

Таблица 2

Данные по уравнению Фуджиты

Полиуретаны	T, °К	B	β'	t	φ_1	$\lg D_{1/2}(\varphi_1 = 0)$
ПУ (О)	293	1,95	0,148	0,022		-7,70
	303	1,98	0,141	0,029		-7,52
	313	2,0	0,035	0,035		-7,20
ПУ (Д)	293	1,75	0,126	0,044		-7,55
	303	1,77	0,118	0,052		-7,34
	313	1,79	0,105	0,065		-7,05
ПУ (Т)	293	1,70	0,098	0,072		-7,30
	303	1,72	0,090	0,080		-7,05
	313	1,73	0,085	0,085		-6,85

тивации имеет наибольшее значение для ПУ с одинарной связью и наименьшее с тройной.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Подвижность сегментов макромолекул определяется гибкостью цепей. Последняя зависит от того, насколько затруднено внутреннее вращение в цепях полимеров. Высота потенциального барьера, препятствующего вращению по связи $-\text{C}-\text{C}-$, зависит от взаимодействия между соседними атомными группами. Известно [8], что потенциальный барьер вращения связи по С—С по соседству с двойной и особенно тройной связью много меньше. Поэтому гибкость макромолекулы ПУ увеличивается в последовательности ПУ(О), ПУ(Д), ПУ(Т), что вызывает увеличение коэффициентов диффузии и уменьшение эффективной энергии активации процесса в той же последовательности, как и доля свободного объема полимера.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
20 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Труды МТИЛП, Сб. 30, 1964, стр. 202.
2. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
3. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
4. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1905, 1966.
5. С. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A9, 1739, 1967.
6. H. Fujita, Advances Polymer Sci., 3, 1, 1961; H. Fujita, A. Kishimoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
7. Nagano Yutaka, Ohzawa Yoshiyuki, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 1967, 257.
8. М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, «Наука», 1965.

УДК 541.64:547.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СО СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

М. А. Аскаров, А. С. Банк, Э. Н. Шакирова

Эффективным методом улучшения свойств галогенсодержащих полимеров признана химическая модификация — синтез статистических, привитых и блок-сополимеров, позволяющий осуществить стабилизацию и пластификацию высокомолекулярных соединений с помощью химической

связи между модифицирующими добавками и макромолекулами. Причем, предпочтение отдается привитой сополимеризации ввиду возможности варьирования свойств синтезируемых полимеров подбором исходных мономеров и их соотношений [1–4].

С целью химической стабилизации поливинилхлорида (ПВХ) в работе исследованы его привитые сополимеры с эфирами метакриловой кислоты: β -(2-тиобензтиазол)-этилметакрилатом (ТБТМ) и β -(1,2,3-бензтриазол)-этилметакрилатом (БТМ) в смеси с бутилметакрилатом (БМ), акрилонитрилом (АН), винилацетатом (ВА).

Экспериментальная часть

ТБТМ и БТМ синтезировали по методике [5]. Ввиду высокой активности, мономеры очищали на колонках, заполненных окисью алюминия второй степени активности, элюируя смесью *n*-гексан : этилацетат (1 : 10). Мономеры имели следующие характеристики: ТБТМ – т. кип. 157°/0,01 *тор*, n_D^{20} 1,6280; d_4^{20} 1,2860; БТМ – т. кип. 100°/1,0 *тор*; n_D^{20} 1,5710; d_4^{20} 1,1790.

В работе использовали ПВХ марки С-70 с характеристической вязкостью 1,4 (циклогексанон, 25°). Методика синтеза и очистки привитых сополимеров ПВХ подробно описана в [6]. Пленки привитых сополимеров толщиной 0,015–0,120 *мм* готовили медленным испарением растворителя из их растворов в ТГФ.

ИК-спектры привитых сополимеров ПВХ снимали на спектрофотометре UR-40 в области 700–3000 см^{-1} на таблетках из КВг; УФ-спектры – на приборе «Hitachi» в диапазоне 260–600 *нм* в растворе ТГФ (концентрация 0,03–0,1 *г/л*).

