

Взаимодействие атактического полипропилена с дибензотиазилдисульфидом

аП. ФАРКА, бА. А. СОКОЛОВА, бА. А. ДОНЦОВ, бБ. А. ДОГАДКИН

аНИИ синтетического каучука, Крзалупы н. Влт.

*бКафедра химии и физики полимеров МИТХТ им М. В. Ломоносова,
Москва*

Поступила в редакцию 17. января 1969 г.

Исследовалась кинетика реакции атактического полипропилена с дибензотиазилдисульфидом при различных температурах и дозировках ускорителя.

В процессе реакции ДБТД присоединяется к полимеру, превращается в МБТ и продукты индуцированного распада.

Образование МБТ протекает по монотонным кривым, хорошо описываемые кинетическим уравнением первого порядка, в то время как, присоединение серы фрагментов ДБТД происходит по кривым с максимумом. Константа скорости присоединения серы к АПП заметно больше константы скорости образования МБТ.

Предложен механизм протекающих процессов, согласно которому в начале реакции АПП с ДБТД бензотиазилные радикалы присоединяются к полимерной цепи ди- и полисульфидной связью, а затем превращаются в бензотиазилмоносульфидные и тиокетонные группировки.

This paper deals with the structure of polymeric reaction products arising from the reaction of atactic polypropylene with benzothiazyl disulfide. Kinetics of this reaction was studied from the reaction temperature and benzothiazyl disulfide concentration points of view. It has been found that benzothiazyl disulfide becomes bound to the polymer during reaction, 2-mercaptobenzthiazole and low-molecular products being formed at the time. The reaction rate constant of polymer formation with benzothiazyl groups is considerably higher than that of 2-mercaptobenzthiazole.

Based upon kinetic and spectral data the mechanism of the studied reaction has been suggested. Polymeric products containing benzothiazyl groups bound to the polymer by di- and polysulfidic bonds are formed in the first stage; these undergo alteration in the further stage of the reaction benzothiazylmonosulfide and thioketone groups being formed.

Ранее нами было установлено [1], что продукты взаимодействия атактического полипропилена (АПП) с дибензотиазилдисульфидом (ДБТД) являются весьма эффективными полимерными ингибиторами термоокислительной деструкции изотактического полипропилена. Однако, их ингибирующая активность существенно зависит от условий проведения реакции АПП с ДБТД [2]. На основании экспериментальных данных было сделано предположение о том, что ингибирующая активность этих полимерных серо-содержащих ингибиторов в основном определяется характером и структурой, образу-

ющихся в процессе реакции, серусодержащих группировок. Известно [3], что при взаимодействии полиэтилена с ДБТД характер образующихся серусодержащих группировок существенно зависит от условий реакции. Однако, кинетика реакции АПП с ДБТД не изучена. Поэтому целью данной работы являлось всестороннее кинетическое исследование реакции АПП с ДБТД, выяснение структуры образующихся в полимере серусодержащих группировок и их превращение в процессе реакции.

Методика работы

АПП очищали от примесей путем многократного переосаждения метанолом из бензольного раствора. После осаждения и очистки АПП представлял собой белую каучукоподобную массу с характеристической вязкостью в бензоле при 25°C $[\eta] = 0,32$. ДБТД очищали двукратной перекристаллизацией из бензола. Смешение АПП с ДБТД проводили на холодных вальцах в течение 20 минут. Для проведения кинетических исследований мелконарезанную смесь АПП с ДБТД в количестве 2—3 г помещали в стеклянные ампулы объемом 50 мл. В течение 15—20 минут ампулы продували аргоном, запаивали в токе аргона, а затем нагревали в масляном термостате при 190—220°C. Колебания температуры в процессе реакции не превышали $\pm 1^\circ\text{C}$. Содержание ДБТД в продуктах реакции определяли иодометрически [4]. Предварительные результаты показали, что присутствие меркаптобензотиазола (МБТ) и прогретого в условиях реакции АПП не влияет на результаты титрования. МБТ определяли по методике [3], которая заключается в добавлении к спиртовому экстракту МБТ известного количества 0,05-л раствора AgNO_3 и титровании избытка AgNO_3 роданидом аммония в присутствии железо-аммониевых квасцов. Присутствие ДБТД не влияет на определение МБТ. Связанную серу в экстрагированных ацетоном продуктах реакции определяли методом сжигания навески исследуемого образца на платиновом контакте в среде кислорода [5]. УФ-спектры продуктов реакции снимались на приборе Сф-4 с использованием круглых кювет при толщине слоя пропускания в 1 см. Растворы продуктов реакции в гексане готовились таким образом, чтобы они имели одинаковую концентрацию по связанной сере.

