

ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. А. Селезнев^а, Г. В. Степанов^б, С. А. Сафронов^с, Т. П. Алейникова^{д,*},
В. А. Навроцкий^д

^аАкционерное общество “Инжиниринговый центр “Кронштадт”
197760 Санкт-Петербург, г. Кронштадт, ул. Макаровская, д. 2, лит. Л

^бОбщество с ограниченной ответственностью “Стентекс”
121205 Москва, терр. Инновационного центра “Сколково”, ул. Сикорского, д. 11

^сОбщество с ограниченной ответственностью “Интов-Эласт”
404103 Волжский, Волгоградская обл., ул. Александра, д. 60В

^дВолгоградский государственный технический университет
400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: aleynikova_tp@vstu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята в печать 26.07.2024 г.

Впервые методом функционала плотности в базисе 6-311++G2df, 2p в приближении гибридного функционала M06-2X обнаружено неплоскостное (объемное) строение сульфохлоридных групп в хлорсульфированном полиэтилене. Установлено, что особенности их структуры оказывают прямое влияние на согласованный механизм термической деградации, сопровождающейся образованием углерод-центрированного макрорадикала R_n[•] и атома хлора Cl[•]. Экспериментально доказано участие этих радикалов в процессах структурирования макромолекул при одностадийном получении термопластичных вулканизатов.

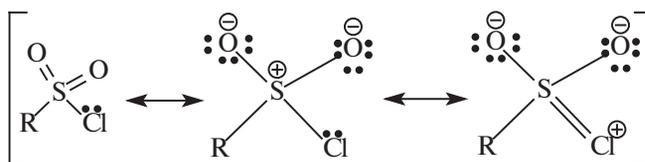
DOI: 10.31857/S2308114724010048, EDN: MFYZNX

ВВЕДЕНИЕ

Хлорсульфированный полиэтилен хорошо известен и широко применяется благодаря своим исключительным защитным свойствам. Он обладает высокой адгезией к металлу, бетону и другим материалам, а также устойчив к агрессивным средам. Такие полезные свойства обеспечиваются специфической структурой полимера, включающей статистическое распределение звеньев этилена, этилхлорида и этилсульфохлорида, содержание которых в макромолекуле хлорсульфированного ПЭ неодинаково [1]. Рассматривая ИК-спектры хлорсульфированного ПЭ (рис. 1), можно выделить два основных типа хлорсодержащих звеньев: этилхлоридные (валентные колебания связи C–Cl при 1400–1100 см⁻¹) и этилсульфохлоридные (валентные колебания O=S=O в интервале 1350–1400 см⁻¹).

Таким образом, проанализировав микроструктуру хлорсульфированного ПЭ, можно утверждать, что наиболее реакционноспособной выступает сульфохлоридная группа, так как в

ее структуре очевидны два реакционных центра (связи C–S и S–Cl), главным из которых представляется атом шестивалентной серы соответствующего хлорангирида сульфокислоты:



Данная делокализация обуславливает повышенную активность связи S–Cl в реакциях нуклеофильного замещения за счет высокой электрофильности атома серы. Увеличение электрофильности серы и способность хлора к нуклеофильному замещению позволяет использовать, например, метилсульфохлорид в качестве инициатора катионной полимеризации 2-оксазолинов с перспективой создания новых амфифильных материалов на основе хлорсульфированного ПЭ [2].

