ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
1973
Том (А) XV № 10

УДК 541.64:546.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСТИРОЛА С СЕРОЙ В РАСПЛАВЕ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Г. В. Сагалаев, А. А. Донцов, Т. С. Сулейменов

Осуществлено связывание серы полистиролом в расплаве на двухроторном модификаторе. Закономерности изменения молекулярного веса, константы Хаггинса исследуемых полимерных соединений, а также данные их химического анализа и УФ-спектров указывают, что в условиях интенсивного механического воздействия связывание серы осуществляется не только в результате прививки серы к свободным макрорадикалам, образовавшимся вследствие механокрекинга, но и благодаря механоактивации полистирола, когда механическая энергия не только локализуется на главных валентных связях полимера, а возбуждает всю систему связей.

При химическом взаимодействии полистирола (ПС) с серой в отличие от других насыщенных полимеров (полиэтилена, полипропилена и т. д.) связывание серы происходит в результате присоединения ее бирадикалов к свободным радикалам полимера, возникающим в результате термодеструкции [1, 2].

Поскольку механическая обработка часто приводит к увеличению концентрации полимерных радикалов [3], представляло интерес совместить действие высоких температур с механическими усилиями для интенсификации связывания серы ПС. Для осуществления этой задачи был выбран двухроторный модификатор для механо-химического синтеза [4].

Экспериментальная часть

Использовали порошкообразный эмульсионный ПС с относительной вязкостью 1%-ного раствора в бензоле 2,74, влажностью 0,33% и серу молотую для резиновой промышленности.

Предварительное смешение компонентов проводили в шаровой мельнице в течение 15—20 мин. в присутствии фарфоровых шаров диаметром 20 *мм*. Готовую смесь с помощью шнекового дозатора со скоростью 4,62 *кг/час* подавали в модификатор. Скорость вращения насадок модификатора составляла 54,2 *об/мин*. Температуру поддерживали равной 200°. Термическую реакцию проводили в ампулах в атмосфере азота при этой же температуре.

Связанную серу определяли по методике [5] применительно к ПС [1].

Для определения молекулярного веса и качественной оценки структуры исследуемых соединений измеряли вязкость в бензоле с помощью вискозиметра с висячим уровнем при 25°.

УФ-спектры получали на приборе Перкин — Эльмер в хлороформе с концентрацией 0,2 *г/л*. Сульфидированный ПС для удаления свободной серы экстрагировали свежеприготовленным 5%-ным раствором сульфита натрия кипячением в течение 6 час.

Спектры ЭПР снимали на стандартном радиоспектрометре РЭ-1301 *.

* Авторы выражают благодарность В. М. Казаковой за испытание образцов методом ЭПР.

Результаты и их обсуждение

Полученные данные свидетельствуют о существенном увеличении скорости реакции при совместном действии высокой температуры и механического усилия.

Если только при термическом воздействии наибольшая степень связывания серы (80%) достигается примерно за 60 мин. (рис. 1), то в рассматриваемом случае такая же степень присоединения серы наблюдается за 3,9 мин. Изменения молекулярного веса при термической реакции также продолжаются длительное время (рис. 2).

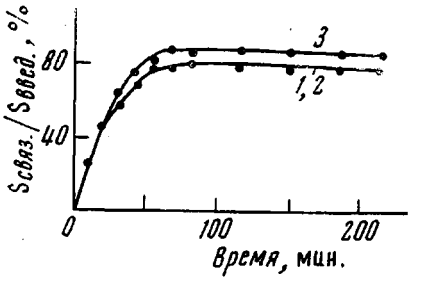

Рис. 1. Кинетические кривые термического присоединения серы к ПС при содержании серы в исходной смеси: 2,99 (*1*); 5,75 (*2*) и 8,59% (*3*)

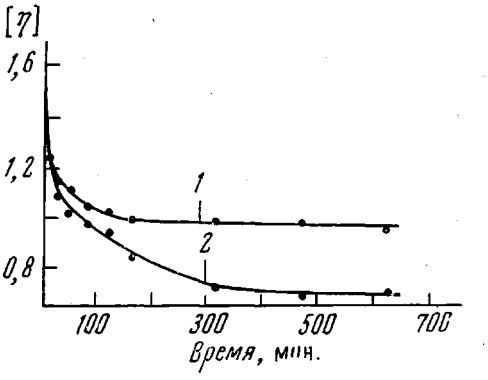

Рис. 2. Кинетические кривые изменения [η] ПС (*1*) и продуктов его термического взаимодействия с серой (*2*) при содержании серы в исходной смеси 3,75%

При использовании насадок различных размеров и формы установлено, что наибольшая степень связывания серы наблюдается на насадках, когда зазор между вершиной насадки и корпусом модификатора составляет 0,25 *мм* (таблица). Следовательно, для исследуемой системы величина зазора между вершиной насадки и корпусом модификатора имеет бо́льшее значение по сравнению с формой насадки.

