

2. Эффекты объясняны разрушением димеров метакриламида и образованием комплексов с растворителями, где метакриламид выступает в качестве донора протона. Определены параметры Q , e метакриламида в димерной форме и в виде комплексов.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете

Поступила в редакцию
20 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1822.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б12, 381, 1970.
3. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 511; Высокомолек. соед., 6, 1150, 1964.
4. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., Б9, 887, 1967.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., А12, 553, 1970.
6. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, М. Н. Колосов, Ф. А. Менделевич, Докл. АН СССР, 108, 672, 1956; Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунишин, Ж. физ. химии, 29, 1958, 1956.
7. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959.
8. Н. Wexler, Makromolek. Chem., 115, 262, 1968.
9. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, 161, 1131, 1965; В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
11. Т. А. Штрайхман, А. А. Ваншайдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.

УДК 539.199:541.18+66.063.72

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Г. Г. Ушакова, В. С. Ионкин, Р. С. Киселева,
Ф. А. Голикова, В. А. Воскресенский

В настоящее время считаются установленными представления о влиянии характера надмолекулярных структур на механические и другие физические свойства как кристаллических, так и аморфных полимеров [1]. Однако влияние надмолекулярных образований и типа пластификации на термические свойства полимеров исследовано в значительно меньшей степени [2]. В данной работе этот вопрос изучается на примере сус펜зионного поливинилхлорида (ПВХ) марки С-70, пластифицированного добавками каучуков с большей, чем у ПВХ термостабильностью.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В качестве каучуков, вводимых в ПВХ, были использованы фторкаучук (ФК) марки СКФ-32 и бутилкаучук (БК). Совмещение каучуков с ПВХ осуществляли на фрикционных вальцах при 155—160° в присутствии термостабилизатора ПВХ (стеарат кальция — 3 вес. %). Кривые ДТА снимали на пирометре ФРУ-64 при скорости нагрева 4 град./мин в интервале температур 20—300°.

Из кривых ДТА, приведенных на рис. 1, видно, что чистые ФК и БК стабильны во всей области исследуемых температур, в то время как для ПВХ при 251° наблюдается его разложение. Температура разложения

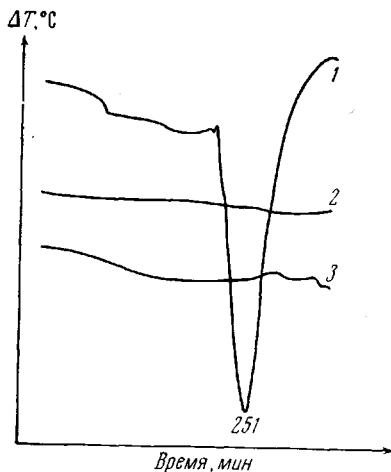


Рис. 1. Кривые ДТА поливинилхлорида (1), фторкаучука (2) и бутилкаучука (3)

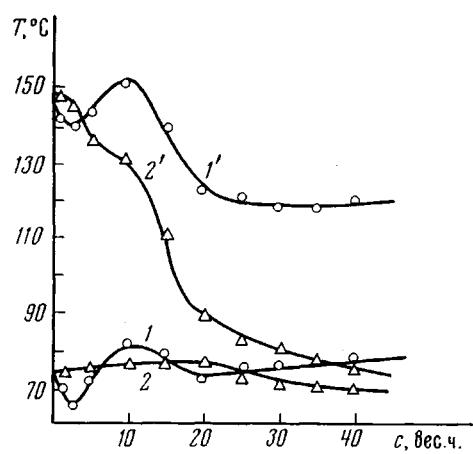


Рис. 3. Зависимости T_c (1, 2) и T_t (1', 2') композиции от концентрации введенного фторкаучука (1) и бутилкаучука (2)

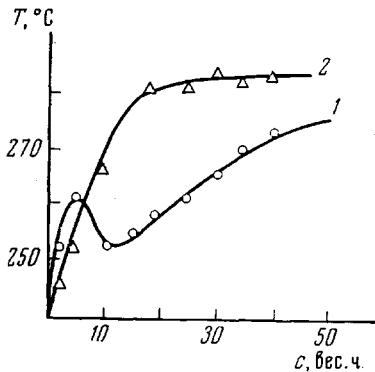


Рис. 2. Зависимость температуры разложения поливинилхлорида от концентрации c введенного фторкаучука (1) и бутилкаучука (2)