Результаты опытов и их обсуждение

Нами исследовались кинетические характеристики реакции АПП с ДБТД при температуре 200°C в смесях содержащих 6,60; 9,52 и 26,20 вес. ч. ДБТД на 100 вес. ч. АПП (соответственно 6,20; 8,85 и 20,80%), и в смесях содержащих 9,52 вес. ч. ДБТД при температурах 190—220°C.

Как видно из таблицы 1, в процессе реакции ДБТД быстро расходуется, причем к 30—45 минутам реакции, независимо от дозировки в исходной смеси и температуры реакции, ДБТД полностью исчезает. При увеличении концентрации ДБТД расходуется медленнее, а при увеличении температуры реакции расход ДБТД ускоряется.

Одновременно с расходом ДБТД фрагменты ускорителя присоединяются к АПП, что обнаруживается наличием связанной серы. В качестве связанной серы определялась сера фрагментов ускорителя, которые не удалялись экстракцией горячим ацетоном.

Независимо от температуры реакции и дозировки ДБТД в исходной смеси присоединение фрагментов ускорителя к АПП происходит по кривым с максимумом (рис. 1). С увеличением дозировки ДБТД абсолютная скорость присоединения серы возрастает, тогда как относительная скорость, выраженная как $S_{\text{связ.}}/S_{\text{усл.}}$, умень-

Таблица 1

Расход ДБТД в процессе реакции с АПП (абсолютные проценты)

Время реакции, мин.	Дозировка ДБТД, %				
	190°C		200°C		220°C
	8,85	6,20	8,85	20,80	8,85
15	1,95	1,05	1,62	4,80	0,86
30	0,85	0,02	0,03	0,03	0,01
45	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01

шается. Максимальное количество связанных фрагментов ускорителя возрастает с увеличением дозировки ДБТД в исходной смеси. С увеличением температуры реакции максимум на кривых присоединения серы достигается при меньшем времени реакции и количестве связанных фрагментов ускорителя. При дальнейшем нагревании смеси (после максимума) количество связанной серы уменьшается до некоторого предельного значения. Предельное количество связанных фрагментов ДБТД не зависит от температуры реакции и в зависимости от дозировки ДБТД в исходной смеси составляет 15—20% от введенного ДБТД.

Образование МБТ происходит одновременно с присоединением фрагментов ДБТД к полимеру. С увеличением содержания ДБТД в исходной смеси абсолютная скорость образования МБТ возрастает (рис. 2), но константа скорости этого процесса уменьшается. Таким же образом изменяется константа скорости присоединения серы. Однако, при всех концентрациях ДБТД, константа скорости образования МБТ существенно меньше, чем константа скорости присоединения фрагментов ДБТД к полимеру (таблица 2).

Предельное количество образовавшегося МБТ в зависимости от концентрации ДБТД и температуры реакции составляет 65—80% от введенного ДБТД. Образование МБТ продолжается и после израсходования ДБТД. Независимо от температуры реакции и дозировки ДБТД в исходной смеси оно заканчивается практически одновременно с окончанием отщепления серы за максимумом.

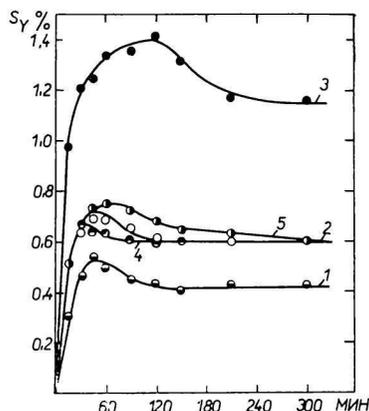


Рис. 1. Кинетические кривые присоединения серы фрагментов ДБТД к АПП в зависимости от дозировки ДБТД в исходной смеси (1, 2, 3) и температуры реакции (2, 4, 5).