Зависимость степени связывания серы, характеристической вязкости и константы Хаггинса сульфидированного ПС от формы и размеров насадок аппарата

(Смесь с исходным содержанием серы 10%)

Насадки	Величина зазора между вершиной насадки и корпусом модификатора, *мм*	$\frac{S_{связ}}{S_{введ}} \cdot 100\%$	η	k'
Эллиптические-1	1,25	57,8	0,72	0,51
Эллиптические-2	0,75	65,2	0,72	0,52
Эллиптические-3	0,25	72,8	0,72	0,44
Ромбические-1	0,25	75,0	0,72	0,48

Молекулярный вес сульфидированного ПС и ПС, обработанного в модификаторе в тех же условиях, что и при получении сульфидированного полимера, оказался практически одинаковым ($1{,}50 \cdot 10^5$), но меньше, чем молекулярный вес исходного ПС ($2{,}35 \cdot 10^5$). Однако, если константа Хаггинса k' для исходного и механически обработанного ПС одинакова и равна 0,94, то для сульфидированного ПС она уменьшается в среднем до 0,48.

Это свидетельствует о том, что связанная сера оказывает заметное влияние на форму молекул полученного полимерного продукта в растворе.

Уменьшение k' ранее наблюдалось при механической обработке смесей полимеров [6] и было объяснено образованием разветвленных молекул.

Поскольку рекомбинация полимерных и серных радикалов обусловливает только изменение размера линейных молекул, полученные данные

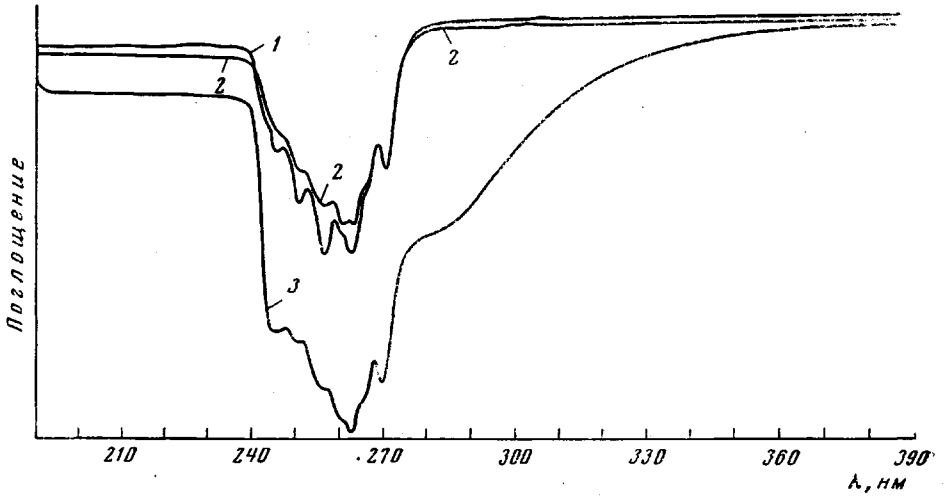

Рис. 3. УФ-спектры исходного (*1*), механически обработанного (*2*) и сульфидированного ПС (*3*)

указывают на то, что связывание серы полистиролом в расплаве в условиях механического воздействия осуществляется не только в результате прививки серы к свободным макрорадикалам, образовавшимся вследствие механокрекинга. Существенное значение имеет, по-видимому, также механоактивация ПС, когда механическая энергия не только локализуется на главных валентных связях полимера, а возбуждает всю систему связей [3, 7, 8].

В УФ-спектрах сульфидированного ПС появляется поглощение в области свыше 280 *нм* (рис. 3). Размытость поглощения в этой области вызвана, по-видимому, прежде всего наличием в продуктах реакции полисульфидных связей разной длины.

Методом ЭПР не обнаружено стабильных радикалов в системе после реакции. В связи с этим представляются маловероятными разветвления из цепей полимерной серы.

Отличие исследуемого процесса от чисто термической реакции состоит в том, что образующиеся серосодержащие полимерные радикалы не только дегидрируют соседние молекулы, стабилизируясь в виде персульфгидрильных групп [9], но и рекомбинируют с полимерными радикалами, обусловливая разветвление цепи.

Кроме того, возможна циклизация, если полимерный радикал находится в той же молекуле, что и серный радикал, а также другие превращения.

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

Поступила в редакцию
11 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Фарка, Диссертация, 1967.
2. А. А. Донцов, П. Фарка, Лыонг-Ван Кау, Б. А. Догадкин, Синтез, модификация и переработка полиолефинов, Баку, 1967, стр. 173.
3. Н. К. Барамбойм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.
4. Г. В. Сагалаев, Э. З. Бокарева, М. С. Акутин, Химич. и нефт. машиностроение, 1967, № 2, 16.
5. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
6. В. Ф. Ракитянский, Диссертация, 1969,
7. П. Ю. Бутягин. Докл. АН СССР, 140, 145, 1961.
8. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 148, 129, 1963.
9. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Полимеры, Изд-во МГУ, 1965, стр. 78.