

УДК 678.01.54+678.724

ВЛИЯНИЕ ЙОДА, БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ПЕРЕКИСИ  
ДИКУМИЛА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С СЕРОЙ \*

Б. А. Догадкин, А. А. Донцов

Ранее нами было установлено [1], что при взаимодействии полиэтилена (ПЭ) и серы происходит выделение сероводорода, присоединение серы к ПЭ и превращение основной массы ПЭ в не растворимый в кипящем толуоле продукт (гель). При обсуждении полученных результатов нами было высказано предположение, что реакция между ПЭ и серой имеет радикальный характер и начинается при термическом распаде циклических молекул серы  $S_8$  на бирадикалы.

Действительно, гомолитический характер диссоциации молекул  $S_8$  на радикалы в расплаве установлен [2—4]. На радикальную природу этого процесса указывают возрастающий с повышением температуры парамагнетизм расплава [4], а также резкое падение вязкости расплава серы при добавлении к нему 0,02% йода [2]. При введении в расплав серы 10% нафталина молекулярный вес полимерной серы также уменьшается, а температура начала интенсивной полимеризации повышается на  $10^\circ$  [3].

Однако данных о характере диссоциации циклических молекул серы в разбавленных растворах немного, и они противоречивы. Гурьянова [5], измерив криоскопическим методом молекулярный вес 10—30%-ных растворов серы при различных температурах, нашла, что увеличение молекулярного веса серы наблюдается уже при температурах, близких к точке плавления серы ( $119^\circ$ ). С повышением температуры молекулярный вес серы в растворе вначале увеличивается, проходит через максимум (20—30 атомов серы в молекуле) и затем уменьшается. Таким же образом с повышением температуры меняется и молекулярный вес серы в расплаве. Указав на эту аналогию, Гурьянова пришла к выводу, что нет принципиальных различий в механизме диссоциации циклических молекул серы в расплаве и растворе. С другой стороны, Бейтман [6] допускает возможность гетеролитического распада молекул серы в растворе. В его опытах реакция серы с олефинами при  $110—140^\circ$ , т. е. ниже температуры диссоциации молекул в расплаве, равной  $159—160^\circ$ , ускоряется на 20—50% в присутствии бензойной, стеариновой и других кислот, а в присутствии замедлителей радикальных реакций (хинон, йод, дифенилпикрилгидразил) скорость ее не меняется.

Поскольку к структурированию насыщенных полимеров приводят как радикальные [7], так и ионные реакции [8], представлялось необходимым получить дополнительные данные о характере взаимодействия серы с ПЭ. В настоящей работе исследовались кинетические характеристики реакции ПЭ с серой в присутствии бензойной кислоты, йода или перекиси дикуми-

\* III сообщение из серии «Взаимодействие полиэтилена с серой».

ла. Смеси составляли таким образом, чтобы на каждый моль серы  $S_8$  приходился один грамм-эквивалент добавляемого вещества. Были исследованы смеси следующего состава (вес. ч.):

Смесь, №	1	2	3	4	5
Полиэтилен	100	100	100	100	100
Сера	6	6	6	6	—
Йод	—	0,3	—	—	—
Бензойная кислота	—	—	3	—	—
Перекись дикумила	—	—	—	3	3

Методика приготовления смесей, проведения реакции и анализа продуктов реакции была такой же, как и раньше [4]. Реакцию проводили при  $230^\circ$ .

Кинетические кривые присоединения серы, выделения сероводорода и образования геля в исследованных смесях представлены на рис. 1—3. Во всех смесях к концу реакции в виде связанной серы и серы сероводорода определялась практически вся элементарная сера, введенная в смесь.

Полученные данные показывают, что бензойная кислота не влияет на скорость и характер реакции ПЭ с серой. Кинетиче-

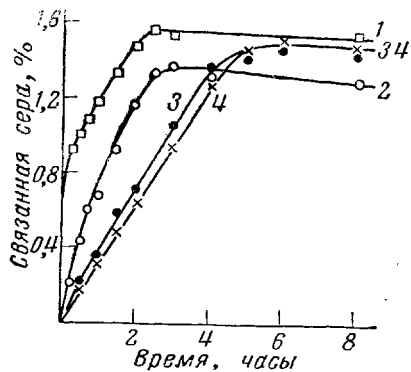


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика присоединения серы в смесях полиэтилена с серой в присутствии добавок при  $230^\circ$ :