Температура реакции 200°C: 1. 6,60; 2. 9,52; 3. 26,20 вес. ч. ДБТД. Дозировка ДБТД в смеси: 9,52 вес. ч.: 4. 190°C; 2. 200°C; 5. 220°C.

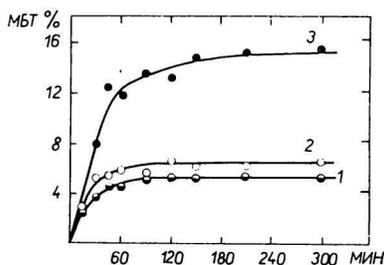


Рис. 2. Кинетические кривые образования МБТ в процессе реакции АПП с ДБТД при 200°C в зависимости от исходной дозировки ДБТД в смеси. 1. 6,60; 2. 9,52; 3. 26,20 вес. ч. ДБТД.

На основании этих данных можно предположить, что МБТ образуется не только в результате первичных реакций АПП с ДБТД, но и при распаде ранее образовавшихся продуктов присоединения ДБТД к АПП. Для подтверждения этого вывода продукт взаимодействия АПП с 9,52 вес. ч. ДБТД при 200°C в течение 45 минут после экстракции ацетоном вновь нагревали 105 минут при 200°C. После дополнительного прогрева количество связанной серы уменьшилось и образовался МБТ.

Таблица 2

Результаты кинетического анализа продуктов реакции в смеси АПП и ДБТД при 200°C

Количество ДБТД, вес. ч. на 100 вес. ч. АПП	Порядок реакции		Константа скорости, мин ⁻¹	
	образования МБТ	присоединения серы	образования МБТ	присоединения серы
6,60	1	1	0,044	0,073
9,52	1	1	0,041	0,068
26,20	1	1	0,029	0,052

В процессе реакции АПП с ДБТД выделяется небольшое количество сероводорода. Образование сероводорода характеризуется наличием индукционного периода и происходит в основном на конечных стадиях реакции.

При реакции АПП с ДБТД, содержание которого в исходной смеси больше 7—8 вес. ч., примерно 70% ДБТД превращается в МБТ и 15—20% ДБТД присоединяется к полимеру. Это значит, что 10—15% введенного в смесь ДБТД не определяется. По-видимому, в процессе реакции образуются и другие продукты превращения ДБТД, которые не определяются использованными аналитическими методами. Изменение

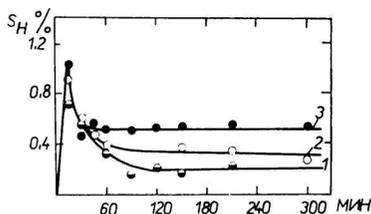


Рис. 3. Кинетические кривые изменения количества неанализируемой серы в процессе реакции АПП с ДБТД при 200°C в зависимости от дозировки ДБТД в исходной смеси: 1. 6,60; 2. 9,52; 3. 26,20 вес. ч. ДБТД.

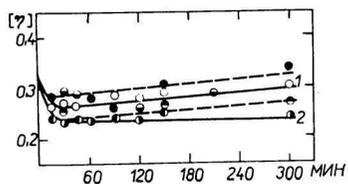


Рис. 4. Кинетические кривые изменения характеристической вязкости АПП при 220°C (2) и продуктов реакции АПП с ДБТД в зависимости от дозировки ДБТД в исходной смеси и температуры реакции (1).

Температура 200°C: 6,60 (○); 9,52 (◐); 26,20 (●) вес. ч. ДБТД. Дозировка ДБТД 9,52 вес. ч.: 190°C (◑); 220°C (◒).

