

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ ДЕСТРУКЦИИ СЕРНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

В. Д. БОГОСЛОВСКИЙ

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

Одной из стадий получения хлоропренового каучука—наирита является процесс щелочного созревания латекса, заключающийся в том, что латекс, заправленный тиурамом Е (тетраэтилтиурамдисульфидом), выдерживается определенное время при температуре около 30°C и рН 10, после чего поступает на коагуляцию.

Работами, проведенными ранее [1], было показано, что процесс щелочного созревания латекса обуславливает получение пластичного каучука.

Механизм этого процесса изучался Мошелем и Петерсоном [2] с применением меченой серы.

По их представлениям, в молекуле неопрена, полученного с применением в качестве регулятора полимеризации серы, сегменты полихлоропреновых цепочек соединены полисульфидными связями [3].

При введении тиурама Е в латекс сополимера хлоропрена с серой, согласно воззрениям тех же авторов, происходит взаимодействие тиурама с полимером, вызывающее распад последнего по местам полисульфидных связей.

При получении наирита тиурам Е служит не только регулятором пластичности каучука, но также играет роль стопера процесса полимеризации и стабилизатора при его хранении и переработке [4].

Вследствие этого при производстве наирита приходится задавать тиурама Е значительно больше, чем то количество, которое необходимо для получения пластичного полимера [4].

Представляло интерес проверить возможность полной или частичной замены тиурама Е в производстве наирита другими, более дешевыми, а может быть, и более активными веществами, оказывающими специфическое действие на полихлоропрен.

На кафедре технологии основного органического синтеза Томского политехнического института проводится изучение сравнительной реакционной способности некоторых органических соединений, содержащих сульфидную серу, в качестве регуляторов свойств синтетических каучуков эмульсионной полимеризации и ускорителей вулканизации резиновых смесей на основе этих каучуков.

Настоящее исследование является продолжением указанной работы и преследует цель установления зависимости между характером и

строением органических сульфидов и их активностью в качестве деструктурирующих агентов полисульфидных связей в наирите.

Экспериментальная часть

Для испытания были взяты органические сульфиды, которые предположительно могли обладать в той или иной степени активностью в отношении деструкции полисульфидных связей.

В качестве таких соединений испытывались вещества, широко применяющиеся в резиновой промышленности как ускорители вулканизации: тиурамы, тиазолы, сульфенамиды, соли дитиокарбаминовой и ксантогеновой кислот, а также вещества, применяющиеся в качестве регуляторов полимеризации при эмульсионном способе получения синтетических каучуков—бисэтилксантогендисульфид и диизопропилксантогендисульфид.

Эти соединения были получены с различных резино-технических заводов, либо синтезированы в НИИШП и лаборатории Томского политехнического института, причем часть из этих веществ перед испытанием предварительно очищалась путем перекристаллизации из различных растворителей.

При проведении работы использовался латекс α —наирит Л, являющийся полупродуктом при получении наирита. Причем латекс стабилизировался только неозоном Д.

В латекс вводились исследуемые вещества в количествах эквимолекулярных 3% (в расчете на вес сухого вещества в латексе) тиурама Е.

Навески органических сульфидов вводились в латекс в виде раствора в 15 мл воды (в случае водорастворимых веществ) или в виде эмульсии бензольного раствора (в случае веществ, растворимых в углеводородах).

В тех случаях, когда вещества не растворялись ни в воде, ни в углеводородах, они вводились в латекс в виде водной дисперсии, стабилизированной канифольным мылом.

Исследуемые вещества равномерно распределялись в массе латекса путем интенсивного перемешивания последнего механической мешалкой. Для проведения процесса щелочного созревания образцы латекса помещались в водяной термостат с температурой $30 \pm 2^\circ\text{C}$ на 20 часов.

