

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© А. А. Селезнев^{1,2}, А. В. Навроцкий¹, С. А. Сафронов³, В. А. Навроцкий¹

¹ Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. им. В. И. Ленина, д. 28

² АО «Инжиниринговый центр «Кронштадт»,
197760, г. Кронштадт, Макаровская ул, д. 2, лит. Л

³ ООО «Интов-Эласт»,
404103, Волгоградская обл., г. Волжский, ул. Александра, д. 60 В
E-mail: aas1504@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 января 2021 г.

После доработки 30 ноября 2023 г.

Принята к публикации 30 ноября 2023 г.

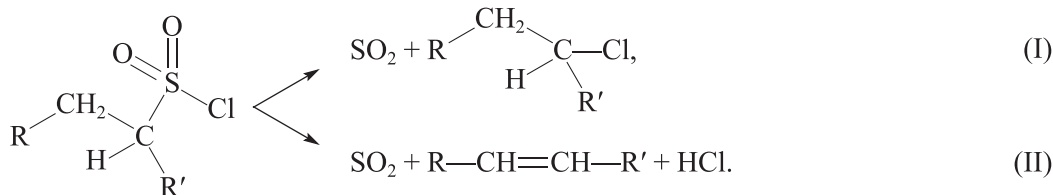
Исследованы особенности термолитического разложения хлорсульфированного полиэтилена и установлено, что свободные радикалы, образующиеся после одновременного гомолитического разрыва связей углерод–сера и сера–хлор, не только реагируют друг с другом (рекомбинация или диспропорционирование), но и отщипывают атом водорода от макромолекулы полиэтилена или этиленпропиленового каучука, обеспечивая сшивание макромолекул, сопровождающееся повышением прочностных показателей композитов на их основе.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен; хлорангидриды сульфокислот; термическое разложение; термопластичные эластомеры; полиэтилен

DOI: 10.31857/S004446182305002X; EDN: RNCTOM

Термическая деградация хлорангидридов сульфокислот, по мнению авторов [1, 2], сопровождается выделением SO₂, соответствующего алкилхлорида

[реакция (I)] или непредельного углеводорода и HCl [реакция (II)]:



Присутствие SO₂ в продуктах термолитического разложения сульфокислот с учетом изменения валентности серы прямо свидетельствует о разрыве связей C—S и S—Cl. При

этом возникает вопрос об очередности разрыва этих связей. Известно [3] несколько молекул, которые при нагревании претерпевают одновременный гомолиз

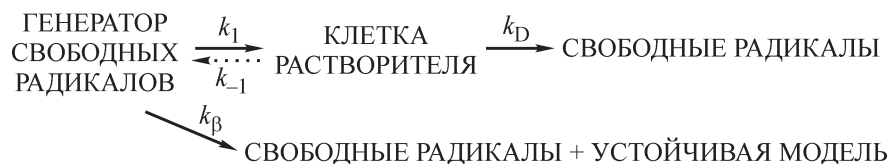


Рис. 1. Схема распада молекул по одной и двум связям [3], k_1 — константа скорости распада, k_{-1} — константа скорости рекомбинации первичной пары радикалов (релаксация клетки растворителя*), k_D — константа скорости диффузии первичной пары радикалов друг от друга, k_β — константа скорости (или их сумма) любого процесса β -разрыва, конкурирующего с диффузией радикалов.

двух связей, например азоизобутиронитрил и азокумол с разрывом двух связей С—N, а также эфиры *трет*-бутилпероксикарбоновых кислот, у которых одновременно разрушаются О—О- и С—С-связи.

Анализируя термический распад молекулы с одновременным разрывом двух связей в сравнении с молекулой, в которой распадается только одна, авторы [3] справедливо утверждают, что константы скорости таких реакций должны по-разному зависеть от вязкости среды, в которой проходит термолиз молекул (рис. 1). Однако оказалось, что этот качественный тест соблюдается не всегда [3], и вязкостного теста для доказательства согласованного (одновременного) распада молекул при их термолизе оказалось недостаточно. Поэтому возникла необходимость в дополнительных критериях, позволяющих различить молекулы, распадающиеся по одной или одновременно двум связям, которые были сформулированы Е. Т. Денисовым [4]. Совокупность вязкостного теста с кинетическими параметрами термолиза молекул с учетом его успешного использования в работе [5] можно считать необходимым, но не достаточным условием для доказательства согласованного распада молекул потому, что при этом не учитываются особенности структуры и реакционной способности образующихся радикалов.

