

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С СЕРОЙ

Б. А. Догадкин, А. А. Донцов

Проблема структурирования насыщенных углеводородных полимеров является весьма актуальной в связи с необходимостью улучшения их термостойкости и механических свойств. В настоящее время для этой цели применяются главным образом реакции с перекисями и действие ионизирующих излучений. Представляет интерес выяснить возможность применения для этой же цели действия классического вулканизующего агента серы.

Реакция низкомолекулярных парафинов с серой изучена довольно подробно [1]. Литературные данные о взаимодействии серы с насыщенными полимерами нам неизвестны. Имеется лишь несколько патентов [2], в которых описываются технические приемы вулканизации главным образом в результате совместного действия перекисей и серы. В настоящем сообщении представлены результаты исследования реакции серы с полиэтиленом.

Методика работы¹

В качестве насыщенного полимера мы выбрали нестабилизованный полиэтилен высокого давления с характеристической вязкостью при 135° в тетралине $[\eta] = 1,94$ и плотностью $d_{25} = 0,915 \text{ г/см}^3$. Серу очищали многократной перекристаллизацией из бензола. Смеси с серой получали в лабораторном резиномесителе при температуре роторов 110—120°. Для проведения реакции 2 г мелконарезанной смеси помещали в ампулы, продували аргоном (0,05% O₂), запаивали и нагревали в масляной бане.

В продуктах реакции определяли содержание серово-водорода, свободной и связанной серы, количество геля [3] и, в некоторых случаях, непредельность [4] и максимум набухания. Для измерения степени набухания нами был сконструирован специальный прибор (рис. 1), позволяющий проводить набухание в горячем растворителе и в парах, в атмосфере воздуха или инертного газа. Увеличение веса образца при набухании определяется по измеренному катетометром растяжению предварительно тарированной пружины 1. Образец весом 0,03—0,04 г в мешочке 2 из тонкого стального сита подвешивается к пружине 1 и опускается в кипящий толуол. Когда необходимо произвести измерение набухания, поворотом пробки 9 камера 3 изолируется, а холодильник 8 соединяется с атмосферой. Из-

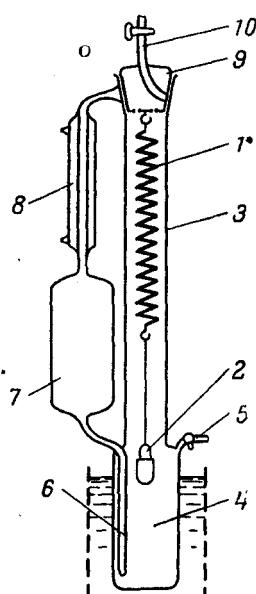


Рис. 1. Прибор для измерения максимума набухания при повышенных температурах:

1 — пружина; 2 — мешочек; 3 — спираль; 4 — кипятильник;
5 — кран давления; 6 — сифон; 7 — емкость; 8 — холодильник;
9 — пробка; 10 — кран затвора

быточное давление, подающееся через кран 5, передавливает через сифон 6 в емкость 7 такое количество толуола, которое необходимо, чтобы мешочек 2 повис на пружине.

¹ В экспериментальной части работы принимала участие студентка А. В. Никоненкова.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Характер взаимодействия полиэтилена с серой. Нагревание полиэтилена с серой в температурном интервале 200—250° сопровождается присоединением серы к углеводороду, выделением сероводорода, увеличением количества двойных связей, возникновением