разности между серой введенного ДБТД и суммой серы анализируемых продуктов от времени реакции представлены на рис. 3. Во всех случаях количество неанализируемых продуктов реакции АПП с ДБТД (по сере) изменяется по кривым с максимумом. Наличие максимума на кривой неопределяемой серы, имеющего место вначале реакции, по-видимому, обусловлено нестабильными низкомолекулярными продуктами превращения ДБТД, которые в процессе реакции превращаются в стабильные продукты. Нестабильными продуктами являются скорее всего дибензотиазилполисульфиды а стабильным дибензотиазилмоносульфид. Эти соединения образуются в результате индуцированного распада ДБТД [6].

При взаимодействии полиэтилена с ДБТД большая часть полимера превращается в гель [3]. Однако, при взаимодействии АПП с ДБТД полученные полимерные продукты полностью растворяются в бензоле. С увеличением времени реакции характеристическая вязкость продуктов реакции во всех исследованных случаях вначале

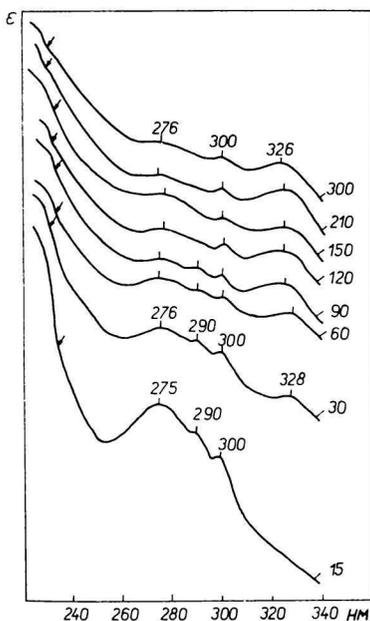


Рис. 5. УФ-спектры продуктов реакции АПП с ДБТД.

Продолжительность реакции (минуты); и основные полосы поглощения указаны около кривых.

уменьшается, а затем возрастает (рис. 4). Нагревание АПП при 220°C в среде аргона также приводит к уменьшению характеристической вязкости в начале реакции, но затем минимальная величина вязкости остается неизменной до конца реакции. Из полученных данных следует, что при нагревании чистого АПП в инертной атмосфере происходит разрушение «слабых связей» имеющихся в молекуле этого полимера, которое сопровождается уменьшением молекулярного веса [7]. В присутствии ДБТД одновременно с деструкцией АПП происходит его структурирование, сопровождающееся некоторым увеличением характеристической вязкости. Отсутствие геля при реакции АПП с ДБТД указывает на то, что в результате радикальных реакций протекающих при взаимодействии насыщенных полимеров с ДБТД имеет место не только структурирование, но и заметная деструкция.

Для выяснения природы продуктов присоединения ДБТД к АПП изучались УФ-спектры продуктов реакции АПП с 9,52 вес. ч. ДБТД различной продолжительности нагревания при 200°C (рис. 5). Для большей наглядности УФ-спектры отдельных полимерных продуктов реакции при изображении сдвинуты по оси интенсивности поглощения. Для начальных продуктов реакции (15 минут) характерны полосы поглощения в области 274, 278, 290 и 300 нм. Известно, что *S*-метилзамещенный МБТ имеет характерные полосы поглощения при 280 и 300,5 нм [8]. Следовательно, поглощение в областях 274—278 нм и 300 нм в спектрах продуктов реакции соответствуют *S*-алкилзамещенному МБТ. Сдвиг максимума при 280 нм к 274—278 нм, видимо, связан с изменением типа алкильного заместителя (от метильной группы до полимерной цепи) и существованием ди- и трисульфидных группировок, поглощающих в этой области [9]. На возможность наложения поглощения от *S*-алкилзамещенного МБТ и ди- и трисульфидных связей указывает значительная ширина полосы поглощения. Согласно литературным данным [10] поглощение при 290 нм свидетельствует о наличии полисульфидных связей. Поскольку исследуемый продукт растворим и известно также, что часть фрагментов ДБТД отщепляется при длительном прогреве, полученный спектр указывает на то, что в полимерных продуктах реакции содержатся бензотиазоловые кольца, присоединенные к полимеру ди- и полисульфидной связью.