На основании вышеизложенного можно предположить, что обсуждение кинетики термолиза хлорсульфированного полиэтилена, сопровождающегося гомолизом С—S- и S—Cl-связей [6], совместно с количественным анализом продуктов реакции (термолиза хлорсульфированного полиэтилена), полученных с участием свободных радикалов (R_n^\bullet и Cl^\bullet), позволит оценить роль этих радикалов в реакциях структурирования полимерных молекул.

Цель работы — исследование особенностей (и условий) возникновения свободных радикалов (R_n^\bullet ,

* Клетка растворителя — состояние системы, при котором молекула-генератор свободных радикалов, а также свободные радикалы, образующиеся в момент распада этой молекулы, окружены молекулами растворителя.

Cl^\bullet) при согласованной деградации сульфохлоридных групп в хлорсульфированном полиэтилене и оценка роли этих радикалов в реакциях структурирования макромолекул.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергались хлорсульфированный полиэтилен марки Tosoh CSM TS430 (TOSOH Corp.), содержащий 35 мас% хлора и 1 мас% серы (2 мас% SO_2), полиэтилен высокого давления 10803-020 (ПАО «Уфаоргсинтез») и этилен-пропиленовый каучук Vistalon 8800 (ExxonMobil) в качестве компонентов для создания термопластичных эластомеров.

Количественное определение содержания воды в хлорсульфированном полиэтилене проводили методом термогравиметрии с помощью анализатора Netzsch STA 449 F3 (Netzsch) при скорости нагрева $0.05 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ и массе образца $18.3 \cdot 10^{-3} \text{ г}$. В результате зафиксировано изменение массы образца на 0.25% в интервале температур $100\text{--}115^\circ\text{C}$, связанное с десорбцией воды. В интервале температур $125\text{--}165^\circ\text{C}$ зафиксировано снижение массы образца на 2%, что связано с выделением SO_2 , которое соответствует его теоретическому содержанию в исходном хлорсульфированном полиэтилене.

Исследование газообразных продуктов термолиза хлорсульфированного полиэтилена проводили с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2) при 170°C на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F3. В результате обнаружен сигнал SO_2 в диапазонах $1400\text{--}1300$ и $1120\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$.

Особенности образования и поведения свободных радикалов при согласованном распаде сульфохлоридных групп анализировали по количеству HCl и SO_2 , выделяющихся в результате термолиза хлорсульфированного полиэтилена (табл. 1). Определение HCl и SO_2 проводили в два этапа.

На первом этапе образцы хлорсульфированного полиэтилена помещали в ампулы из молибденового стекла, запаивали и термостатировали. Затем ампу-