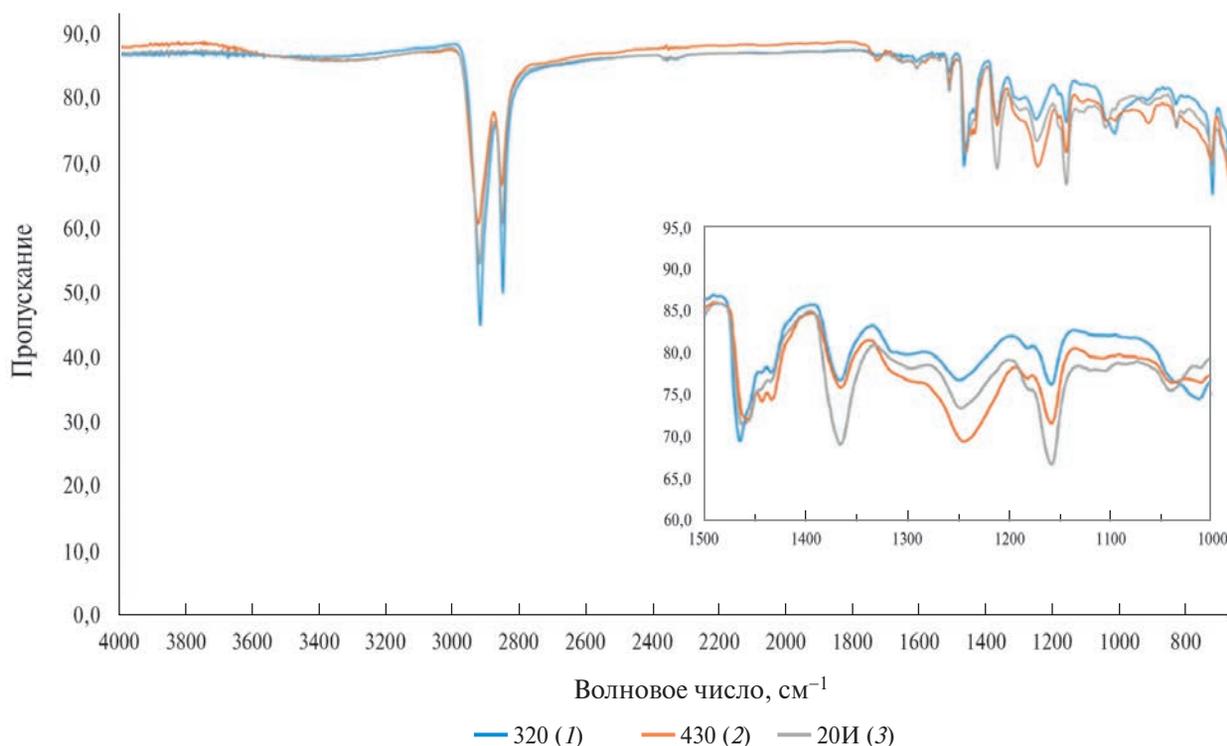


Рис. 1. ИК-спектры пленок хлорсульфированного ПЭ TS 320 (1), TS 430 (2) и 20И (3). На вставке показан увеличенный фрагмент. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Все это свидетельствует о том, что хлорсульфированный ПЭ (продукт превращения полиэтилена в реакции сульфохлорирования) является не только эластичным из-за понижения степени его кристалличности вследствие нарушения регулярности строения макромолекул за счет замещения водорода на хлор, но и одновременно реакционноспособным полимером благодаря сульфохлоридным группам. ХСПЭ полимер способен структурироваться нуклеофильными реагентами [3] или сшиваться при 170°C в присутствии дипентаметилендиурамдисульфида и оксида магния [4]. Необходимо отметить, что многие процессы создания материалов с использованием хлорсульфированного ПЭ проходят при повышенных значениях температуры и сопровождаются его деструкцией с выделением диоксида серы [5]. Как оказалось, хлорсульфированный ПЭ обладает еще и высокой чувствительностью, которая наблюдается при изменении внешнего давления вместе с температурой [6, 7].

Таким образом, можно предположить, что неожиданные факторы, которые необходимо учитывать при создании термопластичных материалов на основе хлорсульфированного ПЭ, связаны с особенностью его микроструктуры, в частности с пространственным расположением

атомов сульфохлоридной группы по отношению к макрорадикалу. К сожалению, на сегодняшний день практика обращения с хлорсульфированным ПЭ позволяет сделать вывод о недостаточно квалифицированном его использовании [6].

Цель настоящей работы заключается в исследовании превращения хлорсульфированного ПЭ в условиях создания термопластичных эластомеров с помощью квантово-химического анализа его структуры, которая определяет механизм термолитиза, который сопровождается генерированием двух свободных радикалов (R_n^{\cdot} и Cl^{\cdot}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Объектами исследования служили коммерчески доступные хлорсульфированный ПЭ TS 430 с содержанием серы 1 мас.%, хлора 35 мас.% и TS 320 с содержанием серы 1 мас.%, хлора 23 мас.% производства “Tosoh Corp.” (Япония), а также хлорсульфированный ПЭ 20 И с содержанием серы 1.3–1.9 мас.%, хлора 27–32 мас.% Общества с ограниченной ответственностью “Скоропусковский синтез” (Россия); СКЭПТ марки “Vistalon 8800” с содержанием звеньев этилена 53.5 мас.%, пропилена 36.5 мас.% и

Таблица 1. Рецептуры и условия получения термопластичных эластомеров

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Частота вращения роторов, мин^{-1}
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430*	21 : 49 : 30	190	11	100
	35 : 35 : 30			
	49 : 21 : 30			
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020**	30 : 70	150	10	100
	50 : 50			
	70 : 30			

*Использовали смеситель “НААКЕ PolyLab QC”; **смеситель типа “Брабендер”.

этилендиборборнена 10.0 мас.% производства “ExxonMobil” (США); ПЭВД 10803–020 с показателем текучести расплава $2 \pm 5\%$ г/10 мин и прочностью при разрыве 12.2 МПа Открытого акционерного общества “Казаньоргсинтез” (Россия). Все полимеры применяли без предварительной подготовки.

Образцы для регистрации ИК-спектров (рис. 1) готовили из 2 мас. % раствора хлорсульфированного ПЭ в толуоле. Растворы хлорсульфированного ПЭ TS 320 и TS 430 наносили на фторопластовую подложку и выдерживали в течение 3 ч при 80°C .

ИК-спектры хлорсульфированного ПЭ записывали на воздухе при комнатной температуре на ИК-фурье-спектрометре “Nicolet-6700” с помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения в области $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с шагом сканирования 0.5 см^{-1} .

