

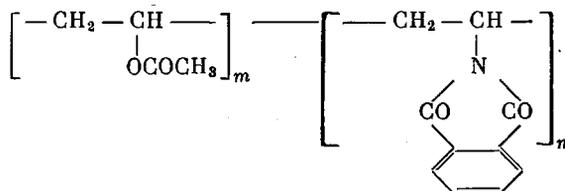
СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА
И ВИНИЛФТАЛИМИДА

*А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая,
Н. А. Воронова*

Как было указано нами ранее [1], сополимеры винилацетата и винилфталимида можно получить сополимеризацией смеси соответствующих мономеров в блоке и в растворителях в присутствии инициатора перекиси бензоила. После выделения и сушки все сополимеры имеют вид белых, легко электризующихся порошков.

Сополимеры, полученные в блоке и в растворителе при одновременной загрузке компонентов, имеют практически одинаковые свойства, но сополимеры, приготовленные методом компенсационной сополимеризации, по свойствам несколько отличны от них. Для всех сополимеров были определены растворимость в разных органических растворителях, молекулярный вес, температура стеклования, теплостойкость по Вика и температура размягчения, удельная ударная вязкость, предел прочности при статическом изгибе, водопоглощение и другие показатели.

Строение сополимеров винилацетата и винилфталимида может быть представлено общей формулой:



Вследствие большей активности винилфталимида в реакции сополимеризации по сравнению с винилацетатом сополимеры, получаемые при одновременной загрузке мономеров, содержат значительное количество связей винилфталимид — винилфталимид даже при избытке винилацетата в исходной реакционной смеси. Ясно, что постоянной дозировкой более активного мономера винилфталимида можно получить сополимер с меньшим содержанием связей винилфталимид — винилфталимид вследствие того, что в исходной реакционной смеси всегда сохраняется больший избыток винилацетата, чем при одновременной загрузке мономеров.

Растворимость. Растворимость мономеров, полимеров и сополимеров винилацетата и винилфталимида различного состава определяли по известной методике [2]. Полученные данные представлены в табл. 1.

Поливинилацетат растворяется в большинстве известных растворителей: в кетонах, ароматических углеводородах, сложных эфирах и простых эфирах этиленгликоля. Нерастворителями этого полимера являются вода, простые эфиры, минеральные и растительные масла, нефтяные углеводороды, высшие спирты, гликоль и глицерин.

Поливинилфталимид обладает ограниченной растворимостью. Он растворяется в диметилформамиде, фенолах и метиленхлориде. Дихлорэтан и хлороформ вызывают набухание полимера, что свидетельствует об его недостаточном смешении с растворителем. Двухфазная система, состоящая из раствора поливинилфталимида в растворителе и растворителя в поливинилфталимиде, имеющая равновесный характер, может быть превращена в однофазную систему — раствор полимера в растворителе — при добавлении метилового спирта в количестве 5—10% от веса растворителя.

Таблица 1

Растворимость мономеров, полимеров и сополимеров винилацетата (M_1) и винилфталимида (M_2)

Растворители	Название продуктов							
	винил-ацетат	винил-фтал-имид	поливи-нилаце-тат	поливи-нилфтал-имид	Сополимеры состава $M_1:M_2$			
					85:14	78:23	70:30	56:44
Бензол	р	р	р	нр	н	н	н	н
Ледяная уксусная кислота	р	р	р	нр	р	р	н	нр
Пиридин	р	р	р	нр	р	р	нр	р
Метиловый спирт	р	р	р	нр	н	н	нр	нр
Этиловый спирт	р	р	р	нр	н	н	н	н
Бутиловый спирт	р	р	р	нр	н	нр	нр	нр
Ацетон	р	р	р	нр	р	р	н	нр
Диоксан	р	р	р	нр	р	р	р	нр
Дихлорэтан	р	р	р	н	р	р	р	р
Хлороформ	р	р	р	н	р	р	р	р
Метиленхлорид	р	р	р	р	р	р	р	р
Петролейный эфир	р	р	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Этаноламин	р	р	р	нр	нр	нр	нр	нр
Диметилформамид	р	р	р	р	р	р	р	р
Фенол	р	р	р	р	р	р	р	р

Примечание: р — растворяется; н — набухает; нр — не растворяется

Сополимеры винилацетата и винилфталимида любого состава растворяются в тех же растворителях, что и поливинилфталимид. С увеличением содержания винилфталимида в сополимерах наблюдается ухудшение их растворения в тех растворителях, в которых растворяется поливинилацетат. Во многих растворителях наблюдается лишь набухание сополимеров (см. табл. 1). Вероятно, в таких случаях плотность когезионной энергии растворителя близка к плотности когезионной энергии сополимера, но не превышает последнюю. Растворитель способен разрушать межмолекулярные связи лишь частично. Степень набухания сополимеров заметно уменьшается с увеличением содержания в них винилфталимида. При набухании происходит вымывание из сополимеров низкомолекулярной фракции и части продукта, содержащего пониженное количество винилфталимида по сравнению с его средним значением в сополимере, и переход их в растворитель.