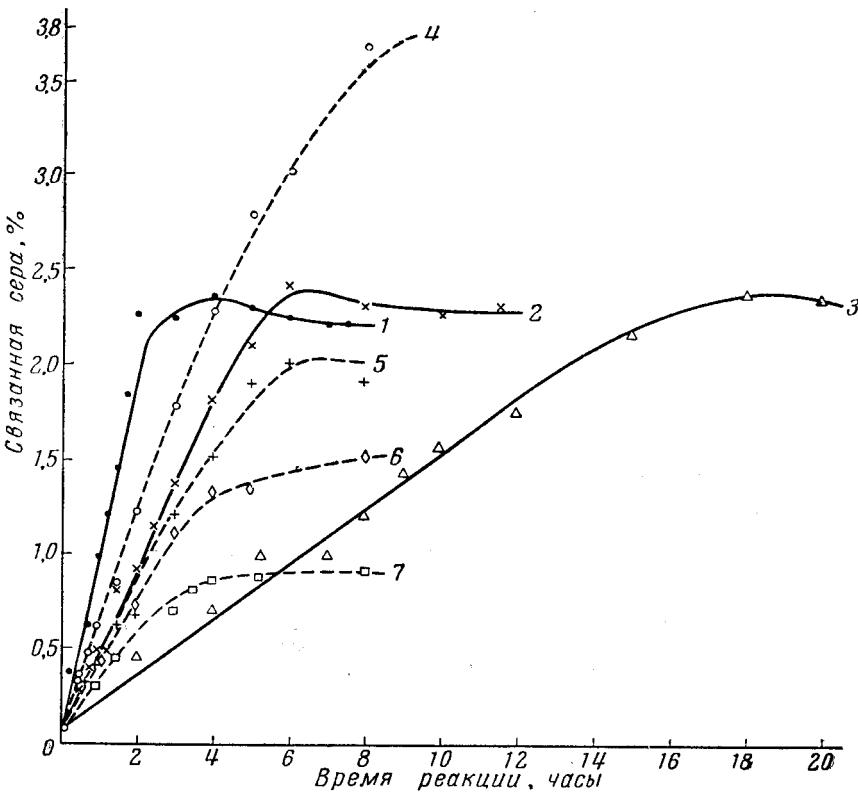


Рис. 2. Кинетика присоединения серы в зависимости от температуры реакции и общего содержания серы в смеси:

Сплошные кривые — смесь ПЭ + 7,74% S, 1 — 240°, 2 — 230°, 3 — 220°, пунктирные кривые — температура 230°, 4 — 10,0%, 5 — 6,58%, 6 — 3,98%, 7 — 2,35% серы на полимер

и постепенным увеличением числа химических поперечных связей между молекулярными цепями полиэтилена, вследствие чего на определенной стадии образуется нерастворимая фракция (гель). Несомненно, что в результате реакции происходят и другие структурные изменения в полиэтилене, например, образование циклических структур и весьма незначительное выделение низкомолекулярных продуктов распада. Ниже излагаются данные о кинетике основных процессов, наблюдающихся при взаимодействии серы с полиэтиленом.

Присоединение серы. Кинетические кривые присоединения серы к полиэтилену в большей части своей имеют прямолинейный ход (рис. 2). Абсолютная скорость реакции (для прямолинейного участка) линейно возрастает с увеличением исходного содержания серы в смеси; относительная скорость, выраженная как $S_{\text{связ}}/S_{\text{общая}}$, показывает обратную зависимость, причем в смесях с содержанием серы больше 6% на полимер при температуре 230° наблюдается постоянство относительной скорости, независимо от исходного содержания серы. Предельное количество присоединившейся серы не зависит от температуры реакции (в интервале 200—250°) и составляет 31—37% от начального содержания серы в смеси.

Дальнейшее нагревание смесей, в отсутствие свободной серы, вызывает некоторое уменьшение количества связанной серы. Температурный коэффициент реакции присоединения серы равен 2,44, энергия активации 44,4 ккал/моль и предэкспоненциальный член в уравнении Аррениуса — $1,58 \cdot 10^{15}$ сек⁻¹, что соответствует по порядку реакциям замещения.