Моделирование конформации сульфохлоридной группы проводили методом функционала плотности на основе набора базисных функций 6-311++G2df, 2p в приближении гибридного функционала M06-2X. Моделирование системы, состоящей из макромолекулы хлорсульфированного ПЭ и четырех макромолекул полиэтилена, осуществляли методом функционала плотности на основе набора базисных функций 3-21 G в приближении гибридного функционала M06-2X. Для квантово-химических исследований использовали пакет прикладных программ Gaussian 16. Revision C. 01.

Исследование термопластичных эластомеров и термопластичных вулканизатов

Термопластичные эластомеры получали в лабораторном смесителе “НААКЕ PolyLab QC” и смесителе типа “Брабендер” при соотношениях и условиях, приведенных в табл. 1. Смешение начинали с добавления в камеру смесителя ПЭВД и его плавления в течение 2 мин при скорости вращения роторов 20 мин^{-1} . Затем добавляли хлорсульфированный ПЭ и проводили смешение в течение 10 мин. Полученную смесь вальцевали с последующим измельчением и изготовлением образцов в виде двусторонней лопатки (ГОСТ 270-75 (Тип I)) с помощью инъекционно-литевой машины “WELBER 30 D”, оснащенной тремя зонами обогрева с объемом впрыска 30 см^3 и усилием смыкания 300 кН, при температуре зон 160, 170 и 190°C , давлении впрыска 80 МПа.

Методики испытаний

Равновесное набухание образцов проводили для определения содержания гель-фракции (табл. 2) в соответствии с ASTM D 2765.

Круглые образцы с диаметром $\sim 12\text{ мм}$ и определенной массой по отдельности помещали в колбу с горячим толуолом при температуре его кипения 110.6°C . Для конденсации паров толуола колбу оснащали обратным холодильником. Образцы выдерживали в течение 6 ч для достижения равновесного набухания и извлечения несшитых макромолекул. По окончании

Таблица 2. Массовое содержание гель-фракции ($\omega_{\text{гель}}$) в тройных термопластичных эластомерах

Композиция	Соотношение компонентов, мас. %	$m_0, \text{Г}$	$m_{\text{наб}}, \text{Г}$	$m_{\text{суш}}, \text{Г}$	$\omega_{\text{гель}}, \%$
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430	21 : 49 : 30	0.3576	2.2940	0.1020	28.52
	35 : 35 : 30	0.3417	2.1919	0.1100	32.19
	49 : 21 : 30	0.3210	1.5856	0.1092	34.0

Примечание. Двойные смеси СКЭПТ / ПЭВД полностью растворились в течение 2 ч экспозиции в толуоле.

Таблица 3. Плотность химической сшивки (ν_c) и молекулярная масса сегмента цепи между узлами сетки (M_c) тройных композитов

Композиция	Соотношение компонентов, мас.%	ρ_i , г/см ³	Q_p	$\nu_c \times 10^6$, моль/см ³	$M_c \times 10^{-3}$, г/моль
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430	21 : 49 : 30	0.939	26.07	7.9	118.5
	35 : 35 : 30	0.935	22.86	10.0	94.0
	49 : 21 : 30	0.983	17.08	15.6	63.0

Таблица 4. Общая плотность сшивки ($\nu_{общ}$) тройных термопластичных эластомеров

Композиция	Соотношение компонентов, мас.%	G_∞ , Па	$\nu_{общ} \times 10^6$, моль/см ³
СКЭПТ “Vistalon 8800” / ПЭВД 10803-020 / хлорсульфированный ПЭ TS 430	21 : 49 : 30	136150	14.24
	35 : 35 : 30	180630	18.90
	49 : 21 : 30	236940	24.79

указанного времени образцы извлекали из колбы, удаляли остатки растворителя с его поверхности и взвешивали его на аналитических весах. Затем образцы выдерживали до постоянной массы и снова взвешивали. Содержание геля оценивали по формуле:

$$\omega_{гель} = \frac{m_{суш}}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 – начальная масса образца и $m_{суш}$ – после экстракции.

Плотность химических сшивок ν_c (табл. 3), которая связана с молекулярной массой сегмента цепи между узлами сетки M_c , определяли по равновесному набуханию с использованием уравнения Флори–Ренера [8]:

$$\nu_c = \frac{-(\ln(1 - V_k) + V_k + \chi_{pk} \cdot V_k^2)}{\rho_i \cdot V_p \cdot \left(V_k^3 - \frac{V_k}{2} \right)}$$

Здесь V_k – объемная доля полимера в набухшем состоянии, $V_k = 1/(1 + Q_p)$, где Q_p – равновесная степень набухания образца; χ_{pk} – параметр термодинамического взаимодействия растворитель–полимер (константа Хаггинса, $\chi_{pk} = 0,31$); ρ_i – плотность образца; V_p – мольный объем растворителя (118.13 моль/см³).