Вязкость растворов и молекулярный вес. Вязкость растворов зависит от состава сополимера и природы растворителя. С увеличением содержания винилфталимида в сополимерах характеристическая вязкость уменьшается. В лучших растворителях она выше, чем в плохих. По значениям характеристической вязкости сополимеров можно судить об относительной величине молекулярного веса. В табл. 2 представлены значения характеристической вязкости и молекулярного веса сополимеров разного состава.

Молекулярный вес сополимеров не может быть точно определен из-за отсутствия значений констант K и α в формуле, связывающей характери-

стическую вязкость с молекулярным весом

$$[\eta] = K\bar{M}^\alpha,$$

где K — коэффициент, постоянный для раствора данного полимергомологического ряда в данном растворителе; α — величина, характеризующая форму макромолекул в растворе и связанная с гибкостью цепей.

С известным приближением молекулярный вес может быть вычислен для сополимеров, содержащих небольшое количество винилфталимида, по формуле, пригодной для нахождения молекулярного веса поливинилацетата. Нами была применена формула Ховарда [3]

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{-0,7},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, найденная по приведенной вязкости растворов полимера в ацетоне при 25°; \bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес.

Таблица 2

Вязкость растворов и молекулярный вес сополимеров разного состава

Содержание винилфталимида в сополимере, мол. %	Растворитель	Температура, °С	Характеристическая вязкость $[\eta]$	Молекулярный вес
14,0	Ацетон	25	0,67	148 100
20,0	Метиленхлорид	20	1,98	—
23,0	Ацетон	25	0,66	146 200
56,0	Метиленхлорид	20	1,71	—
70,0	То же	20	1,39	—
98,0	» »	20	1,04	—

Температура размягчения и теплостойкость. Температуру размягчения определяли на металлической плитке, и она представляла ту температуру, при которой наблюдалось прилипание порошка сополимера к поверхности металла. Полученные значения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температура размягчения, температура стеклования и теплостойкость сополимеров винилацетата и винилфталимида

Содержание винилфталимида в сополимере, мол. %	Температура размягчения, °С	Теплостойкость по Вика, °С	Температура стеклования, °С	Содержание винилфталимида в сополимере, мол. %	Температура размягчения, °С	Теплостойкость по Вика, °С	Температура стеклования, °С
0	60	37	28	56*	163	108	62
14	73	62	42	70	203	161	81
20*	75	66	41	98	210	182	135
23	83	78	56				

* Продукты получены при компенсационной сополимеризации.

Данные табл. 3 показывают, что температура размягчения, теплостойкость по Вика и температура стеклования сополимеров возрастают с повышением в них содержания винилфталимида. Поливинилфталимид является теплостойким полимером, размягчающимся при 230—250° в зависимости от молекулярного веса [4]. Поливинилацетат характеризуется низкой температурой размягчения (60°) и невысокой температурой стеклования (28°). Сополимеры винилацетата и винилфталимида в зависимости от состава могут иметь различную теплостойкость. Уже введением небольшого количества винилфталимида в цепочку поливинилацетата удается значительно повысить его температуру стеклования и теплостойкость и, таким образом, улучшить его тепловые характеристики.

Как известно, поливинилацетат из-за недостаточной теплостойкости и хладотекучести не нашел применения для изготовления изделий. Попытки получить теплостойкие сополимеры винилацетата наталкиваются на большие трудности вследствие малой активности винилацетата в реакциях сополимеризации, значительного снижения скорости процесса и уменьшения молекулярного веса сополимеров. Винилфталимид является мономером, с которым винилацетат легко вступает в реакцию сополимеризации.

