

Выводы

1. Разработан метод физической модификации свойств мягких битумов введением в них полиолефинов в концентрациях, обеспечивающих эксплуатационную совместимость компонентов системы.

2. Критерием эксплуатационной совместимости явилось существование в системе битум — полиолефины единой температуры стеклования. Появление двух температур стеклования рассматривали как несовместимость компонентов системы.

3. Области эксплуатационной совместимости компонентов смеси определены в координатах состава системы, выраженных треугольником Гибса — Розебома.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт новых строительных материалов
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Сонина, Д. Д. Сурмели, Нефтепереработка и нефтехимия, 1970, № 2, стр. 4.
2. А. А. Козловская, Изоляционные материалы для защиты магистральных трубопроводов от коррозии, Гостоптехиздат, 1962.
3. И. А. Дицрова, Автомобильные дороги, 12, 14, 1959.
4. H. Walther, Bitum. Teere, Asp. Reche und verw. Stoffe, 12, 104, 1964.
5. D. M. Taulor, Petrol. Engr., 28, 20, 1956.
6. А. И. Лысихина, Труды ДорНИИ, вып. VIII, 1959, стр. 18.
7. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 555, 1962.
8. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.

УДК 678.56:54-124

ПРИВИВКА МОНОМЕРОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА К КОЛЛАГЕНУ, ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМУ ЙОДЭОЗИНОМ

И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижюнаите, В. Р. Якубенайте

Одним из методов модификации полимеров является синтез привитых сополимеров с применением красителей в качестве сенсибилизаторов. Таким способом виниловые мономеры были привиты к некоторым природным и синтетическим высокомолекулярным соединениям [1, 2]. Нами исследован процесс прививки виниловых мономеров к коллагену, фотосенсибилизированному эозином [3], а также показана возможность прививки стирола и метилметакрилата к коллагену с использованием иодэозина [4].

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей процесса прививки глицидилметакрилата (ГМА) бутилметакрилата (БМА), метилакрилата (МА), метилметакрилата (ММА) и стирола (СТ) к коллагену под воздействием света с применением фотосенсибилизатора иодэозина.

В качестве исходного материала использовали коллаген (гольевой порошок). Технические мономеры MMA, BMA, MA, ST перед применением очищали от ингибиторов и перегоняли под вакуумом, а ГМА синтезировали из натриевой соли метакриловой кислоты и эпихлоргидрина. Для прививки ГМА брали фракцию с т. кип. 61°/2. мм. Иодэозин — марки ч. Прививку виниловых мономеров к коллагену, в который введен иодэозин, определение состава привитых сополимеров, расчет коэффициентов полимеризации P и числа привитых цепей полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) проводили по ранее описанной методике [5].

Исследование полимеров проводили методом ИК-спектроскопии. Для изучения были выбраны образцы: сополимер коллаген — ПММА, привитые цепи ПММА, выделенного из сopolимера гидролизом HCl, и контрольный ПММА. Спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14А в области 3700—2950 см^{-1} (призма из LiF) и 1800—700 см^{-1} (призма из NaCl) в вазелиновом масле.

На рис. 1 показано влияние количества иодэозина на прививку полимеров к коллагену. При 0,02—0,03% иодэозина от веса коллагена к нему прививается наибольшее количество полимеров. При дальнейшем увеличении количества сенсибилизатора скорость обрыва цепей превышает скорость инициирования (табл. 1), и количество привитого полимера уменьшается. Для прививки ПС к коллагену иодэозин является мало эффективным сенсибилизатором.

Как видно из табл. 1, количество привитого ПММА к коллагену значительно возрастает с увеличением продолжительности облучения до 15 мин. Анализ величин \bar{P} (табл. 1) показывает, что увеличение продолжительности облучения приводит к росту числа привитых цепей n при малом изменении их молекулярного веса. При прививке ПС к коллагену с увеличением времени облучения количество привитого сopolимера, число привитых цепей и их молекулярный вес возрастают. Аналогичные закономерности получены при использовании в качестве сенсибилизаторов эозина [3] и бензила [5].