После щелочного созревания латекс коагулировался в виде зерен водными растворами NaCl и CaCl_2 , а полученная пульпа подкислялась 2% раствором HCl . Промытые и отжатые на вальцах образцы каучука сушились в воздушной сушилке при температуре $120\text{—}130^\circ\text{C}$ в течение 1—1,5 часов. Окончательное высушивание образцов производилось на горячих лабораторных вальцах, что исключало пластикацию наирита.

Высушенные образцы пластицировались на стандартных лабораторных вальцах при температуре $20\text{—}30^\circ\text{C}$ в течение 10 минут и при зазоре между валками 0,5 мм.

В качестве критерия для оценки эффективности деструктирующего влияния на полисульфидные связи полихлоропрена испытываемых добавок был принят показатель пластичности, определявшийся по Карре-ру на пластометре Вильямса.

Причем, чем активнее было испытываемое соединение, тем больший показатель пластичности наирита обуславливала его добавка в латекс.

При получении сомнительных результатов опыты повторялись.

С веществами, которые оказались наиболее эффективными, были проведены дополнительные опыты с измененными дозировками. Выяснено, что ксантогенаты калия являются весьма активными агентами де-

Таблица

Влияние добавок различных органических сульфидов на пластичность полихлоропрена, полученного с применением в качестве регулятора полимеризации серы

№ пп.	Наименование сульфидов	Молекулярный вес	Навески в г на 50 г каучука		Пластичность по карьеру
			основная	дополнительная	
Ксантогенаты					
1	Метилксантогенат калия	146,28	0,743	—	0,38
2	Этилксантогенат калия	160,31	—	0,4	0,14
			0,814	—	0,58
			—	1,2	0,52
3	Пропилксантогенат калия	174,33	0,885	—	0,72
4	Изопропилксантогенат калия	174,33	—	0,45	0,52
			0,885	—	0,53
			—	1,3	0,69
5	Бутилксантогенат калия	188,36	—	0,25	0,13
			—	0,5	0,36
			0,957	—	0,74
6	Изобутилксантогенат калия	188,36	—	0,22	0,21
			—	0,43	0,52
			0,957	—	0,70
7	Третичнобутилксантогенат калия	188,36	—	0,22	0,38
			—	0,43	0,43
			0,96	—	0,62
8	Амилксантогенат калия	202,4	1,03	—	0,69
9	Азоамилксантогенат калия	202,4	1,03	—	0,61
10	2-этилгексилловый ксантогенат калия	245,47	—	0,24	0,46
Ксантогендисульфиды					
11	Бисэтилксантогенат («БЭК»)	242,42	—	0,6	0,56
			1,22	—	0,61
			—	2,44	0,81
12	Диизопропилксантогендисульфид («дипроксид»)	270,46	—	0,35	0,17
			—	0,7	0,20
			1,38	—	0,60
Дитиокарбаматы					
13	Диметилдитиокарбамат натрия	141,2	—	0,55	0,14
14	Диэтилдитиокарбамат натрия	171,26	—	0,23	0,20
			—	0,45	0,71
			0,87	—	0,70
15	Пипиридиндитиокарбамат натрия	181,27	—	0,23	0,01
			—	0,46	0,55
			0,92	—	0,65