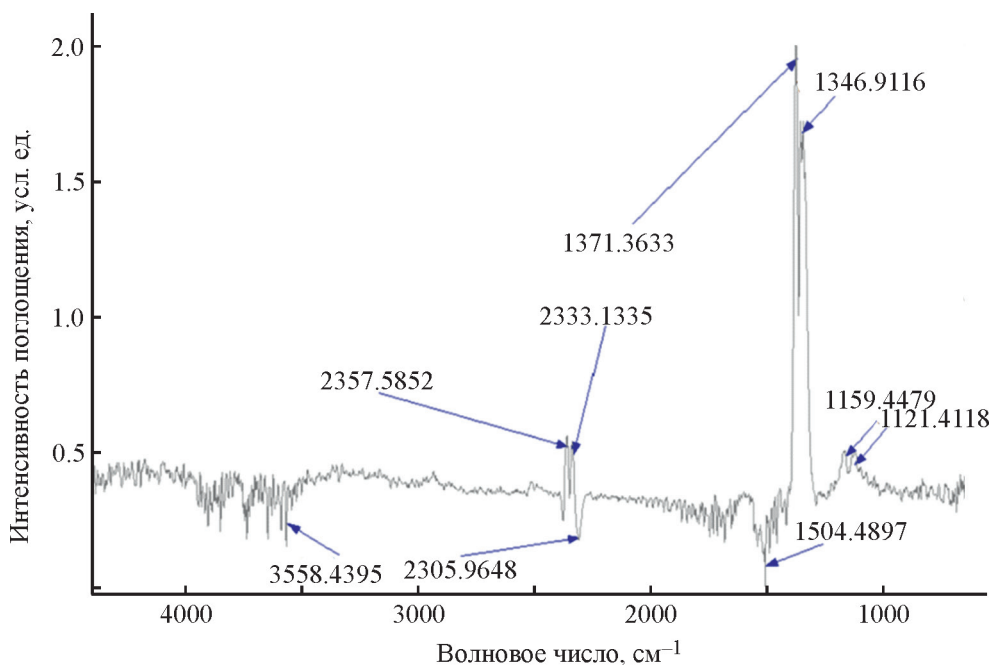


Рис. 2. ИК-спектры газообразных продуктов термолитза хлорсульфированного полиэтилена.

Таблица 1
Условия термолитза хлорсульфированного полиэтилена

Условия	Масса навески хлорсульфированного полиэтилена, г	Масса растворителя, г	Время термолитза, ч	Температура термолитза, °С	Теоретическая масса HCl, г	Теоретическая масса SO ₂ , г
В массе, в атмосфере воздуха	1.9993	Отсутствует	10	150	0.0228	0.0399
В растворе кумола	0.3750	25	3	180	0.0043	0.0075
В массе, под слоем воды	0.3754	25	4	150	0.0043	0.0075

лы охлаждали, герметично соединяли силиконовым шлангом с сосудом, содержащим 50 г воды, ломали отвод ампулы внутри силиконового шланга и интенсивно встряхивали всю систему для поглощения газообразных продуктов водой. Для термолитза хлорсульфированного полиэтилена под слоем воды поглотительная емкость была не нужна, газообразные продукты поглощались водой по мере их выделения. Полученные водные растворы газообразных продуктов количественно переносили в мерные колбы и разбавляли дистиллированной водой до 100 мл [дистиллированную воду получали с помощью аквадистиллятора АЭ-5 (ООО ПФ «Ливам»)]. Пределы растворимости газообразных продуктов в условиях эксперимента не достигаются (табл. 1), поскольку растворимость HCl и SO₂ в воде при 20°C состав-

ляет 698.9* и 92 г·кг⁻¹** соответственно, и поэтому выделяющиеся при термолитзе хлорсульфированного полиэтилена HCl и SO₂ могут полностью поглощаться водой.

На втором этапе проводили кондуктометрический анализ поглощенных HCl и SO₂ при их совместном присутствии в водном растворе.*** Растворы H₂SO₄ и HCl количественно переносили в емкость с из-

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 76 с.

** Young C.L. Solubility data series. Sulfur dioxide, chlorine, fluorine and chlorine oxides. Pergamon Press, Oxford, 1983. V. 12. P. 24–171.

*** ГОСТ Р ИСО 7935–2007. Определение массовой концентрации диоксида серы. Характеристики автоматических методов измерений в условиях применения.

мерительной ячейкой Tetracon 325 кондуктометра Cond 7310 (WTW inoLab). Кондуктометрическое титрование растворов кислот проводили раствором NaOH концентрацией $0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Раствор готовили непосредственно перед проведением анализа растворением навески NaOH (х.ч., АО «ЛенРеактив») в воде. Исходную концентрацию раствора NaOH определяли кондуктометрическим титрованием раствором HCl, приготовленным из фиксаля (0.1 Н, ООО «Реахимприбор»).

Изломы на кривой кондуктометрического титрования (рис. 3) смеси растворов кислот соответствуют нейтрализации анионов соответствующих кислот. Участок до первой точки эквивалентности *a* соответствует нейтрализации HCl вместе с H_2SO_3 , диссоциированной по первой ступени, а участок до второй точки эквивалентности *b* соответствует полной нейтрализации H_2SO_3 (рис. 3).

Образцы хлорсульфированного полиэтилена после термолита в массе (в атмосфере воздуха или под слоем воды) сушили до постоянной массы (табл. 2). Для качественной оценки растворимости образцов хлорсульфированного полиэтилена навески выдерживали в избытке толуола в течение 3 сут при комнатной температуре.