Равновесную степень набухания образца Q_p определяли по формуле

$$Q_p = \frac{\rho_i \cdot \left(\frac{m_{наб}}{m_0} - 1 \right) + \frac{m_0 - m_{суш}}{m_0}}{\rho_{р-ля} \cdot \left(1 - \frac{m_0 - m_{суш}}{m_0} \right)},$$

где m_0 – начальная масса образца, $m_{наб}$ – масса образца в набухшем состоянии, $m_{суш}$ – масса высушенного образца после экстракции, ρ_i – плотность образца, $\rho_{р-ля}$ – плотность растворителя (0.78 г/см³).

Молекулярную массу сегмента цепи между узлами сетки M_c рассчитывали по формуле

$$M_c = \frac{\rho_i}{\nu_c}.$$

Изучение динамических характеристик термопластичных эластомеров осуществляли в соответствии с АСТМ Д6601-02 и Д5992-96 с помощью реометра “MonTech MDR 3000 Professional” в режиме работы DMDR для определения величины общей плотности сшивок термопластичных эластомеров (табл. 4). По результатам динамических реологических испытаний устанавливали взаимосвязь равновесного динамического модуля с общей плотностью сшивки в соответствии с кинетической теорией эластичности резины [9, 10]:

$$\nu_{общ} = \frac{G_\infty}{3RT},$$

где $\nu_{общ}$ – общая плотность сшивки (моль/см³), G_∞ – равновесный динамический модуль (Па), R – абсолютная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/(моль К)), T – температура испытания (383.15 К).

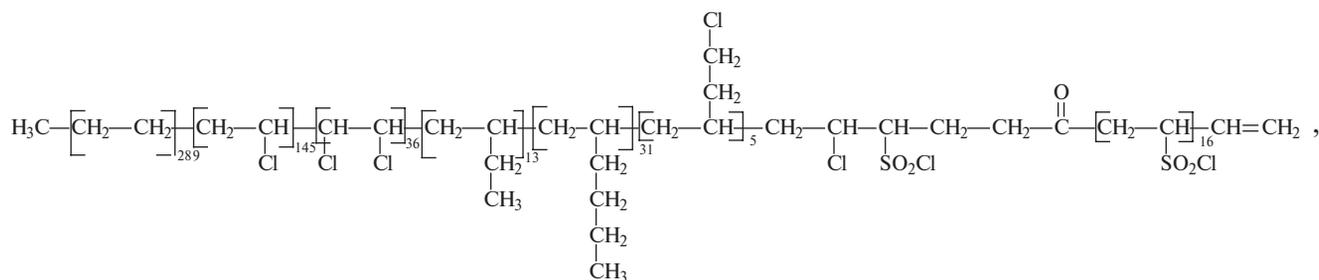
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура макромолекул хлорсульфированного ПЭ, характеризующаяся элементарным составом, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, наличием

дефектных звеньев, строением и реакционной способностью концевых групп, определяется условиями синтеза и в основном обуславливает его свойства. Особое внимание следует обратить на дефектные звенья, которые можно представить в качестве функциональных групп, отличающихся остаточной ненасыщенностью и кислородсодержащими группами исходного полиэтилена, хлорсодержащими звеньями, а

главное, сульфохлоридными группами, энергия диссоциации связи сера-хлор (286 кДж/моль) в которых заметно отличается от связи углерод-хлор (351 кДж/моль) в основной цепи.

Таким образом, на основании изложенного выше и с учетом работы [1] хлорсульфированный ПЭ со среднечисленной $M \sim 26.0 \times 10^3$ можно представить общей формулой



которая с очевидностью свидетельствует о реальной полифункциональности этого полимера.

Особый интерес представляет пространственное расположение сульфохлоридных групп, спровоцировавшее необходимость дополнительно проанализировать их расположение в макромолекуле хлорсульфированного ПЭ с использованием квантово-химического моделирования на примере метилсульфохлорида в качестве модели.

В результате оптимизированной конформации оказалось, что эта молекула имеет

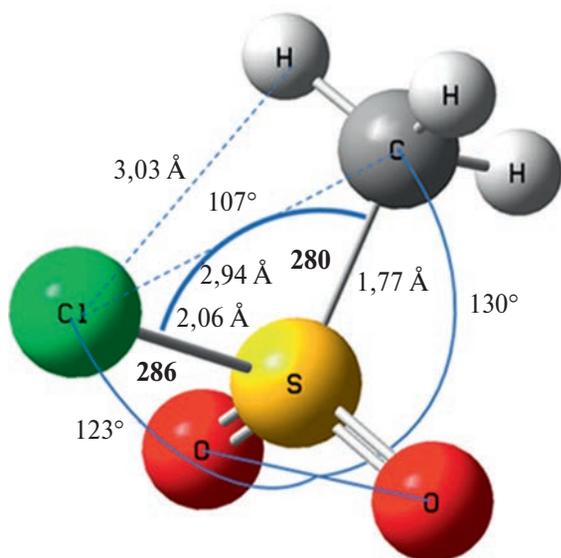


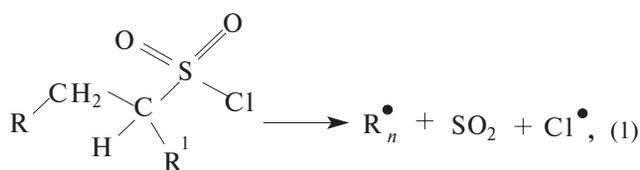
Рис. 2. Оптимизированная конформация сульфохлоридной группы в метилсульфохлориде.

