии пропилмеркаптана с бихроматом натрия в ходе процесса окисления на осциллополярограммах наблюдается появление нового пика  $E_{\text{пк}} = -1,4$  в (насыщенный к.э.) (рис. 2, в). Его появление можно связывать с образованием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Для подтверждения этого были приготовлены модельные смеси, содержащие  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ; с увеличением концентрации этой соли возрастает величина пика  $E_{\text{пк}} = -1,4$  в. (Пик  $\text{Cr}^{6+}$  наблюдается при  $E_{\text{пк}} = -1,05$  в (рис. 2, в).) Таким образом, при окислении меркаптанов бихроматом натрия последний восстанавливается до соли  $\text{Cr}^{3+}$ . Аналогично происходит процесс, если вместо мономерного

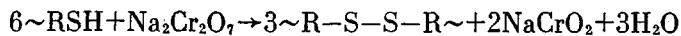
**Изменение предельного тока пика, свойственного  
меркаптанным группам пропилмеркаптана, при окислении  
последнего бихроматом натрия в присутствии  
дифенилгуанидина и без него при 25°**

(Концентрация меркаптана в присутствии  
дифенилгуанидина  $5 \cdot 10^{-4}$ , а без него  $2,5 \cdot 10^{-4} M$ )

Продолжительность процесса окисления, мин.	$I_{\text{пк}}, \text{, относящегося к RSH, мка}$	
	в отсутствие дифенилгуанидина	в присутствии дифенилгуанидина
0	22,0	27,6
15	22,0	20,0
30	22,0	—
45	17,4	17,6
60	19,2	—
70	—	15,0
90	18,6	—
100	—	9,2
105	16,6	—
120	16,6	—

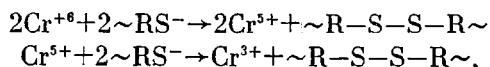
меркаптана в системе присутствует политиол. Так, в вулканизатах полисульфидных олигомеров, полученных с бихроматом натрия, мы определили качественно с помощью трилона Б и количественно спектрофотометрически наличие в водных вытяжках солей трехвалентного хрома.

Следовательно, можно считать, что при окислении полисульфидных олигомеров  $\text{Cr}^{6+}$  переходит в  $\text{Cr}^{3+}$  и суммарное уравнение процесса можно представить в виде



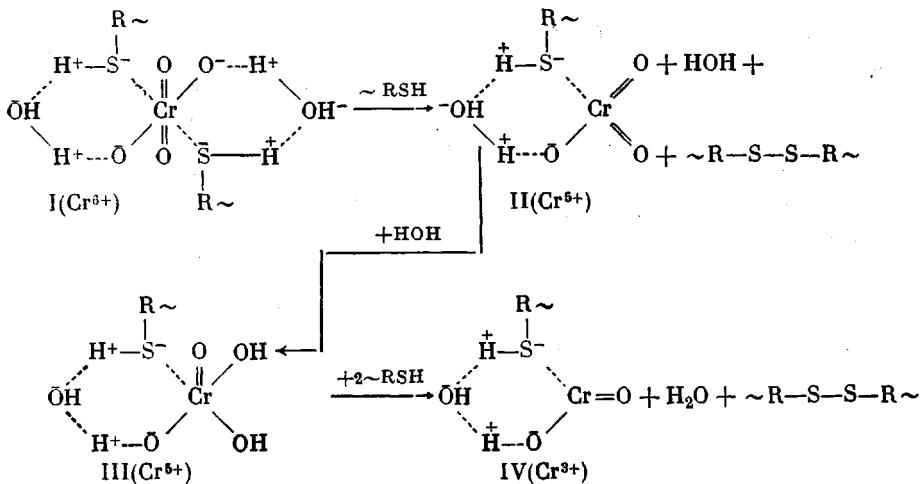
Можно полагать, что полисульфидный олигомер в процессе окисления образует свободные радикалы  $\sim \text{RS}^\bullet$  по типу окислительно-восстановительных систем инициирования радикальной полимеризации или анионы  $\sim \text{RS}^-$ . Нами не обнаружено сигналов ЭПР при смешении олигомера с бихроматом натрия как в растворах, так и в твердой матрице при температурах  $-100$  —  $+25^\circ$ . Дифенилпикрилгидразил, добавленный в такие системы, образует комплексы с бихроматом натрия, и концентрация его практически не изменяется в течение всего периода вулканизации олигомера. Это позволило нам сделать заключение об отсутствии в системе радикальных продуктов и считать, что окисление полисульфидных олигомеров бихроматом натрия протекает через образование  $\sim \text{RS}^-$ -аниона.