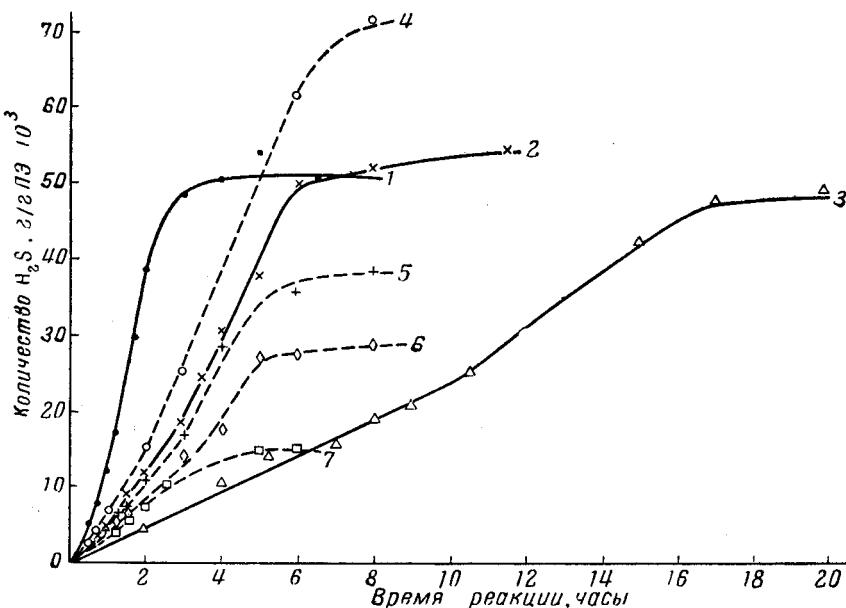


Рис. 3. Кинетика выделения сероводорода в зависимости от температуры реакции и начального содержания серы в процессе взаимодействия серы с полиэтиленом.

Обозначения те же, что и на рис. 2

Образование сероводорода. Выделение H_2S имеет более сложный характер. На кинетических кривых (рис. 3) можно заметить перегиб, который наступает при данной температуре реакции при одном и том же количестве связанной серы, независимо от содержания ее в исходной смеси. Этот перелом наступает тем раньше, и при тем меньшем количестве присоединенной серы, чем выше температура реакции. В том случае, когда содержание связанной серы не достигает 1,2%, перегиба на кривой выделения H_2S не наблюдается. До перегиба на кинетических кривых количество выделившегося сероводорода примерно эквивалентно количеству связанной серы. В дальнейшем ходе реакции отношение $H_2S/S_{\text{связ}}$ возрастает, достигая к концу процесса, независимо от температуры и исходного содержания серы, величины близкой к 2. Эти наблюдения позволяют считать, что сероводород образуется как в результате первичных реакций взаимодействия серы с полиэтиленом, так и в результате вторичных реакций, в которых участвует присоединившаяся сера. Вторичные процессы проявляются тогда, когда серусодержащие группировки достигают достаточно высокой концентрации. При повышении температуры количество их, требуемое для интенсификации выделения H_2S , становится меньше, так как возрастает их склонность вступать в реакцию и увеличивается подвижность молекул.

Для подтверждения этого вывода изучалось поведение продуктов реакции при повторном прогреве. Смесь с 7,74% серы нагревалась в течение 2 и 3 час. при температуре 230° и полученные продукты, после экстракции ацетоном до отрицательной пробы на свободную серу, вновь нагревались в течение 2 и 3 час. при 230° в атмосфере аргона. При этом наблюдалось

выделение H_2S , уменьшение содержания связанный серы и увеличение числа поперечных связей в нерастворимой фракции сульфированного полиэтилена.

Материальный баланс по сере показывает, что в продуктах реакции не образуется в сколько-нибудь заметных количествах других летучих серусодержащих соединений, кроме сероводорода. Как уже отмечалось, предельное количество связанный серы составляет примерно $\frac{1}{3}$, а количество выделившегося H_2S примерно $\frac{2}{3}$ от общего количества серы, введенной в смесь.