Термопластичные эластомеры на основе этилен-пропилен-диенового каучука и полиэтилена высокого давления получали в течение 10 мин в смеси-теле Naake PolyLab QC (ThermoFischer) при 150°C , а тройные, на основе хлорсульфированного полиэтилена, этилен-пропилен-диенового каучука и полити-

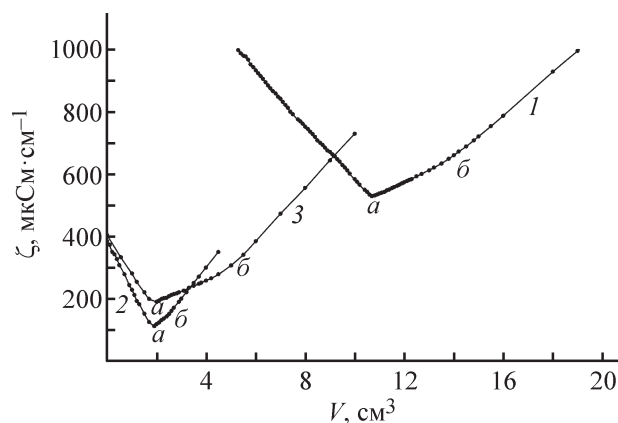


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования водных растворов H_2SO_3 и HCl, образовавшихся при поглощении газообразных SO_2 и HCl, выделившихся в процессе термолита хлорсульфированного полиэтилена. Термолит хлорсульфированного полиэтилена в массе: 1 — в атмосфере воздуха, 2 — под слоем воды, 3 — в растворе кумола; *a*, *b* — точки эквивалентности.

лена высокого давления — при 190°C при скорости вращения роторов 100 об^{-1} . Рецептуры и свойства термопластичных эластомеров приведены в табл. 3.

Обсуждение результатов

Хлорсульфированный полиэтилен характеризуется сложной микроструктурой, включающей три типа статистически распределенных звеньев (рис. 4): этилена, этилхлорида и этилсульфохлорида, содержание которых неодинаково [7].

Таблица 2
Результаты термолита хлорсульфированного полиэтилена

Продукты термолита	В массе, в атмосфере воздуха	В растворе кумола	В массе, под слоем воды
	давление, МПа		
	0.19	0.24	0.54
Количество хлорсульфированного полиэтилена после термолита, г	1.9587	—	0.3680
Количество газообразных продуктов, определенных кондуктометрическим методом, г:			
HCl	0.0115	0.0020	Следы
SO_2	0.0072	0.0015	0.0077
Сумма газообразных продуктов, определенная весовым методом, г	0.0406	—	0.0074
Растворимость в толуоле образца хлорсульфированного полиэтилена после термолита	Нерастворим	—	Растворим

Примечание. «—» — не определяли.

Таблица 3
Деформационно-прочностные свойства термопластичных эластомеров

Содержание компонентов, мас%	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Исходный полимер		
Полиэтилен высокого давления 10803-020	12.2	210
Полиэтилен высокого давления/этилен-пропилен-диеновый каучук		
70/30	7.2	140
50/50	5.7	140
30/70	3.6	150
Полиэтилен высокого давления/этилен-пропилен-диеновый каучук/хлорсульфированный полиэтилен		
50/20/30	6.8	170
35/35/30	5.4	150
20/50/30	3.6	160

При средней молекулярной массе полимера около 26 000 соотношение указанных звеньев составляет 408:204:17 соответственно. Такая структура обусловлена способом получения хлорсульфированного полиэтилена методом сульфохлорирования полиэтилена. Процесс сульфохлорирования углеводородов сопровождается их хлорированием, поэтому сульфохлоридного хлора содержится в хлорсульфированном полиэтилене около 1%, как и серы, а алкилхлоридного (C—Cl) — около 34%. Сульфохлоридные атомы хлора принципиально отличаются по реакционной способности и энергии диссоциации связей: C—Cl (351 кДж·моль⁻¹), S—Cl (286 кДж·моль⁻¹). Этилхлоридных звеньев в 10 раз больше, чем этилсульфохлоридных, однако реакционная способность и свойства хлорсульфированного полиэтилена определяются этилсульфохлоридными звеньями.