неплоскостное (объемное) строение. На рис. 2 видно, что атом хлора и углеводородный радикал расположены под углами 121° и 130° соответственно по отношению к плоскости, в которой находится $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, угол $\text{C}-\text{S}-\text{Cl}$ составляет 107° , т.е. атом хлора располагается почти в ортогональном положении по отношению к углеводородному макрорадикалу.

С увеличением температуры атом хлора приближается к углеводородному радикалу с одновременным ограничением амплитуды деформационных колебаний, вплоть до одновременного разрыва связей $\text{C}-\text{S}$ и $\text{S}-\text{Cl}$. Разрыв упомянутых связей сопровождается уменьшением объема активированного комплекса, о чем свидетельствует сильно отрицательное изменение энтропии активации ($\Delta S^\ddagger = -134.2$ Дж/моль К) [7]. Это также подтверждается снижением количества HCl в продуктах термолита хлорсульфированного ПЭ при увеличении внешнего давления (см. табл. 5).

Особенности пространственного расположения сульфохлоридных групп проявляются при их термической деградации. До 373 К для хлорсульфированного ПЭ наиболее характерны реакции нуклеофильного замещения, сопровождающиеся гетеролизом связи $\text{S}-\text{Cl}$. С повышением температуры активируется связь $\text{C}-\text{S}$, и по данным синхронного термического анализа, совмещающего термогравиметрический анализ с ИК-спектроскопией газообразных продуктов, при скорости нагревания образцов хлорсульфированного ПЭ 0.5 град/мин обнаружено выделение SO_2 при 398 К, а в интервале 403–443 К константа скорости накопления SO_2 возрастает в 10 раз от 0.43 до $4.24 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [7]. Следовательно, увеличение

температуры (выше 398 К) принципиально изменяет механизм термолитической связи S—Cl, и вместо гетеролиза наблюдается ее гомолиз, причем одновременно со связью C—S с выделением SO₂ и образованием углерод-центрированного макро-радикала R_n[•] и атома хлора [7]:



где R_n[•] — макро-радикал R—CH₂—C[•]—HR¹.

Такую трансформацию можно объяснить близостью величин энергии диссоциации связей S—Cl и C—S (226 и 280 кДж/моль соответственно), что согласуется с известным представлением о гомолизе, требующим наименьших затрат энергии для разрыва одинарных связей. Необходимо проанализировать дальнейшее превращение радикалов R_n[•] и Cl[•] в процессе термолитической хлорсульфированного ПЭ, которое проходит исключительно под диффузионным контролем. Наиболее вероятно их рекомбинация, характеризующаяся низкой энергией активации (~4 кДж/моль), и ее нельзя исключить:



В этом случае оба радикала не принимают участия в процессе структурирования макромолекул. Однако в высоковязкой среде перемещение свободных радикалов замедляется, и, с учетом ограниченного времени их жизни, они могут реагировать с нейтральными макромолекулами до встречи между собой. Углерод-центрированный макро-радикал R_n[•] с наибольшей вероятностью будет присоединяться к остаточной двойной связи соседних макромолекул или рекомбинировать с другими макро-радикалами [11]:



Эффективность присоединения углерод-центрированных макро-радикалов по ненасыщенной связи (реакция (3)) можно оценить, если термическая дегградация сульфохлоридной группы хлорсульфированного ПЭ будет проходить в условиях реакционного смешения с полимером, содержащим ненасыщенные связи. Можно предположить, что с увеличением содержания ненасыщенных связей в смеси будет возрастать степень сшивания, обычно характеризующая количеством гель-фракции и среднечисленной молекулярной массой между сшивками.

Для атома хлора Cl[•] кроме рекомбинации можно ожидать как его присоединения по двойной связи (ΔH = -75 кДж/моль), так и отрыва водорода от других макромолекул (ΔH = -12.5 кДж/моль). Очевидно, что по энергетическим соображениям отрыв не только предпочтителен, но и одновременно полезен, потому что сопровождается генерированием углерод-центрированного макро-радикала R_m[•] (реакция (4)), который может принимать участие в процессе структурирования макромолекул по реакции (3):



По количеству HCl в продуктах термолитической хлорсульфированного ПЭ можно судить о вкладе реакции (4) в процесс структурирования. Вместе с тем неожиданной оказалась зависимость этой реакции от внешнего давления [7].