Образование двойных связей. При нагревании смеси серы с полиэтиленом наблюдается возрастание непредельности полиэтилена (рис. 4), идущее с постоянной скоростью, зависящей от температуры и содержания серы в смеси. Процесс прекращается почти одновременно с окончанием присоединения серы. Реакция образования двойных связей имеет примерно те же константы, как и реакция присоединения серы (в смеси ПЭ + 7,74% серы для реакции присоединения серы $k_{230} = 4,16 \cdot 10^{-3}$, а для образования двойных связей $k_{230} = 4,64 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$). Между количеством присоединившейся серы и числом образовавшихся двойных связей наблюдается линейная зависимость. Общее количество образовавшихся двойных связей невелико; к концу процесса оно составляет 5—7,5% от эквивалента выделяющегося сероводорода.

Образование геля и изменение числа поперечных связей (максимум набухания). Как следует из рис. 5, скорость гелеобразования возрастает при повышении температуры реакции и исходного содержания серы в смеси, но предельное содержание нерастворимой фракции при изменении этих параметров меняется незначительно. Предельное содержание геля достигается независимо от температуры реакции и исходного содержания серы при сравнительно небольшом количестве связанный серы (0,6—0,7%) и при дальнейшем сульфировании не меняется (рис. 6).

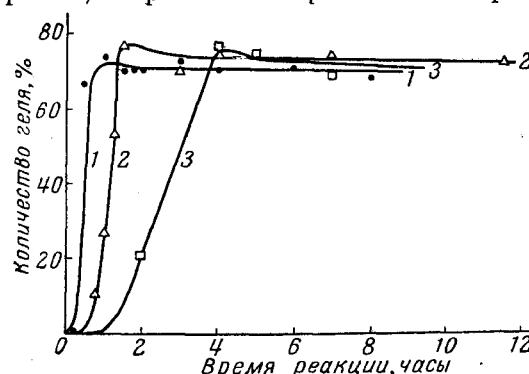


Рис. 5. Кинетика образования геля при различных температурах реакции в смеси ПЭ + 7,74% серы:

1 — 240°, 2 — 230°, 3 — 220°

максимума набухания образцов в кипящем толуоле (рис. 7). По мере нагревания и присоединения серы максимум набухания геля уменьшается, причем уменьшение практически заканчивается одновременно с окончанием присоединения серы. Между максимумом набухания и количеством связанный серы наблюдается линейная зависимость (рис. 6). Это дает основания считать, что спшивание молекулярных цепей происходит

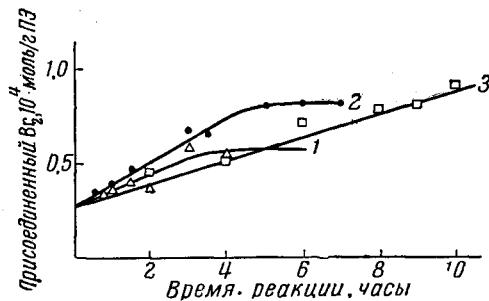


Рис. 4. Кинетика накопления двойных связей в процессе реакции полиэтилена с серой:

1 — ПЭ + 2,35% S при 230°; 2 — ПЭ + 7,74% S при 230°; 3 — ПЭ + 7,74% S при 220°

реакции и исходного содержания серы в смеси, но предельное содержание нерастворимой фракции при изменении этих параметров меняется незначительно. Предельное содержание геля достигается независимо от температуры реакции и исходного содержания серы при сравнительно небольшом количестве связанный серы (0,6—0,7%) и при дальнейшем сульфировании не меняется (рис. 6).