Анализируя продукты термолиты хлорсульфированного полиэтилена [реакции (I) и (II)] с учетом изменения валентности атома серы и близости энергий разрывающихся связей C—S и S—Cl (280 и 286 кДж·моль⁻¹ соответственно), мы предположили, что хлорангидриды сульфокислот при термическом воздействии распадаются одновременно по

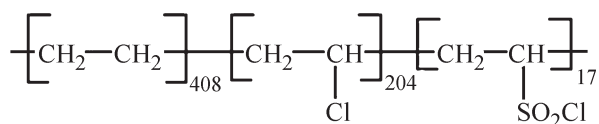
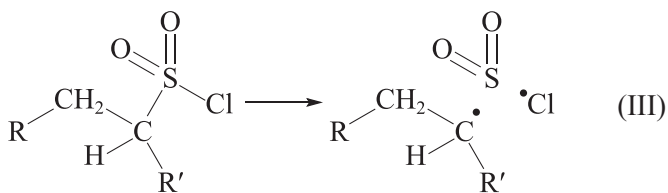


Рис. 4. Количественное представление микроструктуры хлорсульфированного полиэтилена [7].

двум связям с образованием свободных радикалов [(реакция (III))]:



Для подтверждения этой гипотезы были изучены кинетические закономерности сульфохлоридной деградации хлорсульфированного полиэтилена [6] в интервале температур 130–170°C (табл. 4).

В результате установлено, что реакция (III) подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, а температурная зависимость константы скорости распада сульфохлоридных групп в хлорсульфированном полиэтилене описывается уравнением Аррениуса:

$$k = 2.46 \cdot 10^6 e^{-\frac{83 \cdot 10^3}{RT}}$$

В большинстве случаев распад молекулы по одной связи с образованием двух свободных радикалов характеризуется энергией активации, близкой по величине к энергии диссоциации этой связи, величиной предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса 10¹³–10¹⁶ с⁻¹ и положительным изменением энтропии активации (40–80 Дж·моль⁻¹·К⁻¹) [4]. Одновременный распад двух связей (C—S и S—Cl) в сульфохлоридных группах хлорсульфированного полиэтилена сопровождается более чем трехкратным понижением энергии активации (83 кДж·моль⁻¹) по

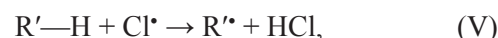
Таблица 4

Усредненные кинетические параметры десульфирования хлорсульфированного полиэтилена [6]

Температура, К	Константа скорости термораспада $k \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	Энергия диссоциации связи $E_{\text{дис}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		Энергия активации термораспада $E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Предэкспоненциальный множитель $A, \text{с}^{-1}$	Изменение энтропии активации $\Delta S, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
		C—S	S—Cl			
403	0.43 ± 0.05					
413	0.80 ± 0.03					
423	1.77 ± 0.13	280	286	83	$2.46 \cdot 10^6$	-134
433	2.31 ± 0.28					
443	4.24 ± 0.50					

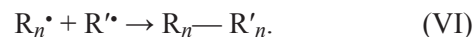
сравнению с энергией диссоциации разрывающихся связей, уменьшением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса ($2.46 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$) на семь порядков, и отрицательным изменением энтропии активации, составляющим $-134.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (табл. 4). Такое заметное различие в кинетических параметрах термолитиза хлорсульфированного полиэтилена в совокупности с балансом (табл. 2) реакции (III) является убедительным доказательством одновременного разрыва C—S- и S—Cl-связей. Снижение энергии активации можно объяснить компенсацией энергии за счет выделения молекулы SO_2 , энтальпия образования которой равна $-297 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,* а также за счет частичной рекомбинации атома хлора (Cl^\bullet) с макрорадикалом (R_n^\bullet).

Однако для понимания и оценки превращения макрорадикала R_n^\bullet и атома хлора (Cl^\bullet), появление которых по реакции (III) не вызывает сомнений, необходима количественная оценка содержания SO_2 и HCl в газообразных продуктах термолитиза хлорсульфированного полиэтилена. Термораспад сульфохлоридов в соответствии с реакцией (III) должен сопровождаться выделением SO_2 одновременно с HCl только в том случае, если атом хлора Cl^\bullet не рекомбинирует с алкильным радикалом R_n^\bullet [реакция (IV)], образованным в результате термораспада сульфохлоридной группы [реакция (III)], а отрывает от него или от соседней молекулы атом водорода с образованием макрорадикала R'^\bullet [реакция (V)]. По количеству получающегося HCl можно оценить возможность отрыва атома водорода от углеводородного субстрата атомом хлора Cl^\bullet и понять особенности термической деградации хлорсульфированного полиэтилена:



где R_n^\bullet — макрорадикал, образовавшийся в результате термораспада сульфохлоридной группы; R'^\bullet — макрорадикал, образовавшийся в результате отрыва водорода атомом хлора.