Подтверждением этого является изучение УФ-спектров продуктов реакции при дополнительном прогреве (рис. 6). В результате прогрева экстрагированного образца максимум при 290 нм исчезает полоса 274—278 нм ослабляется, а поглощение в области 325—330 нм усиливается. Одновременно с этим уменьшается количество связанной серы и выделяется МБТ.

Максимумы поглощения при 274—278 нм и 300 нм и перегиб при 230—235 нм сохраняются до конца реакции (рис. 5). Интенсивность максимума 274—278 нм постепенно

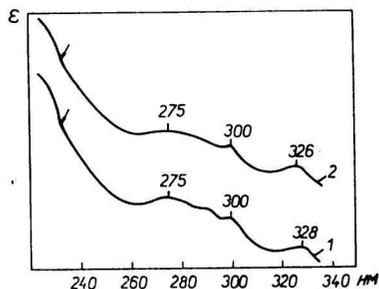


Рис. 6. УФ-спектры продуктов реакции АПП с 9,52 вес. ч. ДБТД.

1. продукт, полученный при нагревании в течение 45 минут при 200°C; 2. продукт, полученный при дополнительном прогреве продукта 1 в течение 105 минут при 200°C.

ослабляется, указывая на постепенное исчезновение ди- и трисульфидных связей и наличие бензотиазоловых колец во всех полимерных продуктах реакции. Перегиб в области 230—235 *нм* свидетельствует о наличии в продуктах реакции моносульфидных связей [11]. Максимум поглощения при 290 *нм* постепенно ослабляется и отсутствует в спектрах продуктов полученных при нагревании более 120 минут. Существенно, что к этому моменту заканчивается и отщепление серы за максимумом. Начиная с 30 минут реакции в УФ-спектрах продуктов реакции появляется и постепенно усиливается поглощение в области 325—330 *нм*, характерное для сульфидированного АПП [12] и отнесенное за счет тиокетонных группировок и серусодержащих продуктов более сложного состава.

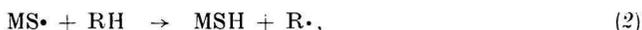
На основании проведенных экспериментальных данных кажется обоснованным следующий механизм взаимодействия АПП с ДБТД.

Известно [13], что растворы ДБТД нагретые выше 125°C имеют заметный парамагнетизм. Поэтому можно считать, что в исследованных условиях начальным актом реакции является термическая диссоциация ДБТД на радикалы:

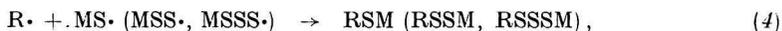


где MSSM — ДБТД и MS• бензотиазилмоносульфидный радикал.

Однако, ДБТД расходуется быстрее, чем происходит образование МБТ и присоединение фрагментов ДБТД к АПП. Константа скорости присоединения фрагментов ДБТД к полимеру уменьшается с повышением дозировки ДБТД. Эти данные указывают на то, что радикалы MS• возникшие при гомолитическом распаде молекулы ДБТД реагируют как с АПП, так и с молекулами ДБТД, вызывая их индуцированный распад и образование дибензотиазилполисульфидов. С увеличением сульфидности бензотиазилполисульфидных радикалов их активность в процессе дегидрирования АПП уменьшается. Поэтому можно полагать, что дегидрирование АПП вызывают только радикалы MS•. Остальные радикалы для этого процесса недостаточно активны и участвуют главным образом в реакциях рекомбинации и индуцированного распада ДБТД:

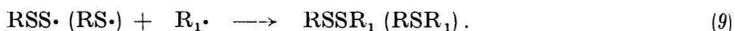
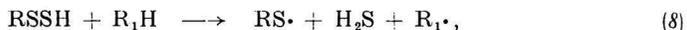
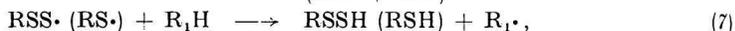
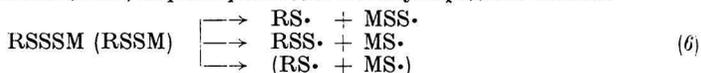