За структурными изменениями образцов в процессе реакции после достижения момента предельного образования геля мы следили по изменению

в основном через серусодержащие группировки. Однако уменьшение максимума набухания при повторном прогреве наблюдается и в отсутствие свободной серы; это говорит о том, что поперечные связи могут возникать в результате вторичных процессов перегруппировки серных связей. Сопоставление полученных результатов с литературными данными показывает, что предельное количество геля, образующееся при реакции по-

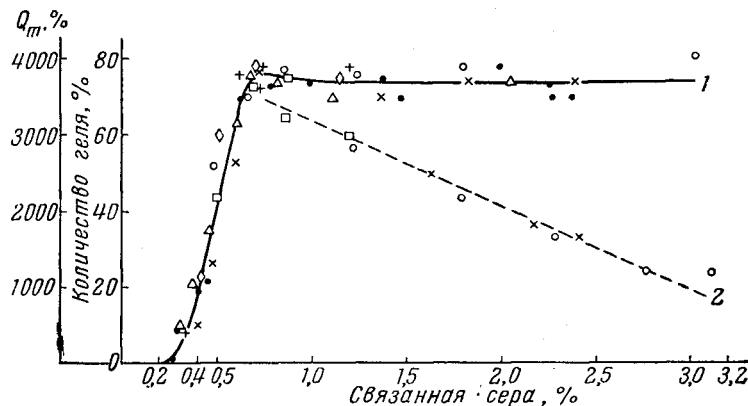


Рис. 6. Зависимость количества геля и максимума набухания геля от количества связанной серы в полиэтилене:

1 — количество геля; 2 — изменение максимума набухания. Обозначения точек те же, что и на рис. 2.

лиэтилена с серой, не меньше, чем предельное количество геля при оптимальном спшивании полиэтилена дикумилперекисью [5] или радиоактивным излучением [6]. Рассчитанные по уравнению Флори-Ренера [7] значения молекулярных отрезков цепей между поперечными связями также сопоставимы с величинами, полученными при спшивании полиэтилена дикумилперекисью или действием 16 мегарад ионизирующего излучения [5]. Концентрация поперечных связей по окончании процесса составляет $5,9 - 9,4 \cdot 10^{18}/\text{см}^3$, что означает содержание 50—80 атомов серы на поперечную связь.

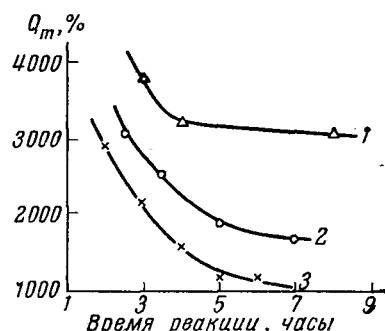
Для объяснения этого факта необходимо допустить возможность образования внутримолекулярных циклов, содержащих серу, а также других способов присоединения серы, которые не приводят к реакциям спшивания. Большое количество атомов серы, падающее на каждую поперечную связь, может быть объяснено также тем, что, наряду с процес-

Рис. 7. Изменение максимума набухания геля в смесях полиэтилена с различным содержанием серы при 230° :

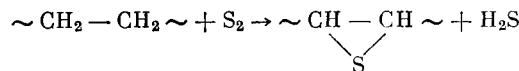
1 — 2, 35%; 2 — 7,74%; 3 — 10,0%

сами структурирования, при взаимодействии серы с полиэтиленом имеют место процессы деструкции. Это предположение находит подтверждение в том, что содержание серы в гель- и золь-фракции сульфированного полиэтилена одинаково. Небольшое изменение предельного содержания нерастворимой фракции при существенном увеличении дозировки серы также указывает на одновременное протекание процессов структурирования и деструкции.

О механизме структурных изменений при взаимодействии серы с полиэтиленом. Незначительное содержание двойных связей в полиэтилене высокого давления не



может служить объяснением взаимодействия этого соединения с серой. Можно предполагать, что последняя реакция протекает по бимолекулярному механизму в соответствии со схемой:



Однако эта схема находится в явном противоречии с кинетическими данными и не может объяснить тех структурных изменений, которые наблюдаются при взаимодействии полиэтилена с серой.