Механизм процесса окисления полисульфидного олигомера можно представить в виде обобщенной схемы



или, учитывая возможность комплексообразования, можно полагать, что

механизмы процесса окисления олигомерного тиола бихроматом натрия описывается следующим образом:



#### гидратированный комплекс

В комплексах I–IV кроме воды аналогичную функцию могут выполнять полярные растворители или ускорители процесса вулканизации. Поскольку структура переходных состояний нами не изучена, предложенная схема является гипотетической. Характерно, что при введении в смесь олигомера с бихроматом натрия метилметакрилата последний полимеризуется, а при нагревании образуются продукты химического взаимодействия мономера с полисульфидным олигомером, о чем сообщено ранее [20]. Стирол, внесенный в композиции олигомер – бихромат натрия, не полимеризуется и не образует продуктов взаимодействия с олигомером при длительном выдерживании (более 2 месяцев) композиции при комнатной температуре и при нагревании.

Процесс окисления полисульфидного олигомера бихроматом натрия заметно ускоряется в полярной среде, что также может служить подтверждением возможного ионного механизма окисления.

Таким образом, показано, что при окислении полисульфидных олигомеров бихроматом натрия  $\text{Cr}^{6+}$  восстанавливается в  $\text{Cr}^{3+}$ . Предложено стехиометрическое уравнение реакции окисления и ионный механизм этого процесса. Учитывая последнее обстоятельство, можно рекомендовать использовать для модификации полисульфидных олигомеров мономеры и олигомеры, склонные полимеризоваться по анионному механизму.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
6 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Jorczak, K. M. Fettes, Industr. and Engng Chem., 43, 324, 1951.
2. E. M. Fettes, J. S. Jorczak, Industr. and Engng Chem., 42, 2217, 1950.
3. А. Е. Таврин, Диссертация, 1969.
4. Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Я. С. Зарецкий, Л. В. Распопова, Г. В. Романова, В. М. Фридланд, Каучук и резина, 1968, № 4, 11.
5. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., Б17, 26, 1975.
6. В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, 1975, вып. 56, стр. 61.
7. Л. А. Аверко-Антонович, Т. З. Мухутдинова, Деп. ВИНИТИ № 1730—75, 1975; РЖХим, 18С190ДП, 1975.
8. Н. И. Апухтина, Р. А. Шляхтер, Ф. Б. Новоселок, Каучук и резина, 1957, № 6, стр. 7.
9. Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, З. М. Салихова, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, 1972, вып. 50, стр. 145.

10. П. Р. Бончев, А. Митеева, А. Малиновски, К. Кабасанов, Тезисы докладов V Все-союзного совещания «Физические и математические методы в координационной химии», Кишинев, 1974, стр. 91.
  11. В. И. Горюховская, Л. И. Климова, Ж. общ. химии, 35, 1909, 1965.
  12. В. И. Горюховская, Л. И. Климова, Труды Казанского хим.-технол. ин-та, 1965, вып. 34, стр. 337.
  13. Л. И. Климова, Диссертация, 1966.
  14. Л. И. Климова, В. И. Горюховская, Сб. Промышленность химических реагентов и особо чистых веществ, ИРЕА, 1968, стр. 135.
  15. J. S. Jorcak, J. A. Belisle, SPE-Jornal, 10, 23, 1954.
  16. F. Kirchhof, Kautschuk und Gummi, B9, 227, 1957; B10, 176, 1957.
  17. Д. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.
  18. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Amer. Chem. Soc., 62, 497, 1940.
  19. Г. К. Будников, Т. И. Буцкина, В. В. Кормачев, Ж. общ. химии, 41, 646, 1971.
  20. В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Аверко-Антонович, Г. П. Воротникова, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., A17, 1009, 1975.
-