Максимальное количество дибензотиазилполисульфидов (оцениваемое по разности между общим количеством серы в смеси и суммой связанной серы, серы ДБТД и МБТ) достигается раньше, чем максимум на кривых присоединения серы к АПП. Это означает, что присоединение фрагментов ДБТД к АПП связано хотя бы частично с разложением дибензотиазилполисульфидов. Возникающие по уравнению 2 полимерные радикалы не рекомбинируют, а в основном реагируют с остатками ДБТД, образуя промежуточные соединения с полимером:

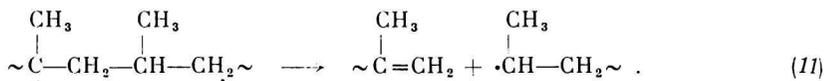
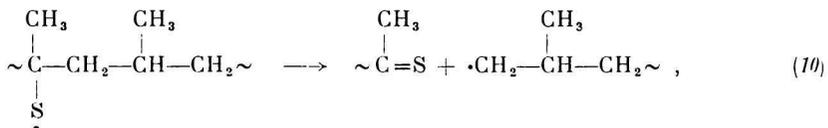


Однако, промежуточные полисульфидные группировки не устойчивы и при продолжительном нагревании распадаются. Об этом свидетельствует уменьшение количества связанной серы в АПП после максимума, сопровождающегося образованием МБТ и исчезновением в УФ-спектрах полосы поглощения при 290 *нм*, характерной для полисульфидов. Подтверждением этого являются также результаты полученные при

повторном прогреве экстрагированного продукта реакции АПП с ДБТД, где также наблюдалось уменьшение количества связанной серы, образование МБТ и исчезновение в УФ-спектрах полос поглощения, характерных для полисульфидных связей:



Структурирование, которого следовало бы ожидать при заметной доле реакции 9 не имеет места. Образование геля не наблюдалось ни в одном случае. Следовательно, помимо структурирования протекает деструкция связанная, по-видимому, с изомеризацией радикалов $\text{RS}\cdot$ и $\text{R}\cdot$:



Таким образом, начальные продукты реакции АПП с ДБТД содержат преимущественно бензтиазильные радикалы присоединенные к полимеру полисульфидной цепочкой. Конечные продукты не содержат полисульфидных связей и содержат присоединенные к полимеру группировки MS и тиокетонные $\text{C}=\text{S}$ группы, возникшие в процессах деструкции.

Литература

1. Донцов А. А., Фарка П., Ермилова Г. А., Догадкин Б. А., *Авторское свидетельство СССР* № 172 034. *Бюллетень изобретений и товарных знаков* № 12 (1965).
2. Донцов А. А., Фарка П., Ермилова Г. А., Догадкин Б. А., *Пласт. массы* № 11, 28 (1965).
3. Донцов А. А., Шевченко Е. А., Новицкая С. П., Догадкин Б. А., *Высокомолекулярные соединения* **6**, 1748 (1964).
4. Селюкова В. В., *Диссертация*. МИТХТ, Москва 1954.
5. Челищева Г. А., Чебышева Г. М., Щербачев Г. П., *Каучук и резина* № 2, 33 (1961).
6. Донцов А. А., *Диссертация*. МИТХТ, Москва 1962.
7. Фатгес Е., *Химические реакции полимеров*, т. 2. Издательство Мир, Москва 1967.
8. Гиллем А., Штерн Е., *Электронные спектры поглощения органических соединений*. Издательство иностранной литературы, Москва 1957.
9. Schotte L., *Ark. Kemi* **9**, 361 (1956).
10. Koch H. P., *J. Chem. Soc.* **1949**, 394.
11. Оболенцев Р. Д., Любопытова Н. С., Макова Е. А., *Химия сераорганических соединений содержащихся в нефтях и нефтепродуктах*, т. 4, стр. 49. Гостоптехиздат, Москва 1961.
12. Фарка П., *Диссертация*. МИТХТ, Москва 1967.
13. Jutforth H. J., Seebwood P. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 278 (1948).

Перевел П. Фарка