По количеству получающегося HCl можно оценить возможность отрыва атома водорода от углеводородного субстрата атомом хлора Cl^\bullet и понять особенности термической деградации хлорсульфированного полиэтилена. HCl выделяется в количестве не более половины от теоретического значения (табл. 2). Это является следствием того, что Cl^\bullet не только рекомбинирует с R_n^\bullet [реакция (VI)], но и отрывает от макрорадикала или от растворителя атом водорода по реакции (V).



В условиях нашего эксперимента ($150\text{--}180^\circ\text{C}$, табл. 2) HCl получается только по реакции (V), поскольку дегидрохлорирование с участием C—Cl-связи начинается только при 250°C [8]. В результате отрыва водорода от углеводородного субстрата образуется макрорадикал R'^\bullet , способный рекомбинировать с R_n^\bullet с образованием между ними C—C-связи по реакции (VI), что подтверждается нерастворимостью образца хлорсульфированного полиэтилена в толуоле после его термолитиза в массе (табл. 2).

Рекомбинации атомов хлорангидридного хлора в условиях нашего эксперимента, как и в исследованиях авторов [1, 2], не обнаружено. Гипотетически молекулярный хлор может образоваться только по реакции $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$, однако с учетом содержания хлорангидридного хлора в хлорсульфированном полиэтилене (около 1 мас%) эта рекомбинация стано-

* Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. СПб: «Иван Федоров», 2003. 240 с.

вится практически невозможной, что и подтверждается экспериментом.

При термоллизе хлорсульфированного полиэтилена под слоем воды количество SO_2 , определенное кондуктометрическим титрованием (0.0077 г), практически совпадает с теоретическим значением (0.0075 г, табл. 1), что также соответствует потере массы образца в результате термоллиза (0.0074 г, табл. 2). Отсутствие заметного количества HCl в воде и полная растворимость образца хлорсульфированного полиэтилена в толуоле после термоллиза являются доказательствами рекомбинации атома хлора (Cl^*) с углерод-центрированным макрорадикалом (R_n^*), а диспропорционирования данных свободных радикалов в этих условиях не наблюдается. По-видимому, этому способствует повышенное давление (0.54 МПа, табл. 2) за счет нагревания образца в процессе термостатирования. Практическое отсутствие HCl в воде свидетельствует также о том, что дегидрохлорирование из углеводородного фрагмента хлорсульфированного полиэтилена не проходит. Пониженное по сравнению с теоретическим количество SO_2 (0.0015 г, табл. 2), определенное при термоллизе раствора хлорсульфированного полиэтилена в кумоле, вероятно, связано с растворимостью SO_2 , которая, например, в толуоле ($246 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ толуола*) почти в 3 раза выше, чем в воде ($92 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ воды*).

Таким образом, превращения свободных радикалов, образующихся в результате согласованного распада, обусловленные их взаимодействиями между собой или с другими субстратами, проходят исключительно под диффузионным контролем и зависят от вязкости среды, поэтому управлять такими реакциями можно за счет изменения вязкости.

В высоковязкой среде рекомбинация между Cl^* и R_n^* замедляется, и у свободных радикалов появляется возможность реагировать с другими субстратами, например с полиэтиленом высокого давления, с образованием соответствующего макрорадикала и последующей его рекомбинацией с R_n^* . Это предположение подтвердилось при создании термопластичного эластомера с полиэтиленом высокого давления [9]. Повышению вероятности сшивания также способствовали сдвиговые деформации, которые неизбежны в условиях смешения хлорсульфированного полиэтилена с полиэтиленом высокого давления. Именно поэтому композит на основе полиэтилена высокого давления и хлорсульфированного полиэтилена по