1—3 ч. перекиси дикумила, 2—0,3 ч. йода, 3—без добавок, 4—3 ч. бензойной кислоты

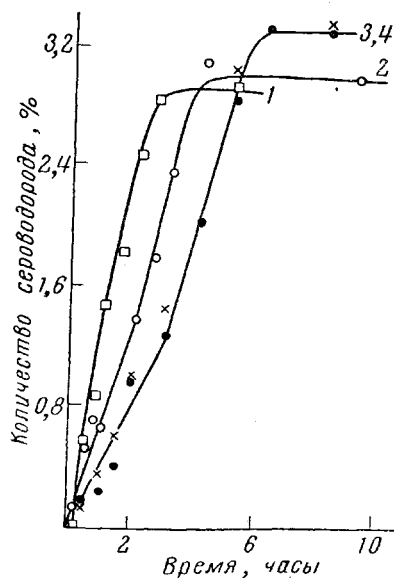


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика выделения сероводорода в смесях полиэтилена с серой в присутствии добавок при  $230^\circ$ .

Обозначения те же, что и на рис. 1

ские кривые присоединения серы, выделения сероводорода и образования поперечных связей в смесях с бензойной кислотой и без нее практически не различаются.

В присутствии йода реакция серы с ПЭ ускоряется, однако характер кинетических кривых не меняется. Присоединение серы по-прежнему протекает как реакция первого порядка, но константа скорости ее возрастает (от 0,00513 до 0,0127  $\text{мин}^{-1}$ ). На кривых выделения сероводорода, как и в смесях ПЭ и серы без добавок, имеется перегиб, который наступает при 1,2—1,4% связанной серы. Отношение количества выделившегося сероводорода к количеству связанной серы в конце реакции по-прежнему близко к двум, а предельное количество геля, как и в смесях без йода, обрывается при 0,6—0,7% связанной серы (рис. 4).

Тот факт, что бензойная кислота не влияет на сульфидирование, а йод принимает активное участие в реакции между серой и ПЭ, можно рассмат-

ривать как указание на радикальный характер последней. Ускоряющее, а не замедляющее, как ожидалось, влияние йода на реакцию серы с ПЭ связано, по-видимому, с его двойственным поведением при радикальных реакциях [9]. Энергия связи атомов йода в молекуле  $J_2$  ( $\sim 35$  ккал/моль) значительно меньше, чем энергия связи С—Н или С—С. В присутствии

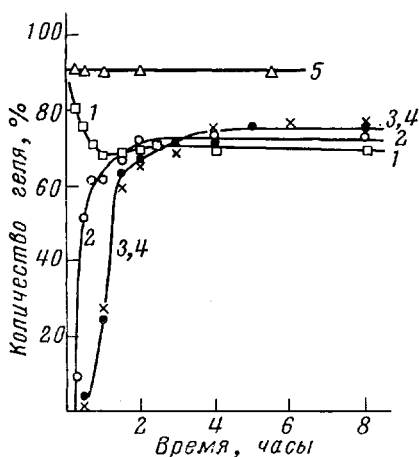


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика образования геля в смесях полиэтилена с серой в присутствии добавок при 230°:

1—4 — то же, что и на рис. 1; 5 — количество геля в смеси полиэтилена с 3 ч. перекиси дикумила без серы

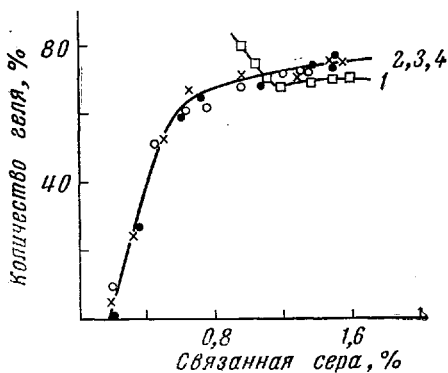


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость количества геля от количества связанной серы в смесях полиэтилена, серы и перекиси дикумила, йода или бензойной кислоты.

Обозначения те же, что и на рис. 1

йода радикалы серы, обуславливающие развитие цепи реакции, реагируют преимущественно с молекулами йода, в результате чего цепь превращений обрывается. Атомы (радикалы) йода мало активны и не способны обеспечить развитие цепи. Однако при высоких температурах они становятся достаточно активными, чтобы возбуждать радикальный цепной процесс. Превращение йода из замедлителя в ускоритель радикальных процессов при повышении температуры часто наблюдается в реакциях окисления, хлорирования и полимеризации [9]. При серной вулканизации ненасыщенных каучуков эффективность йода как замедлителя вулканизации с повышением температуры также уменьшается [10].