Так, содержание HCl в продуктах термолитической хлорсульфированного ПЭ по сравнению с теорией при давлении 0.19, 0.24 и 0.54 МПа составляет 50.4, 46.5% и только следы соответственно. Видно, что количество HCl в продуктах термолитической заметно различается. Если при изменении давления от 0.19 до 0.24 МПа около половины атомов Cl[•] отрывают водород от субстрата по реакции (4), то при давлении 0.54 МПа хлористого водорода в продуктах практически нет, значит Cl[•] в основном рекомбинировал с макро-радикалом R_n[•] по реакции (2).

Итак, термолитический хлорсульфированного ПЭ проходит с образованием двух свободных радикалов R_n[•] и Cl[•] по реакции (1). Эти радикалы могут рекомбинировать по реакции (2), присоединяться по кратной связи по реакции (3) или отрывать водород от соседних макромолекул по реакции (4). В связи с чем возникает необходимость оценить роль этих радикалов в процессах структурирования макромолекул, например при создании смесевых полимерных композитов.

Термопластичные материалы на основе хлорсульфированного ПЭ

Полимерные смеси, используемые для получения особого класса высокоэффективных термопластичных эластомеров, сочетающих высокую эластичность с необходимыми механическими свойствами, привлекают внимание специалистов и являются одними из самых эффективных материалов, заменяющих не способные к вторичной переработке терморезистивные каучуки [12–14].

Такие материалы представляют собой отдельную группу полимерных композитов гетерофазной морфологии, которые перерабатываются

литьевыми методами подобно термопластам, проявляя при этом эксплуатационные свойства классических вулканизатов. Из всех материалов этой группы выделяют термопластичные полиолефины (ТПО) и термопластичные вулканизаты (ТПВ) [15, 16]. ТПО получают смешением эластомера с расплавом термопласта при высоких сдвиговых деформациях в двухроторном смесителе или двухшнековом экструдере. В результате смешения образуется дисперсная система, сформированная как за счет сегментальной растворимости макромолекул термопласта и эластомера, так и их физико-химических взаимодействий, включая механические зацепления. Создание ТПВ обеспечивается добавлением вулканизирующих агентов к ТПО [14] в двухстадийном процессе, включающим их распределение в массе эластомера при 333–353 К с последующим смешением с расплавом термопласта при высоких сдвиговых деформациях.

Учитывая особенности структуры хлорсульфированного ПЭ, содержащего сульфохлоридные группы, способные генерировать углерод-центрированные макрорадикалы R_n^{\cdot} и атомы хлора Cl^{\cdot} при температуре выше 398 К, мы впервые предположили, что ТПВ можно получать в одну стадию, минуя стадию создания ТПО. Очевидно, особенности свойств ТПВ обусловлены их специфической структурой, сформированной в результате неизбежных взаимодействий макромолекул, в том числе за счет дефектных звеньев, которые можно представить

в качестве функциональных групп (рис. 3). В процессе смешения в условиях повышенной температуры и сдвиговых деформаций функциональные группы термомеханически активируются, вероятность их взаимодействия значительно повышается, поэтому такое смешение можно считать реакционным [17].

Ранее предполагалось химическое взаимодействие хлорсульфированного ПЭ с малеинизированным полипропиленом, хотя авторы работы [4] позиционировали его в качестве компатибилизатора. В результате кооперативного эффекта таких взаимодействий формируются композиты, представляющие собой эмерджентные (целостные) системы, состоящие из отдельных фаз (рис. 3). Этот композит кроме ТПВ включает макромолекулы термопласта и эластомера, не подвергавшиеся структурированию, а также макромолекулы хлорсульфированного ПЭ, которые за время смешения (10–11 мин) не подверглись термической деструкции, т.е. термопластичный эластомер (рис. 3) представляет собой совокупность индивидуальных макромолекул вместе с ТПВ. Макромолекулы термопласта и эластомера, размягчаясь и расплавляясь при нагревании, выполняют роль временных пластификаторов и обеспечивают термопластичные свойства.

Анализируя роль свободных радикалов R_n^{\cdot} и Cl^{\cdot} в процессе структурирования макромолекул, следует особо отметить поведение атома Cl^{\cdot} , который может оказаться наиболее полезным, если