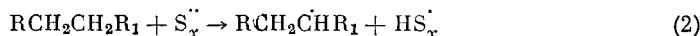
В большем согласии с наблюдаемыми фактами находится представление о радикальном механизме, подобно тому, как это принимается в ряде работ [1] для реакции серы с низкомолекулярными соединениями, например, для взаимодействия с дифенилметаном. В соответствии с данными исследований Джи, Гарднера и др. [8—10] можно считать, что в температурных условиях реакции происходит термическая деструкция восьмичленного кольца серы по схеме:



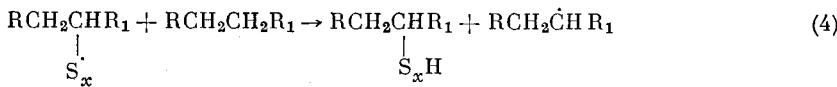
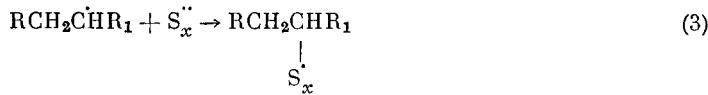
При 300° концентрация свободных радикалов в расплаве серы составляет $1,1 \pm 0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и энергия раскрытия кольца оценивается в 50—60 ккал/моль. Дальнейший распад линейных радикалов $\text{S}_x^{\cdot\cdot}$ на группировки с меньшим количеством атомов серы требует меньшей энергии диссоциации.

Деструкция полиэтилена протекает при температурах выше 290° с энергией активации 60—70 ккал/моль [11]; термический отрыв атома водорода требует еще большей энергии. Поэтому можно считать, что диссоциация серы на радикалы является начальной и в то же время контролирующей стадией процесса взаимодействия серы с полиэтиленом. Определенная из наших данных энергия активации составляет 44,4 ккал/моль, что совпадает с энергией диссоциации серного кольца, но несколько преувеличивает энергию активации процесса образования серных радикалов по данным измерений ЭПР [10].

Образовавшиеся при термической диссоциации бирадикалы серы отщепляют атомы водорода из метиновых или метиленовых групп, в результате чего образуются полимерные и персульфидильные радикалы:



Рекомбинация полимерных $\text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HR}_1$ радикалов на первой стадии реакции затруднена вследствие их относительной удаленности и малой подвижности. Вероятнее предположить реакцию сульфирования с последующей дегидратацией молекул полимера:



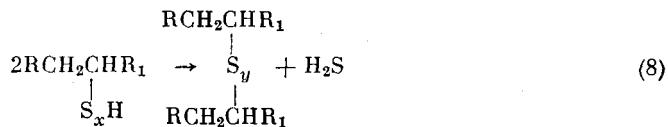
На всех стадиях необходимо допускать протекание реакции распада полисульфидных группировок с освобождением радикалов с меньшим числом атомов серы:



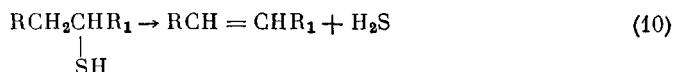
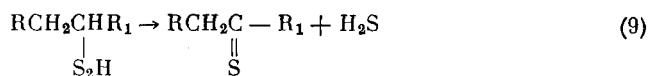
Образование сероводорода происходит, очевидно, в результате взаимодействия сульфгидрильных радикалов между собой:



Ускорение выделения сероводорода, наблюдаемое в конечной стадии процесса, является следствием реакций сульфгидрильных групп, содержащихся в молекулярных цепях полиэтилена

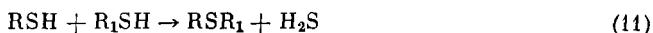


Эта реакция тем более вероятна, чем дальше прошел начальный процесс в соответствии с уравнением (4). Наряду с межмолекулярной реакцией (8) могут протекать внутримолекулярные реакции:



Эти реакции идут без участия свободной серы и также, по-видимому, характерны для конечной стадии процесса.