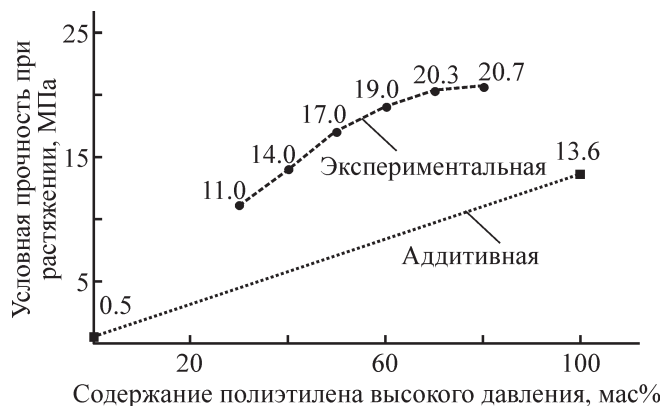


Рис. 5. Зависимость условной прочности термопластичного эластомера на основе полиэтилена высокого давления и хлорсульфированного полиэтилена от содержания полиэтилена высокого давления [9].

прочности при растяжении, превышающей 20 МПа, превосходит исходный полиэтилен высокого давления (рис. 5), и его можно считать сверхпрочным. Эффективность хлорсульфированного полиэтилена в качестве генератора свободных радикалов подтвердилась также при получении тройного термопластичного эластомера на основе полиэтилена высокого давления, этилен-пропилен-диенового каучука и хлорсульфированного полиэтилена (рис. 6).

При введении 30 мас% хлорсульфированного полиэтилена в двойные композиции на основе полиэтилена высокого давления и этилен-пропилен-диенового каучука с соотношением компонентов 70/30, 50/50

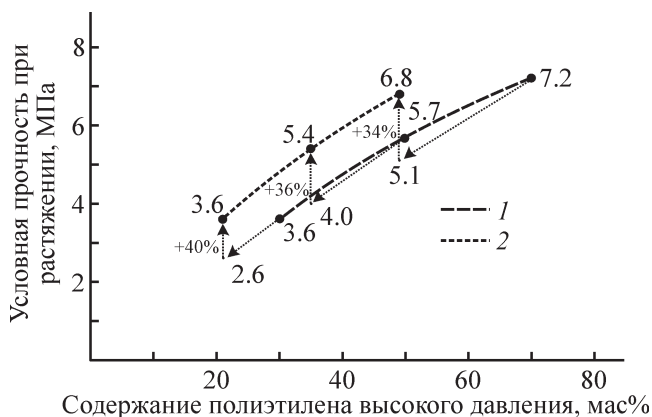


Рис. 6. Зависимость условной прочности при растяжении термопластичных эластомеров на основе полиэтилена высокого давления и этилен-пропилен-диенового каучука (1), а также полиэтилена высокого давления, этилен-пропилен-диенового каучука и хлорсульфированного полиэтилена от содержания полиэтилена высокого давления (2).

* Young C. L. Solubility data series. Sulfur dioxide, chlorine, fluorine and chlorine oxides. Pergamon Press, Oxford, 1983. V. 12. P. 24–171.

и 30/70 мас% относительное содержание полиэтилена высокого давления и этилен-пропилен-диенового каучука в тройных композициях уменьшается до 49/21, 35/35 и 21/49 мас% соответственно. Прочность хлорсульфированного полиэтилена составляет около 0.5 МПа (рис. 5). После введения хлорсульфированного полиэтилена в двойные композиты величины условной прочности при растяжении, рассчитанные по аддитивным вкладам, должны снизиться в тройных композитах до 5.1, 4.0 и 2.6 МПа (рис. 6) соответственно. Однако реальные значения условной прочности этих композитов в 1.3–1.4 раза выше (рис. 6), что достигается за счет структурирующего эффекта Cl^* и R_n^* [реакции (V) и (VI)], образующихся при термолизе сульфохлоридных групп хлорсульфированного полиэтилена по реакции (III).

Таким образом, установлено, что термоиндуцированное воздействие на хлорсульфированный полиэтилен (130°C) приводит к одновременному разрыву связей $C-S$ и $S-Cl$ в сульфохлоридных группах с генерированием углерод-центрированного макро-радикала (R_n^*) и атома хлора (Cl^*). Атом хлора (Cl^*) отрывает атом водорода от соседних макромолекул, а R_n^* рекомбинирует с другими углерод-центрированными макро-радикалами, обуславливая структурирование (сшивание) макромолекул. Однако неожиданным представляется столь высокая чувствительность сульфохлоридных групп к давлению, которая, в соответствии с [4], связана с уменьшением объема активированного комплекса по сравнению с исходной молекулой, что может быть также связано с особенностями пространственного расположения атомов в сульфохлоридной группе.