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
16	Морфолиндитиокарбамат натрия	186,24	0,95	—	0,36
17	Диэтаноламиндितिокарбамат натрия	203,27	—	0,62	0,08
18	Дифениламиндितिокарбамат натрия	267,35	1,38	—	0,01
19	Капролактамдितिокарбамат натрия	206,24	—	0,5	0,14
20	Индолдितिокарбамат натрия	215,28	—	0,47	0,31
21	Циклогексиламиндितिокарбамат натрия	197,29	—	0,51	0,21
22	Фенил-бетанафтиламин дितिокарбамат калия	334,52	1,7	—	0,34
23	Карбазолдितिокарбамат натрия	265,33	1,35	—	0,65
Т и у р а м ы					
24	Тетраметилтиурамдисульфид	240,41	—	0,3	0,52
			—	0,6	0,72
			1,2	—	0,60
25	Тетраметилтиурамтрисульфид	272,48	—	2,0	0,78
			—	0,35	0,56
26	Тетраэтилтиурамдисульфид («тиурам Е»)	296,51	—	0,75	0,56
			1,5	—	0,78
27	Дипиридинтиурамтетра-сульфид («тетрон А»)	284,71	—	0,5	0,52
			—	1,0	0,75
			1,96	—	0,78
28	2-меркаптогиазолин («2-МТ»)	119,2	0,61	—	0,41
29	2-меркаптобензотиазол («кап-такс»)	167,25	—	0,42	0,62
			0,85	—	0,73
			—	1,7	0,83
Д и с у л ь ф и д ы					
30	2-меркаптогиазолиндисульфид	236,4	—	0,77	0,25
31	Бензотиазолдисульфид («альтакс»)	332,23	1,68	—	0,70
			—	2,0	0,72
С у л ь ф е н а м и д ы					
32	Бензотиазолсульфендиэтиламин («вулкацит БТ»)	238,38	1,22	—	0,61
33	Бензотиазолсульфенцикло-гексиламин («сантокюр»)	250,40	—	0,32	0,37
			—	0,64	0,66
			1,27	—	0,79
34	Бензотиазолсульфенморфолин	252,36	—	0,25	0,35

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
35	Бензотиазолсульфенгидроксиламид («продукт № 276»)	182,25	—	0,23	0,17
			—	0,46	0,60
			0,92	—	0,76
	Соли и амины				
36	Цинковая соль диэтилдитиокарбамата («цимат»)	361,9	1,85	—	0,02
37	Дифенилгуанидин («ДФГ»)	211,27	1,074	—	Пласт неопред. р полимер
38	Диметиламинная соль диметил дитиокарбаминовой кислоты («продукт № 284»)	164,28	—	0,21	
	—		0,42		
	0,83		—	0,66	

струкции полисульфидных связей при щелочном созревании наирита. Активность ксантогенатов возрастает с увеличением числа атомов углерода в углеводородном радикале.

Метильные производные ксантогенатов и дитиокарбаматов отличаются от этильных резко пониженной активностью в качестве добавок, обуславливающих пластичность наирита.

Из дитиокарбаматов наиболее активными являются диэтилдитиокарбамат, пипиридиндитиокарбамат и карбазолдитиокарбамат.

Наличие в радикалах, расположенных при атоме азота, кислорода, а также несимметричность и увеличение молекулярного веса радикала снижают активность дитиокарбаматов.

Все испытанные тиурамы имели активность одного порядка. Увеличение числа атомов серы в молекуле тиурама не оказывает заметного влияния на его активность.

Исследованные сульфенамиды, так же, как и тиазолы, оказались эффективными пластицирующими агентами при щелочном созревании α -наирита Л.

Экспериментальные данные приведены в таблице.

Выводы

1. Проведена работа по изучению активности некоторых классов органических сульфидов в качестве агентов деструкции полисульфидных связей при щелочном созревании полихлоропренового латекса, полученного с применением серы в качестве регулятора полимеризации.

2. Показано, что ксантогенаты с числом углеродных атомов в спиртовой группе более двух; диэтилдитиокарбамат, пипиридиндитиокарбамат и карбазолдитиокарбамат, тиурамы, альтакс, каптакс, сульфенамиды и продукт № 284 являются активными агентами деструкции полисульфидных связей α -наирита Л, обуславливающими сильную пластикацию полимера при щелочном созревании латекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 3, 159, 1959.
2. W. E. Mochel, J. H. Peferson, J. Am. Chem. Soc. 71, 1426, 1949.
3. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 3, 15, 1959.
4. С. И. Зурабян, Н. Г. Карапетян, А. Н. Любимова. Там же, 12, 4, 241, 1959.