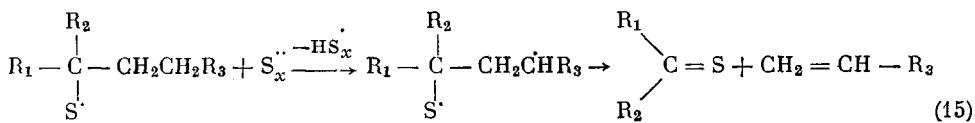
Линейная зависимость числа поперечных связей от содержания серы (рис. 6) показывает, что реакции структурирования осуществляются с помощью серы. Эти реакции могут быть описаны уравнениями:



К указанным схемам следует прибавить акт сшивания вследствие взаимодействия двух полимерных радикалов

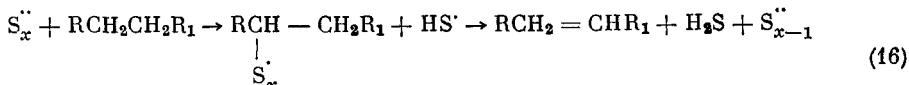


Если первичный полимерный радикал образуется на месте разветвления молекулы полиэтилена, то последующее действие на него S_x^{\cdot} или HS^{\cdot} (в меньшей степени) может вызвать деструкцию цепи:



Хотя деструкция у третичного атома углерода облегчена, она, по-видимому, может протекать и у вторичного атома углерода.

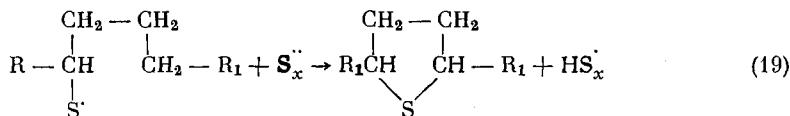
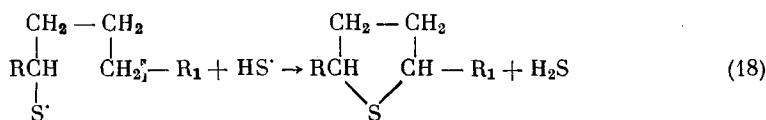
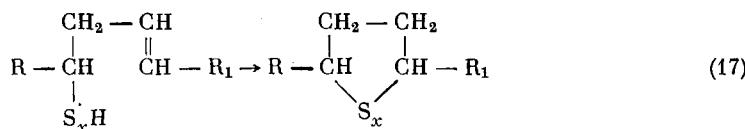
Образование двойных связей происходит главным образом в результате указанных актов деструкции (схема 15), а также прямого дегидрирования серой:



Образование двойных связей в результате отщепления связанной серы выражено в незначительной степени, поскольку непредельность

при нагревании сульфирированного полиэтилена в отсутствие свободной серы (например, за моментом полного израсходования серы в смеси, рис. 2 и 4) практически не меняется.

Как уже отмечалось, соотношение между эквивалентами серы, присоединившейся к полиэтилену и выделившейся в виде сероводорода к концу процесса, составляет $S : H_2S = 1 : 2$. В соответствии с принятymi схемами образования сероводорода (уравнения 7, 8, 9, 10, 11, 16) количество H_2S должно быть эквивалентно сумме возникающих поперечных связей, двойных связей и тионовых групп. Грубый расчет показывает, что эта сумма существенно меньше эквивалента образующегося сероводорода. В связи с этим необходимо принять, что, наряду с указанными выше процессами, имеет место образование кольцевых внутримолекулярных структур. В частности, предполагаются следующие реакции:



Как было показано Джки [8, 9], при температурах выше 159° происходит радикальная полимеризация серы, причем при 166° длина полимерной цепи проходит через максимум (мол. вес $\approx 10^6$). Поэтому необходимо допустить, что сульфирированный полиэтилен содержит в себе некоторое количество полимерной серы.

