

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ**

*A. M. Смирнова, П. И. Зубов, Т. В. Райкова,
Г. А. Китаева, З. Е. Шешенина*

В предыдущей работе [1] было обнаружено, что при полимеризации акрилонитрила (АН) в растворах хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) можно получать полимеры, состав которых, а именно содержание полиакрилонитрила (ПАН), зависит только от концентрации АН и не зависит от концентрации смолы.

Можно полагать, что при одинаковом химическом составе свойства конечного продукта полимеризации не будут одинаковыми, если они получены из растворов ХПВХ разной концентрации. Для проверки такого предположения в настоящей работе исследовали структуру тонких пленок, прозрачность и коррозионно-защитные свойства двух систем одинакового химического состава, полученных в растворах ХПВХ разной концентрации: система I, полученная из 10%-ного раствора смолы, и система II из 20%-ного раствора.

В работе использовали ХПВХ марки Т с содержанием хлора 62—66 %, влаги 0,1 %, мол. вес 40 000—60 000. Растворителем служила смесь ацетона, толуола и бутилацетата, в соотношении 35 : 30 : 35 % соответственно. АН имел уд. вес 0,811 (20°), т. кип. 78,5°.

Прозрачность пленок (толщина 80—100 мк) определяли, как и в работе [2], при помощи спектрофотометра СФ-4. Пленки готовили испарением растворителя (ацетон, толуол, бутилацетат). Защитные свойства покрытий изучали методом регистрации изменения сопротивления [3] тонкого слоя металла (10^{-3} см Mg) под пленкой толщиной 100 мк в различных средах: в дистилированной воде, в насыщенных растворах HCl и в 26%-ном растворе HCl. Формирование пленок проводили на стекле с заранее нанесенным слоем металла. Структуру пленок исследовали под электронным микроскопом ЭМ-6. Препарирование тонких пленок проводили из 0,015%-ных растворов в диметилформамиде при 20°.

При исследовании прозрачности пленок методом пропускания света была установлена значительная разница между материалом систем I и II. На рис. 1 приведены результаты исследования пропускания света в зависимости от концентрации ПАН. По мере увеличения содержания привитого сополимера пропускание света в пленках снижается в обеих системах, но не в одинаковой степени. Так, в системе I зависимость пропускания света от содержания ПАН имеет линейный характер и уменьшается очень незначительно. Даже при содержании ПАН в количестве 30 % прозрачность пленок снижается по сравнению с исходной смолой всего на 10 %. В системе II пропускание света значительно более резко уменьшается с увеличением содержания ПАН и при концентрации ПАН 30 % прозрачность в 8 раз меньше, чем в системе I. Как известно, прозрачность материала в основном связана с совместимостью компонентов, т. е. с равномерным распределением их между собой*. Совместимость полимеров в значительной степени зависит от их структуры. По-видимому, структура привитого сополимера системы I более благоприятна для совмещения с ХПВХ.

Результаты исследования коррозионно-защитных свойств пленок двух систем представлены на рис. 2 в виде кривых изменения во времени тол-

* Следует отметить, что механическая смесь двух гомополимеров ХПВХ и ПАН, взятая в тех же соотношениях, что и в привитых сополимерах, не образует прозрачных пленок.