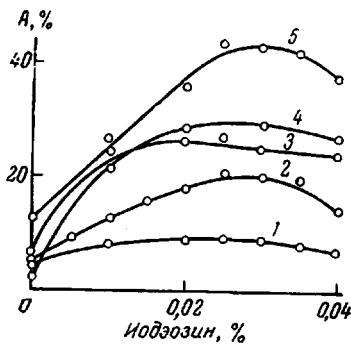


Рис. 1. Влияние количества иодэозина на количество привитого полимера (A):
1 — ПС; 2 — ПБМА; 3 — ПМА; 4 — ПГМА; 5 — ПММА. Продолжительность облучения 10 мин., концентрация мономеров 0,9 моль/л

Таблица 1

Влияние некоторых факторов на \bar{P} привитых цепей ПММА и ПС и на их гомополимеров

Количество иодэозина, %	Время облучения, мин.	Концентрация мономера, моль/л	Количество привитого полимера, %	Привитый полимер, $\bar{P} \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^4$ элементарных звеньев пролина	Количество гомополимера, %	Коэффициент полимеризации гомополимера, $\bar{P} \cdot 10^{-3}$
-------------------------	-----------------------	-------------------------------	----------------------------------	---	---	----------------------------	---

Полиметилметакрилат

0	10	0,9	13,2	14,3	1,2	2,6	4,8
0,01	10	0,9	26,5	12,9	3,2	4,5	4,3
0,02	3	0,9	4,4	10,5	0,5	0	—
0,02	5	0,9	24,5	12,5	3,0	2,4	3,2
0,02	10	0,2	19,2	9,5	2,9	1,9	2,6
0,02	10	0,5	32,5	11,6	4,8	2,0	3,9
0,02	10	0,9	36,1	12,8	5,0	4,6	4,1
0,02	15	0,9	42,1	13,2	6,3	4,8	4,2
0,02	30	0,9	43,9	13,6	6,6	5,8	4,3
0,04	10	0,9	37,7	10,3	6,8	4,5	3,0

Полистирол

0	10	0,9	5,0	9,5	0,6	0	—
0,01	10	0,9	8,2	7,2	1,4	0	—
0,02	10	0,2	5,3	5,3	1,2	0	—
0,02	10	0,5	6,2	5,7	1,3	0	—
0,02	10	0,9	8,5	5,9	1,7	0	—
0,02	15	0,9	9,8	6,8	1,7	0	—
0,02	30	0,9	17,9	13,4	1,8	2,9	1,1
0,04	10	0,9	7,1	4,8	1,7	0	—

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением концентрации мономера \bar{P} привитых цепей и их число возрастает. Это обусловлено повышением скоростей инициирования и роста цепей.

Найденные построением зависимости $\lg k$ от $1/T$ величины энергии активации реакции сведены в табл. 2. Как видно, величина энергии активации различна для каждого мономера и не зависит от его концентрации.

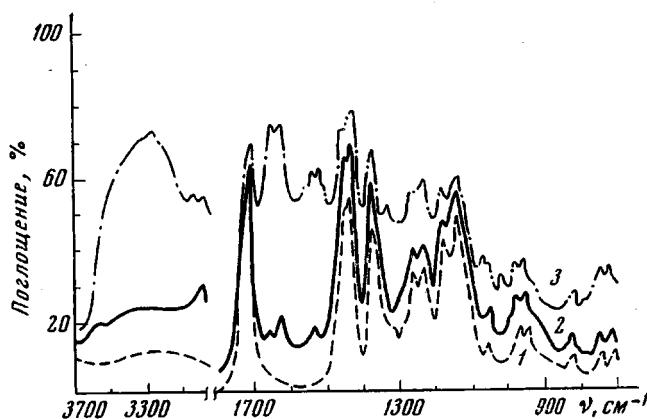


Рис. 2. ИК-спектры полимеров: 1 — контрольный ПММА; 2 — привитый ПММА, выделенный из сополимера гидролизом HCl; 3 — привитый сополимер коллаген — ПММА

При использовании в качестве сенсибилизатора иодэозина, значение энергии активации меньше, чем в случае применения бензила [5].