Выходы

1. При реакции полиэтилена с серой выделяется сероводород, происходит связывание серы, увеличивается непредельность и большая часть полимера превращается в нерастворимый продукт.

2. Присоединение серы к полиэтилену происходит с постоянной скоростью, линейно возрастающей с увеличением начального содержания серы в полимере. Предельное количество присоединившейся серы зависит от температуры и составляет 31—37% от начального содержания. Энергия активации процесса равна 44,4 ккал/моль.

3. Кинетика выделения сероводорода описывается кривой, имеющей перегиб, зависящий от температуры, но не зависящий от начального содержания серы. До момента перегиба количество выделяющегося сероводорода эквивалентно количеству связанной серы, возрастая затем до предельного отношения $H_2S/S_{\text{свнз}}$, равного 2, независимо от температуры и начального содержания серы.

4. Образование двойных связей протекает по кинетическим кривым, аналогичным для процесса присоединения серы. Между количеством образовавшихся двойных связей и присоединенной серой наблюдается линейная зависимость.

5. В результате происходящих химических процессов в полиэтилене образуется нерастворимая фракция (гель), число поперечных связей в ко-

торой пропорционально количеству присоединившейся серы. Скорость образования геля зависит от температуры и начального содержания серы.

6. Предлагается механизм элементарных процессов взаимодействия с полиэтиленом и структурных изменений последнего.

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

Поступила в редакцию
4 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Friedmann, Refiner and Natural Gasolin Mfr., 20, 395, 1941; W. A. Bruce, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 1949, 3379; J. Tsurugi, Rubber Chem. and Technol., 31, 762, 1958.
2. G. Natta, G. Crespi, M. Brüzzzone, пат. ЮАС 4128/58, 17.11.58, R. A. 1960, 9, 4407; J. R. Little, пат. США 2710 291 07.06.55, R. A., 1956, 2, 551; P. Viole, пат. США 2 748 104 29.05.56, R. A. 1957, 1, 126; [Montecatini] Бельг. пат. 573463, июнь 1957, R. A. 1960, 3, 1251; L. W. Bowman, R. E. Leary, W. J. McCulloch, пат. США 2890187, 09.06.59, R. A., 1959, 12, 6101.
3. M. Dole, C. D. Keeling, D. C. Rose, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4304, 1954.
4. A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Phys. Chem., 60, 600, 1956.
5. M. Dannenberg, M. E. Jordan, H. M. Cole, J. Polymer Sci., 31, 127, 1958.
6. E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, J. Polymer Sci., 32, 257, 277, 1958.
7. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
8. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 48, 515, 1952.
9. F. Faibisoff, G. Gee, T. Merrill, J. Polymer Sci., 16, 459, 1955.
10. D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3279, 1956.
11. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959, стр. 64.

REACTION OF POLYETHYLENE AND SULFUR

B. A. Dogadkin, A. A. Dontsov

S u m m a r y

In the reaction between polyethylene and sulfur hydrogen sulfide is evolved, sulfur is added to the molecule, the degree of unsaturation increases and a large part of the polymer is converted to a non-soluble product. The addition of sulfur takes place at constant rate, linearly increasing with increase in reaction temperature and initial sulfur content in the polymer. The limiting amount of combined sulfur is independent of the temperature and comprises 31–37% of the initial amount. From the rest of the sulfur hydrogen sulfide is formed, the evolution of which is described by a curve with a point of inflection dependent upon the temperature but independent of the initial sulfur content. The amount of hydrogen sulfide evolved up to the point of inflection is equivalent to the amount of bound sulfur. Double bond formation is described by curves similar to those for sulfur combination. The chemical reactions in the polyethylene lead to an insoluble fraction (gel) the rate of formation of which depends upon the temperature and initial sulfur content. The number of cross-links in the gel is proportional to the amount of combined sulfur. A radical mechanism has been proposed for the elementary processes of sulfur reaction with polyethylene and for the structural changes of the latter.