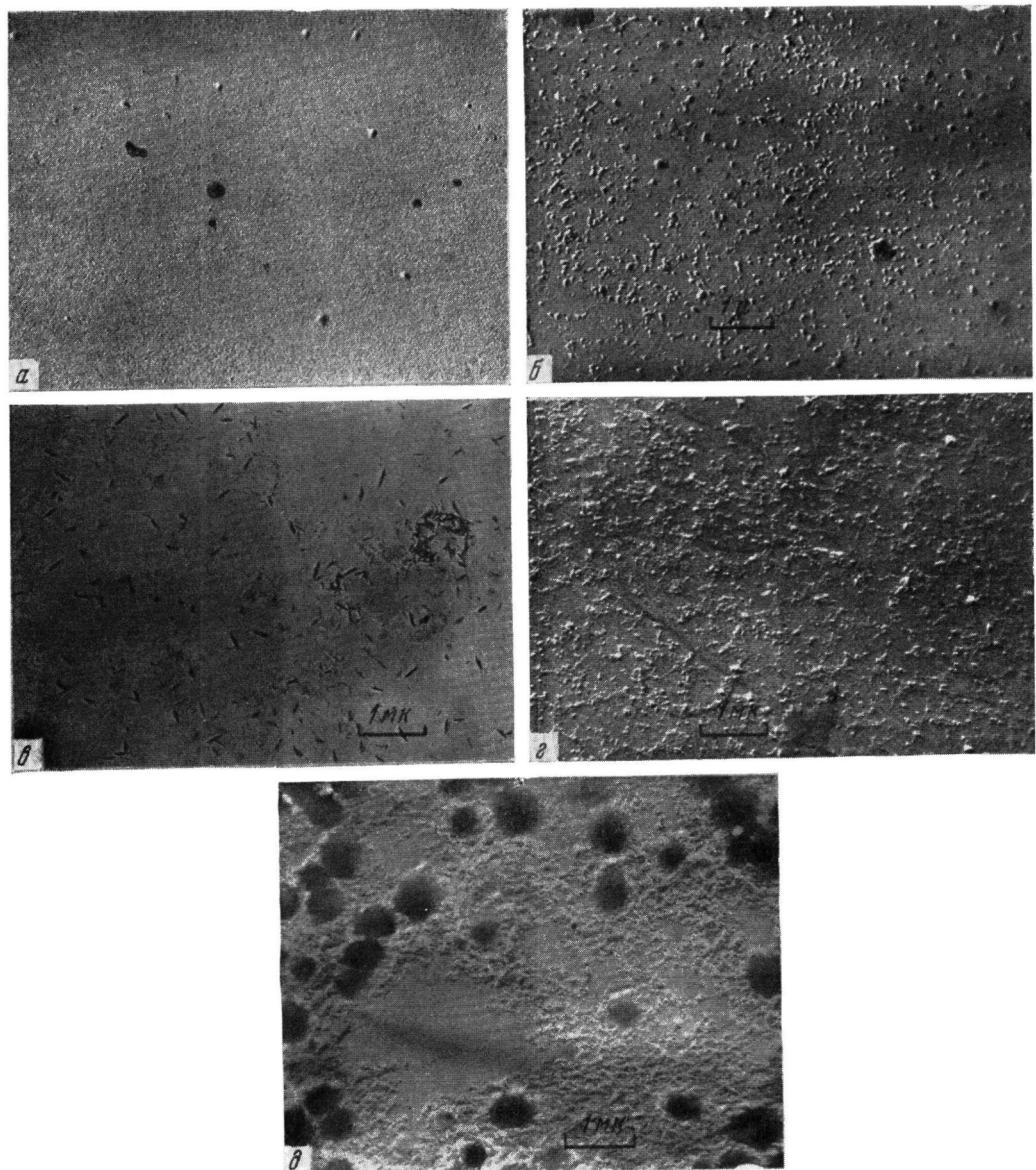


Рис. 3. Микрофотографии надмолекулярных структур пленок ХПВХ, модифицированных ПАН:
 а — ХПВХ; б — система I; в — система II с ПАН 13%; г — система I и д — система II с ПАН 30%

щины растворившегося слоя металла (Δd_t) * под пленками. Защитные свойства пленок в начальный момент коррозии определяются наклоном кривой растворения металла, характеризующим установившуюся скорость коррозии.

Из рассмотрения начальных участков кривых на рис. 2 следует, что под пленкой исходной смолы во всех средах растворение металла происходит значительно быстрее, чем под пленками, модифицированными ПАН. При этом отчетливо видно, что более высокими защитными свойствами при одинаковом содержании ПАН обладают пленки системы I. Максимальный эффект защитных свойств наблюдается при некотором оптимальном содержании ПАН — 8—13% (рис. 2, а, кривая 5).

Повышение коррозионно-защитных свойств покрытий, содержащих привитой сополимер ПАН, связано, по-видимому, с изменением структуры материала, которая может оказывать влияние как на адгезионные свойства материала, так и на проницаемость его по отношению к агрессивным ионам.

Исследование морфологии пленок показало, что в присутствии привитого сополимера образуются надмолекулярные структуры [3], характерные для ПАН. При этом в зависимости от количества привитого сополимера и способа его получения формируются структуры различной сложности. На рис. 3 представлены микрофотографии пленок двух систем. Из приведенных фотографий видно, что в присутствии 8% ПАН в системе I (рис. 3, б) обнаружена глобуллярно-пачечная структура, значительно отличающаяся от структуры исходной пленки ХПВХ (рис. 3, а). В системе II при 8% ПАН образуются более крупные палочкообразные структуры фибрillярного типа (рис. 3, г). При концентрации ПАН 30% в системе I структура в пленках мало меняется по сравнению с вышеуказанной (8% ПАН), тогда как в пленках системы II при 30% ПАН образуются сложные структуры-сферолиты (рис. 3, д). Рентгенографическое исследование тонких пленок также свидетельствует о некотором упорядочении материала в присутствии привитого сополимера. Таким образом, приведенные результаты показывают, что в зависимости от условий полимеризации пленки одинакового химического состава имеют различную структуру.

Сопоставление данных о прозрачности материала и коррозионно-защитных свойств с электронно-микроскопическими исследованиями структуры пленок показывает, что продукты одинакового химического состава, обладающие различными свойствами, имеют разную надмолекулярную структуру. Полученные данные свидетельствуют о том, что предпочтительными структурами, обусловливающими прозрачность материала и хорошие защитные свойства пленок, являются наиболее простые пачечные образования [4].