Выводы

Результаты исследования показывают, что хлорсульфированный полиэтилен при термическом воздействии на него выше 125°C является генератором свободных радикалов (углерод-центрированного макро-радикала R_n^* и атома хлора Cl^*) за счет термораспада сульфохлоридных групп одновременно по связям $C-S$ и $S-Cl$, что для сульфохлоридных групп обнаружено и доказано впервые. Способность генерировать свободные радикалы позволяет использовать хлорсульфированный полиэтилен не только в качестве эластомерной основы полимерных композиционных материалов, но также в роли высокомолекулярного сшивающего агента, улучшая физико-механические характеристики термопластичных эластомеров.

Благодарности

Выражаем благодарность академику РАН И. А. Но-вакову за поддержку направления исследований.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90286.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Селезнев А. А., к.х.н., материаловед АО «Инжини-ринговый центр «Кронштадт»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6289-4917>

Навроцкий А. В., д.х.н., ректор, зав. кафедрой, Волгоградский государственный технический уни-верситет

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9500-3607>

Сафронов С. А., к.т.н., гл. технолог ООО «Интов-Эласт»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1284-2590>

Навроцкий В. А., д.х.н., проф., Волгоградский го-сударственный технический университет

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4252-780X>

Список литературы

- [1] Ho Hui T., Iino M., Matsuda M. Sulfonyl radicals. 7. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of a-phenylalkanesulfonyl chlorides proceeding via ionic intermediates // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 3626–3630. <https://doi.org/10.1021/jo01306a017>
- [2] Geiseler G., Herrmann P. Kinetik und mechanismus des thermischen zerfalls der alkansulfohalogenide, 5. Mitt.: Der thermische zerfall des athansulfochlorids bei hohen temperaturen // *Monatsh. Chem.* 1970. V. 101. P. 736–752. <https://doi.org/10.1007/BF00909893>
- [3] Pryor W. A., Smith K. The viscosity dependence of bond homolysis. A qualitative and semiquantitative test for cage return // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. N 18. P. 5403–5412. <https://doi.org/10.1021/ja00721a019>
- [4] Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1988. 156 с.
- [5] Куц О. В., Онейда И. А., Туровский Н. А., Навроцкий В. А. О механизме термолиза ацилоксиалкильных пероксидов // *ЖФХ.* 2005. Т. 79. № 8. С. 1406–

- 1410 [Kushch O. V., Opeida I. A., Turovskii N. A., Navrotskii V. A. The mechanism of thermolysis of acyloxydialkyl peroxides // Russ. J. Phys. Chem. A. 2005. V. 79. N 8. P. 1238–1242].
- [6] Навроцкий А. В., Степанов Г. В., Сафронов С. А., Гайдадин А. Н., Селезнев А. А., Навроцкий В. А., Новаков И. А. Гомолитическое разложение хлорангидридов сульфокислот // ДАН. 2018. Т. 480. № 3. С. 297–299 [Navrotskii A. V., Stepanov G. V., Safronov S. A., Gaidadin A. N., Seleznev A. A., Navrotskii V. A., Novakov I. A. Homolytic decomposition of sulfonyl chlorides // Dokl. Chem. 2018. V. 480. P. 93–95. <https://doi.org/10.1134/S0012500818050063>].
- [7] Nersasian A. The structure of chlorosulfonated polyethylene // J. Appl. Polym. Sci. 1960. V. 4. N 10. P. 74–80. <https://doi.org/10.1002/app.1960.070041011>
- [8] Rijal B., Klipfel F., Dez I., Colin J., Bazin P., Arethuse F., Tellier E., Le Pluart L. Effect of metal oxides on the thermal degradation of polychloroprene and chlorosulfonated polyethylene // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 159. P. 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.015>
- [9] Сафронов С. А., Гайдадин А. Н., Куратова А. В., Навроцкий В. А. Динамические термоэластопласты на основе хлорсульфированного полиэтилена // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 12. С. 2056–2067 [Safronov S. A., Gaidadin A. N., Kuratova A. V., Navrotskii V. A., Kutsov D. A. Dynamic thermoplastic elastomer based on chlorosulfonated polyethylene // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 1939–1949. <https://doi.org/10.1134/S1070427212120245>].