С целью доказательства наличия химической связи коллагена с ПММА в привитом сополимере были сняты ИК-спектры контрольного ПММА, привитого сополимера и выделенного из привитого полимера ПММА. Последний содержит небольшое количество азота (0,2—0,4%), причем даже при длительном гидролизе в 10%-ной HCl не удается выделить полностью остатки белка. Как видно из полученных ИК-спектров (рис. 2), в выделенном привитом полимере (кривая 2) кроме полос поглощения, характерных для ПММА (кривая 1), имеются дополнительные полосы 1630 и 1536 см^{-1} , которые, согласно [6], свидетельствуют о наличии аминогрупп. Ввиду малого содержания азота (0,35%) широкая полоса поглощения в области 3650—3120 см^{-1} практически исчезает по сравнению с привитым сополимером коллаген — ПММА (кривая 3).

Таблица 2

Зависимость энергии активации от природы и концентрации мономера

Мономер	Концентрация мономера, моль/л	Конверсия, %			$k \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$			$E, \text{ккал/моль}$
		40°	60°	70°	40°	60°	70°	
ММА	0,2	60,5	66,5	68,1	154,8	182,3	189,9	1,62
	0,5	46,4	52,6	54,4	103,9	124,3	130,8	1,62
	0,9	34,3	38,1	41,0	69,8	79,8	87,9	1,62
	3	8,5	9,7	10,7	14,6	16,9	18,7	1,62
БМА	0,9	8,5	9,9	10,4	14,6	17,2	18,4	1,57
МА	0,9	23,7	25,8	27,2	45,0	49,6	52,9	1,14
СТ	0,9	4,7	4,9	5,2	7,9	8,4	8,7	0,56

Выводы

1. Исследовано влияние количества иодэозина на прививку глицидилметакрилата, бутилметакрилата, метилметакрилата, метилакрилата и стирола к коллагену, а также влияние продолжительности облучения, концентрации мономеров и иодэозина на коэффициент полимеризации привитых цепей полиметилметакрилата и полистирола.

2. Установлено, что с применением фотосенсибилизатора иодэозина в реакции прививки виниловых мономеров к коллагену энергия активации зависит от природы мономера и не зависит от его концентрации.

3. Показано, что в сополимере цепи привитого полимера химически связаны с аминокислотными остатками коллагена.

Вильнюсский государственный университет
им. Каускаса

Поступила в редакцию
6 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Geacintov, V. Stannett, E. Abrahamson, Makromolek. Chem., 36, 52 1959.
2. G. Smets, W. Winter, G. Delzenne, J. Polymer Sci., 55, 767, 1961.
3. И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижунайтė, В. Р. Якубенайтė, Сб. Полимерные материалы и их исследование, Каунас, 1969, стр. 15.
4. И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижунайтė, В. Р. Якубенайтė, Научные труды ВУЗов ЛитССР, Химия и химич. технология, 11, 237, 1970.
5. И. А. Кудаба, Е. Ю. Чижунайтė, В. Р. Якубенайтė, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, 596, 1969.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678-13 : 620.183

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Б. Б. Троицкий,
Д. М. Яновский, А. П. Кутъин, В. А. Чудакова*

Сополимеры винилхлорида (ВХ) находят все более широкое применение, в частности, сополимер ВХ с нитрилом акриловой кислоты (АН), растворимый в ацетоне, используется для получения волокна. Опубликовано большое количество работ, в которых изложены результаты изучения механизма термического разложения гомополимеров ВХ и АН, а механизм термодеструкции сополимеров исследован недостаточно. Между тем, изучение механизма распада сополимеров ВХ и АН имеет не только практическое значение, но и теоретический интерес, так как соответствующие гомополимеры существенно отличаются по своей термической стабильности и механизму деструкции.

В настоящей работе использован растворимый в ацетоне сополимер ВХ и нитрила акриловой кислоты, содержащий 65% ВХ (36,45% Cl). Характеристическая вязкость в циклогексаноне $[\eta] = 1,17$. Сополимер очищали от остатков эмульгатора длительным экстрагированием водой в аппарате Сокслета. Скорость дегидрохлорирования определяли в вакууме, вымораживая выделяющиеся газообразные продукты жидким азотом. Определение цианистого водорода в продуктах деструкции сополимера проводили фотоколориметрически [1].

Основным газообразным продуктом, образующимся при термическом распаде сополимера, является HCl. Количество выделяющегося HCN незначительно: при нагревании сополимера в течение 4 час. при 170° в вакууме в газообразных продуктах реакции обнаружено $45 \cdot 10^{-3}$ мг