Для сополимеров, полученных компенсационным методом, все тепловые характеристики имеют более низкие значения, чем для сополимеров, приготовленных при одновременной загрузке компонентов. Этого можно было ожидать для сополимеров винилацетата и винилфталимида. Более активный винилфталимид, образующий при гомополимеризации теплостойкий полимер, при постепенной дозировке более равномерно распределен в цепи сополимера и вследствие этого не может являться причиной значительного увеличения сил межмолекулярного взаимодействия. Сополимеры, приготовленные сополимеризацией мономеров при их одновременной загрузке, обладают значительной полидисперсностью по составу. Макромолекулы с большим содержанием винилфталимида определяют при нагревании верхний предел температуры размягчения, а макромолекулы, имеющие меньшее количество винилфталимида, определяют начало температуры размягчения.

Твердость и водопоглощение. С увеличением количества винилфталимида в сополимерах происходит улучшение их водостойкости и повышение твердости. Указанные характеристики даны в табл. 4.

Таблица 4

Физико-механические свойства сополимеров винилацетата и винилфталимида

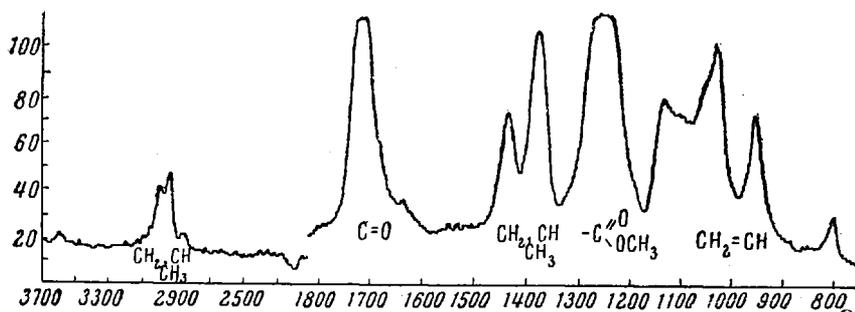
Свойства	Поливинилацетат	Содержание винилфталимида в сополимере, мол. %			
		23	56*	70	98
Удельный вес, $г/см^3$	1,190	1,220	1,230	1,235	1,245
Водопоглощение за 24 часа, %	1,60	0,7	0,42	0,40	0,39
Твердость по Виккерсу, $кг/мм^2$	16—18	15—19	15—18	16—19	18—20
Предел прочности при изгибе, $кг/см^2$	530	270	160	230	515
Удельная ударная вязкость по Динстату, $кгсм/см^2$	2,6	1,5	1,1	1,2	3,5
Горючесть	Медленно горит	Медленно горит	Медленно горит	Медленно горит	Медленно горит
Стойкость к действию бензина и смазочных масел	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная

* Продукты получены при компенсационной сополимеризации.

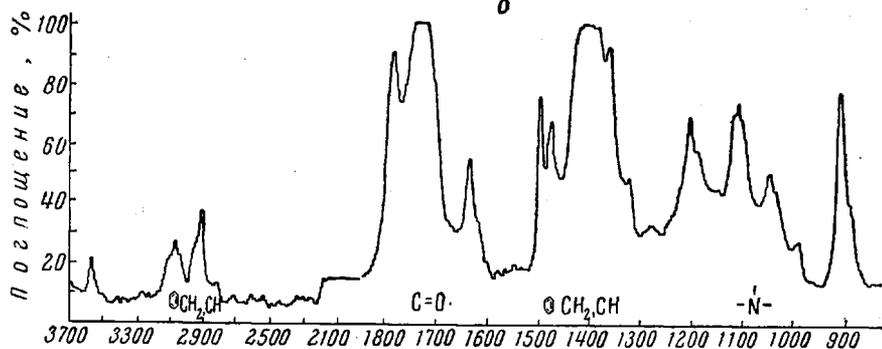
Механические свойства по Динстату. Поливинилфталимид является хрупким пластиком, поэтому введение его в значительном количестве в цепочку поливинилацетата приводит к снижению прочности при ударной нагрузке. Данные табл. 4 показывают, что поливинилацетат имеет удельную ударную вязкость $2,6 кгсм/см^2$, а сополимеры винилацетата и винилфталимида при содержании 70 мол. % винилфталимида имеют удельную ударную вязкость $1,2 кгсм/см^2$ соответственно. Предел прочности при изгибе также снижается с введением винилфталимида в сополимер.