Установленное различие физико-химических свойств материала одинакового химического состава дает основание полагать, что структура при-

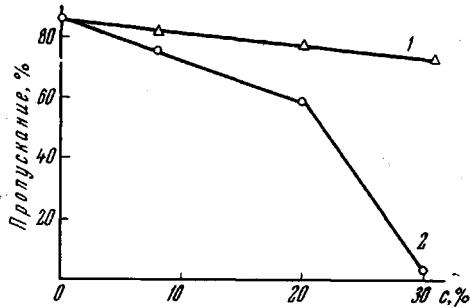


Рис. 1. Прозрачность пленок в зависимости от содержания ПАН для системы I (1) и II (2)

$$* \quad \Delta d_t = \rho \frac{l}{a} \left(\frac{R_t - R_0}{R_t R_0} \right), \quad (1)$$

где ρ — удельное сопротивление металла ($\text{ом}\cdot\text{см}$); a — толщина напыленного слоя; l — длина напыленного слоя (см); R_0 — начальное сопротивление образца; R_t — сопротивление образца в момент времени t (ом).

вивших сополимеров в них различна. Это обусловлено, по-видимому, разным количеством активных центров, возникающих в процессе полимеризации в растворах ХПВХ разной концентрации, что подтверждают результаты, полученные при определении количества связанного с привитым сополимером ХПВХ путем экстрагирования в ацетоне. Было обнаружено, что количество связанной смолы зависит от концентрации полимера, в растворе которого проходила полимеризация, и не зависит от концентрации мономе-

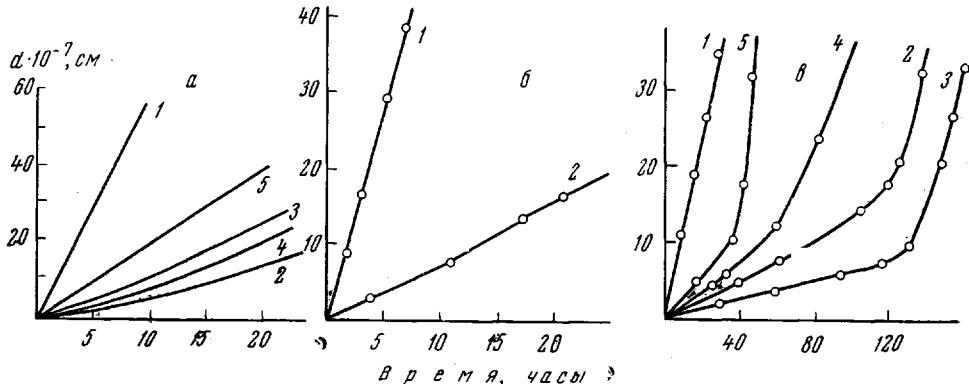


Рис. 2. Изменение растворяющегося слоя металла Δd во времени под пленками ХПВХ, модифицированными ПАН:

a — в среде воды: 1 — ХПВХ, 2 — система I с ПАН 8—13%, 3 — то же с ПАН 20%, 4 — система II с ПАН 5%, 5 — то же с ПАН 8—13%; *b* — в насыщенном растворе KCl: 1 — ХПВХ, 2 — система I с ПАН 9%; *c* — в 26%-ном растворе HCl: 1 — ХПВХ, 2 — система I с ПАН 5%, 3 — то же с ПАН 8—13%; 4 — то же с ПАН 20%; 5 — система II с ПАН 13%

ра. Так, при полимеризации АН в 10%-ных растворах ХПВХ количество связанной смолы составляет 6% для любого состава продукта, при полимеризации из 15%-ных растворов оно равняется 8% и из 20%-ных растворов сколько 14%, т. е. количество связанной смолы увеличивается пропорционально увеличению концентрации ХПВХ в начальный момент полимеризации. Естественно, что разное количество связанной смолы при одинаковом составе продукта свидетельствует о различной структуре привитого сополимера.

Выходы

1. Изучены физико-химические свойства (прозрачность, коррозионно-защитные свойства и надмолекулярные структуры) хлорированного поливинилхлорида, модифицированного привитым сополимером поликарилонитрила.

2. Показано резкое различие свойств в материале одинакового химического состава, полученного при полимеризации акрилонитрила в растворах смолы разной концентрации, что объясняется разной структурой привитого сополимера.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

- П. И. Зубов, А. М. Смирнова, Т. В. Райкова, Высокомолек. соед., 7, 1344, 1965.
- А. М. Смирнова, Н. М. Блохина, Т. В. Райкова, З. Е. Шепенина, П. И. Зубов, Сб. Механизм процесса пленкообразования, 1967, стр. 161.
- Е. М. Соколова, С. Р. Наумова, Ю. Н. Михайловский, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 1, 53.
- В. А. Карагин, И. И. Горина, Высокомолек. соед., 7, 1273, 1965.