В присутствии перекиси дикумила наблюдается увеличение скорости присоединения серы (рис. 1) и образования поперечных связей (рис. 3). На кривой присоединения серы к полиэтилену видны два участка, на которых присоединение серы протекает с разной скоростью. На первом участке (от начала реакции до 15 мин.) присоединение серы происходит очень быстро, затем реакция замедляется и стационарно протекает с такой же скоростью, как и в смесях, содержащих только серу. При 230° распад перекиси дикумила и связанное с ним структурирование ПЭ происходят менее чем за 15 мин. (рис. 3). Естественно поэтому предположить, что наблюдаемое замедление присоединения серы объясняется израсходованием перекиси дикумила. Сероводород в этой смеси в течение первых 15 мин. реакции не выделяется (рис. 2), а затем образуется со скоростью, характерной для смесей ПЭ с одной серой. На кривой, описывающей образование сероводорода, перегиба не наблюдается, а предельное отношение сероводорода к связанной сере равно 1,8.

В смесях ПЭ, серы и перекиси дикумила густая сетка поперечных связей образуется уже на ранних стадиях реакции (в течение первых 15 мин.).

При продолжении нагревания вначале наблюдается частичная деструкция геля, количество поперечных связей проходит через минимум и вновь возрастает. В смеси ПЭ и перекиси реверсии структурирования не наблюдалось (рис. 3). Очевидно, быстрое структурирование в начале реакции является результатом одновременных реакций серы и перекиси, а дальнейшие изменения густоты сетки связаны с реакциями избытка элементарной серы в структурированном ПЭ. Последний отличается от обычного ПЭ наличием третичных атомов водорода в местах образования поперечных связей и внутримолекулярных сульфидов, и поэтому процессы деструкции необходимо приписать взаимодействию элементарной серы с поперечными связями. По мере расхода активных атомов водорода скорость деструкции уменьшается и вновь превалирует образование поперечных связей за счет реакций серы с неизменными участками молекул ПЭ. В дальнейшем реакция протекает таким же образом и с таким же соотношением между процессами структурирования и деструкции, как и в смесях ПЭ с серой без добавок [1].

### Выводы

1. Исследовалась кинетика присоединения серы, выделения сероводорода и образования нерастворимой фракции (геля) при взаимодействии полиэтилена с серой в присутствии бензойной кислоты, йода и перекиси дикумила при 230°.

2. Скорости протекающих процессов не изменяются при введении бензойной кислоты и ускоряются при введении йода или перекиси дикумила. На основании этих данных сделан вывод, что в растворах серы в полиэтилене, как и в расплаве серы, происходит диссоциация циклических молекул серы S<sub>8</sub> на радикалы и что сера реагирует с полиэтиленом по радикальному механизму.

3. Под действием серы наблюдается не только структурирование, но и деструкция структурированного полимера. Процессы деструкции объясняются взаимодействием элементарной серы с поперечными связями, содержащими третичный атом углерода.

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

Поступила в редакцию  
19 XI 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, *Высокомолек. соед.*, **3**, 1746, 1961.
2. G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 515, 1952.
3. F. Faibrother, G. Gee, T. Merril, *J. Polymer Sci.*, **16**, 459, 1955.
4. D. M. Gardner, G. K. Frenkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3279, 1956.
5. Е. Н. Гурьянова, *Диссертация*, 1956.
6. L. Bateman, G. G. Moore, M. Porter, *J. Chem. Soc.*, 1958, 2846, 2866.
7. E. M. Dannenberg, H. E. Jordan, H. M. Cole, *J. Polymer Sci.*, **31**, 127, 1958.
8. E. Dumont, C. Schneider, Пат. ФРГ 1071803; H. Beuschel, B. Hoffmann, пат. ФРГ 1052681.
9. Н. Н. Семенов, *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*, Изд. АН СССР, М., 1958.
10. И. А. Тимохина, *Дипломная работа МИТХТ им. Ломоносова*, 1962.

### EFFECT OF IODINE, BENZOIC ACID AND DICUMYL PEROXIDE ON THE REACTION BETWEEN POLYETHYLENE AND SULFUR

*B. A. Dogadkin, A. A. Dontsov*

#### Summary

The rate of reaction between polyethylene and sulfur at 230° C does not change on addition of benzoic acid, but is accelerated when iodine or dicumyl peroxide are added. This has led to the inference that sulfur reacts with polyethylene according to a radical mechanism. Sulfur not only causes structuration of cross-linked polyethylene, but also its degradation at the position of the crosslinkages.