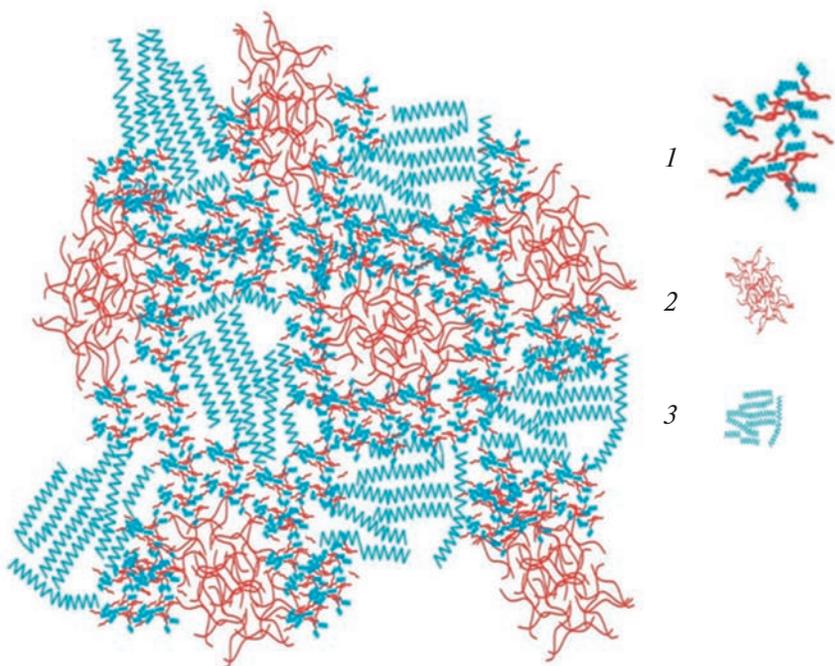


Рис. 3. Макроструктура ТПЭ: 1 – термопластичный вулканизат, 2 – эластомер, 3 – термопласт.

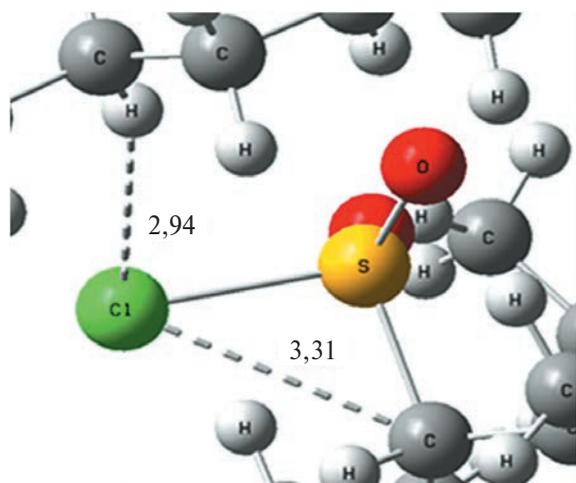


Рис. 4. Макромолекула хлорсульфированного ПЭ в окружении макромолекул полиэтилена.

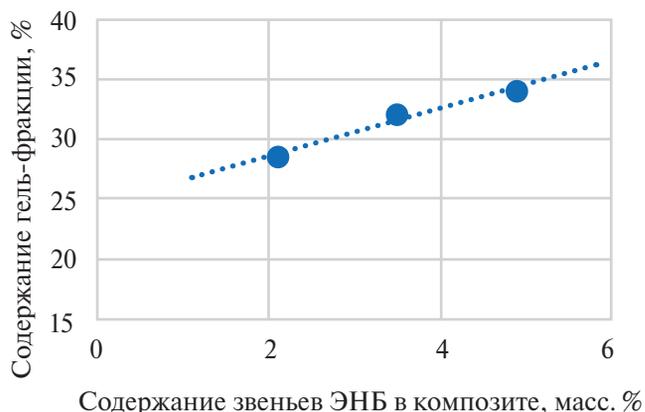


Рис. 5. Количество гелевой фракции в композите.

будет отрывать водород от соседних макромолекул. И эта возможность у него появляется при смешении хлорсульфированного ПЭ, например, с ПЭВД.

Как видно на рис. 4, атомы сульфохлоридного хлора в такой смеси располагаются ближе к атому водорода макромолекул полиэтилена (2.94 Å), чем к углерод-центрированному макрорадикалу (3.31 Å) хлорсульфированного ПЭ. Такая архитектура модельной композиции убедительно объясняет возможность отрыва водорода от полиэтилена атомом хлора с генерированием углерод-центрированных макрорадикалов, рекомбинирующих не только между собой, но и с другими макрорадикалами с получением сверхпрочного полиэтилена [7].

Участие в структурировании макрорадикала R_n^* можно проследить при создании трехкомпонентных композитов, включающих не только хлорсульфированный ПЭ, но и СКЭПТ, содержащий до 10% звеньев этилиденнорборнена (ЭНБ). Анализ структурных особенностей термопластичного эластомера на основе хлорсульфированного ПЭ / ПЭВД / СКЭПТ методами равновесного набухания (табл. 2, 3) и вибрационной реометрии (табл. 4) показал, что при равном содержании хлорсульфированного ПЭ увеличение СКЭПТ приводит к накоплению гелевой фракции и химических сшивок композита (рис. 5, 6).