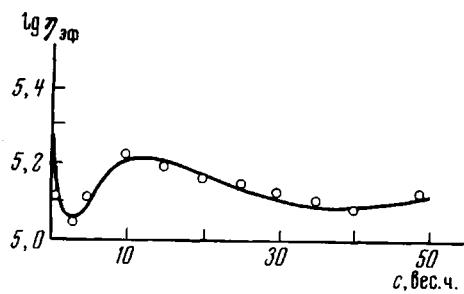


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости системы от концентрации введенного фторкаучука; скорость сдвига — 10^{-1} сек., -180°

($T_{разл}$) композиции ПВХ — каучук оказывается зависящей от концентрации каучука, причем эта зависимость носит сложный характер (рис. 2).

Для выяснения природы этого явления у всех исследованных образцов были определены температуры стеклования (T_c) и течения (T_t) по методу, описанному в работе [3]. Зависимости этих величин от концентрации введенного каучука представлены на рис. 3. При малых концентрациях фторкаучук является структурным пластификатором и играет роль смазки, увеличивая подвижность надмолекулярных образований в ПВХ и понижая, тем самым, T_c и T_t . При увеличении содержания ФК в композиции в условиях вальцевания он частично разрушает надмолекулярные структуры, что приводит к увеличению дисперсности системы и повышению ее вязкости рис. 4. Это, в свою очередь, приводит к повышению величин T_c и T_t . В дальнейшем равновесие между поверхностью сохранившихся надмолекулярных структур и количеством полимерного пластификатора восстанавливается, и величина T_c и T_t снова понижается.

Бутилкаучук как неполярный полимер обладает меньшей совместимостью с ПВХ, по этой причине он не может разрушить надмолекулярные структуры ПВХ, и повышения величин T_c и T_t , характерного для ФК, в данном случае не наблюдается.

На основании изложенного выше характер зависимости $T_{разл}$ ПВХ от концентрации введенных в него каучуков можно интерпретировать следующим образом. Термораспад ПВХ начинается, очевидно, с поверхности надмолекулярных структур за счет адсорбции различных примесей и кислорода как в процессе синтеза ПВХ, так и в процессе переработки (вальцевания). Блокировка поверхности надмолекулярных структур молекулами каучука приводит к повышению $T_{разл}$. Последующее понижение $T_{разл}$ в случае введения фторкаучука объясняется частичным разрушением надмолекулярных структур и резким возрастанием их поверхности. При дальнейшем введении фторкаучука он получает возможность блокировать вновь образовавшуюся поверхность надмолекулярных структур, и $T_{разл}$ вновь возрастает. В случае БК, в присутствии которого разрушения надмолекулярных структур не происходит, величина $T_{разл}$ быстро возрастает и в дальнейшем практически остается постоянной.

Выводы

На основании результатов исследования систем поливинилхлорид (ПВХ) — каучук методами термографии, термомеханики и реологии высказано предположение, что термический распад (пиролиз) ПВХ начинается с поверхности надмолекулярных структур.

Блокировка поверхности структур молекулами фторкаучука и бутилкаучука в процессе структурной пластификации приводит к повышению температуры разложения (пиролиза) ПВХ.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
21 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Г. Я. Гордов, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
3. Б. Я. Тейтельbaum, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.

УДК 541.64:542.954:547.553.1/.2

ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛАМИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*Н. Д. Мадегина, Г. А. Гордина, Б. В. Котов,
В. С. Воищев, А. Н. Праведников*

Двухстадийный способ получения ароматических полиимидов [1, 2] дает возможность введения различных функциональных групп в цепь полимера с целью химической модификации последнего или с целью использования специфических свойств этих групп. Эта возможность продемонстрирована получением полипиромеллитимидов, обладающих ионообменными [3] и окислительно-восстановительными [4] свойствами.

Настоящая работа посвящена синтезу и свойствам полипиромеллитимидов, содержащих в главной полимерной цепи звенья дифениламина и его N-замещенных производных. Эти функциональные группы можно в дальнейшем использовать для химической модификации полимеров. Кроме того, интересно проследить влияние «гибкого» элемента цепи