Инфракрасные спектры полимеров и сополимеров*. Для областей от 4000 до 800 см^{-1} был использован двухлучевой спектрометр ИКС-14 с призмами LiF и NaCl. На рисунках а,

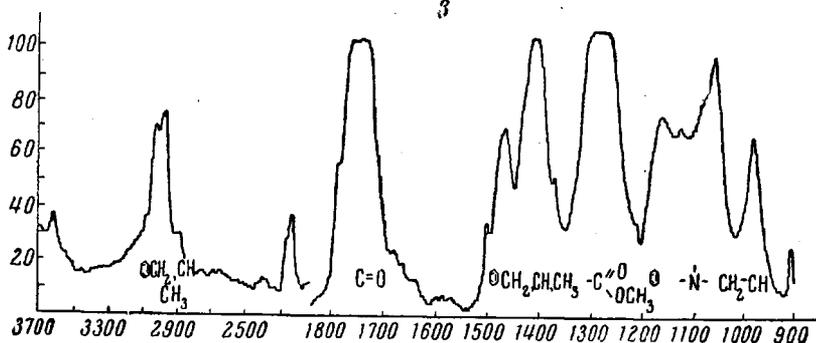
а



б



в



ИК-спектр: а — поливинилацетата, $d = 0,025$ мм; б — поливинилфталимида, $d = 0,025$ мм; в — сополимера винилацетата и винилфталимида, содержащего 14 мол.% винилфталимида, $d = 0,012$ мм

б и в представлены спектры поливинилацетата, поливинилфталимида и сополимера, содержащего 14 мол.% винилфталимида. Для работы применяли пленки поливинилацетата и сополимера, приготовленные отливкой из 10%-ного раствора в ацетоне. Спектр поливинилфталимида был снят по порошкообразным образцам во фторированном масле марки Ж-13. ИК-спектр поливинилацетата соответствует опубликованному в литературе [5].

* Эта часть работы выполнена В. И. Ершовой.

Экспериментальная часть

Сополимеры винилацетата и винилфталимида были получены по методике, описанной в литературе [1]. Вязкость растворов определяли в вискозиметре Оствальда со временем истечения чистого растворителя не менее 50 сек. Из относительной вязкости 0,1%-ных растворов рассчитывали характеристическую вязкость по формуле [3]:

$$[\eta] = \frac{3}{c} (\eta_{\text{отн}}^{1/3} - 1).$$

Теплостойкость находили по Вика, а температуру стеклования определяли на приборе Марей [7]. Образцы полимеров готовили в виде таблеток диаметром 10 и 15 мм прессованием порошков при температурах, на 10–20° превышающих температуру размягчения, при давлении 250–300 кг/см² и выдержке в прессформе 2 мин. на 1 мм толщины таблетки. Твердость по Виккерсу измеряли на твердомере типа ТП. Предел прочности при изгибе и удельная ударная вязкость были получены на приборе Динстата.

Выводы

1. Изучены некоторые физико-механические и термические свойства сополимеров винилацетата и винилфталимида. Показано, что увеличение содержания винилфталимида в сополимере приводит к повышению водостойкости, температуры размягчения, теплостойкости по Вика, температуры стеклования и некоторому снижению удельной ударной вязкости.

2. Сравнение свойств сополимеров, полученных при одновременной загрузке мономеров и компенсационным методом, показало, что различия заключаются в основном в тепловых характеристиках. Минимум механических свойств наблюдается приблизительно при содержании винилфталимида в сополимере, равном 50–60 мол. %.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
22 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Н. А. Воронова, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., 4, 1053, 1962.
2. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 226.
3. A. Beresniewicz, J. Polymer Sci., 39, 63, 1959.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, М. Э. Розенберг, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 968.
5. H. C. Veatchell, P. Fotis, J. Nucks, J. Polymer Sci., 7, 353, 1950.
6. R. Billmeyer, J. Polymer Sci., 4, 83, 1949.
7. А. Я. Марей, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, 1952, стр. 274.

PROPERTIES OF VINYL ACETATE-VINYLPHTHALIMIDE COPOLYMERS

A. F. Nikolaev, S. N. Ushakov, L. P. Vishnevetskaya, N. A. Voronova

Summary

Some physicomachanical and thermal properties of vinyl acetate-vinylphthalimide copolymers have been investigated. The increase in phthalimide content of the polymer has been shown to enhance the water absorption, raise the softening temperature, the Vicat heat resistance and the glass temperature and to lower the specific shock viscosity. A comparison of the properties of copolymers prepared by the simultaneous charging of the monomers and by the compensation method has shown that the difference is largely manifested in the thermal characteristics. A minimum in the mechanical properties is observed at about 50–60% vinylphthalimide content in the copolymer.