Увеличение звеньев ЭНБ свидетельствует о присоединении углерод-центрированных

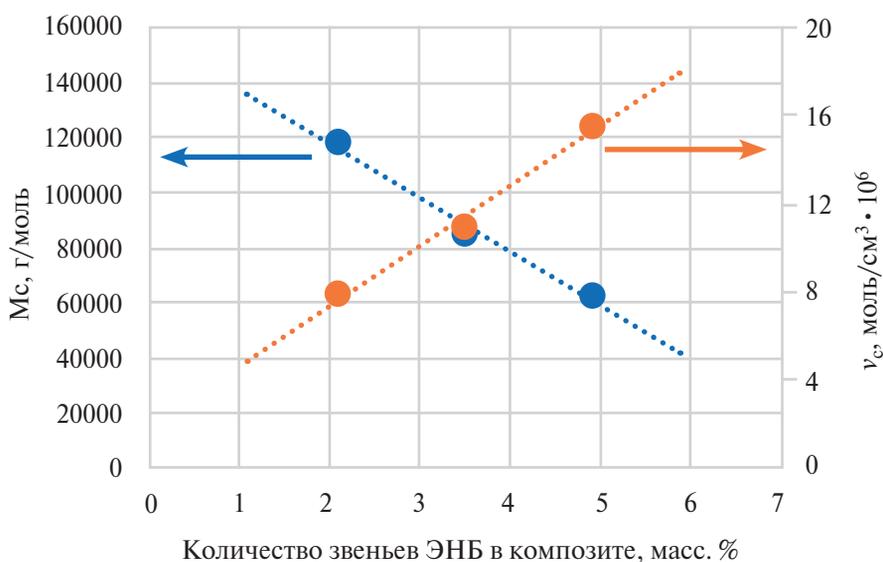
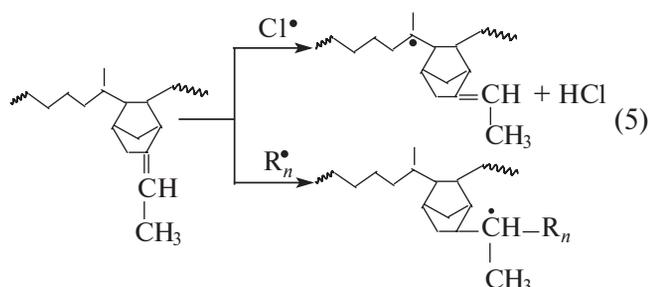


Рис. 6. Плотность химической сшивки (1) и молекулярная масса сегмента цепи (2) между узлами сетки композита.

макрорадикалов по двойным связям этилиден-норборнена, обеспечивая формирование сетчатой структуры:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведенными квантово-химическими исследованиями установлено, что структура хлорсульфированного ПЭ определяет его превращение при термическом воздействии и способствует одновременному гомолитическому разрыву связей C—S и S—Cl в сульфохлоридной группе за счет ограничения их амплитуды деформационных колебаний. Образующиеся при этом углерод-центрированный макрорадикал R_n^\bullet и атом хлора Cl^\bullet , присоединяясь к двойным связям соседних макромолекул или отрывая от них атомы водорода, содействуют структурированию макромолекул и обеспечивают одностадийный синтез термопластичных вулканизатов, минуя термопластичные полиолефины. Обнаружен парадоксальный физический эффект уменьшения объема переходного комплекса ($\Delta S^\ddagger = -134.2$ Дж/моль К) по сравнению с исходной молекулой одновременно с повышением температуры, который нуждается в дополнительном исследовании и осмыслении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nersasian A., Andersen D.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1960. V. 4. № 10. P. 74.
2. Blokhin A.N., Kurlykin M.P., Razina A.B., Dudkina M.M., Ten'kovcev A.V. // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 4. P. 421.
3. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979.
4. Mandal A.K., Siddhanta S.K., Chakraborty D.J. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 11. P. 40312.
5. Навроцкий А.В., Степанов Г.В., Сафронов С.А., Гайдадин А.Н., Селезнев А.А., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // Докл. РАН. 2018. Т. 480. № 3. С. 297.
6. Smejda-Krzewicka A., Mrozowski K., Kobedza P. // Materials. 2022. V. 15. P. 7276.
7. Селезнев А.А., Навроцкий А.В., Сафронов С.А., Навроцкий В.А. // Журн. прикл. химии 2023. Т. 96. № 5. С. 459.
8. Spontak R.J., Patel N.P. // Curr. Opin. Coll. Int. Sci. 2000. № 5. P. 333.
9. Hutchings L.R., Dodds J.M., Rees D., Kimani S.M., Wu J.J., Smith E. // Macromolecules. 2009. № 42. P. 8675.
10. Wang W., Zhang J., Jiang F., Wang X., Wang Z. // Appl. Polym. Mater. 2019. № 1. P. 571.
11. Иванчев С.С. Радиальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
12. Abdou-Sabet S., Puydak R.C., Rader C.P. // Rubb. Chem. Technol. 1996. V. 69. P. 476.
13. Nanying N., Shangqing L., Hanguang W., Hongchi Tian, Pengjun Y., Guo-Hua H., Ming T., Liqun Z. // Progr. Polym. Sci. 2018. V. 79. P. 61.
14. Kinsuk N. // Rubb. Chem. Technol. 2007. V. 80. P. 504.
15. Brydson's Plastics Materials / Ed. by M. Gilbert. Oxford: Elsevier, 2017.
16. Drobny J.G. Handbook of Thermoplastic Elastomers. Oxford: Elsevier, 2014.
17. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.