Физико-механические испытания пленок привитых сополимеров ПВХ проводили на динамометре типа ZM-40; термомеханические свойства образцов сополимеров, сформованных в виде таблеток, изучали на приборе ПТП-1 при скорости подъема температуры 2 град/мин и постоянной нагрузке 2,5 *кГ/см²*.

Термостабильность привитых сополимеров ПВХ определяли по величине индукционного периода дегидрохлорирования при 150–200° [4]. Для исследования свето старения полимеров использовали нефильтрованный свет лампы ПРК-2 на расстоянии 35 см.

ИК-спектры привитых сополимеров ПВХ с БМ и ВА содержали характеристические полосы при 1740–1745 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы, максимумы поглощения при 2970, 2940 см^{-1} отвечали колебаниям связи С–Н; интенсивные полосы поглощения колебаний С–Н-связей в ацетильной группе и основной цепи были отмечены в области 1440–1340 см^{-1} , полосы поглощения 1250–1100 см^{-1} соответствовали различным типам колебаний сложноэфирной группы привитых сополимеров. В спектрах привитых сополимеров, содержащих АН, были обнаружены полосы поглощения нитрильной группы при 2245 см^{-1} . В ИК-спектрах поглощения облученных УФ-светом привитых сополимеров ПВХ отмечали появление пики при 3025, 1010, 1615 см^{-1} , соответствующих концевым и сопряженным ненасыщенным связям. Однако дальнейшее фотоокисление приводило к увеличению интенсивности поглощения полос при 1745 см^{-1} , они появлялись также у исходного ПВХ, что было связано с активным образованием карбонильных групп по сопряженным ненасыщенным связям.

В УФ-спектрах поглощения сополимеров отсутствовали максимумы частот, соответствующих звеньям сопряженных ненасыщенных связей, вероятно, это было связано с быстрым окислением последних при облучении на воздухе. Оптическая плотность растворов нестабилизированного ПВХ после экспозиции была выше, чем у модифицированного полимера, что связано с накоплением хромофорных групп С=О и С=С в процессе облучения.

Результаты и их обсуждение

Ранее было показано, что замедление процессов радикальной полимеризации винильных мономеров, в частности ММА, может быть осуществлено добавлением в реакционную систему незначительных количеств 2-аллилтиобензтиазола (АТБТ) [7]. С целью регулирования реакции привитой сополимеризации на ПВХ процесс проводили в присутствии добавок АТБТ. Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации замедлителя скорость привитой сополимеризации снижается, симбатно уменьшается количество привитого полимера.

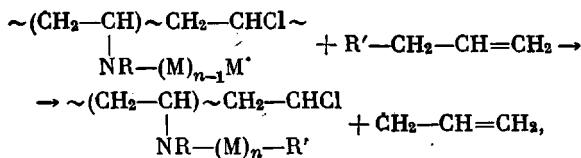
Можно полагать, что АТБТ не влияет на процесс инициирования, а участвует в реакции обрыва, регулируя тем самым длину привитых цепей полимеров. Это подтверждается постоянством отношения скоростей

Таблица 1

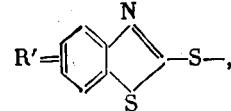
Зависимость скорости привитой сополимеризации от концентрации АТБТ

АТБТ, %	Скорость привитой сополимеризации						Содержание хлора, %			Содержание привитого полимера					
	%/час			% от неингиби-рованной			БМ	АН	ВА	вес.%		% от неингиби-рованной			
	БМ	АН	ВА	БМ	АН	ВА				БМ	АН	ВА	БМ	АН	ВА
0	1,13	1,49	3,01	100,0	100,0	100,0	41,3	34,5	27,8	27,0	35,7	48,2	100,0	100,0	100,0
0,1	0,89	0,98	0,59	79,0	59,1	19,6	44,5	42,1	48,5	24,1	24,1	9,4	78,5	59,0	19,5
0,2	0,75	0,76	0,49	67,0	51,0	16,3	46,2	43,5	49,4	17,9	18,3	2,9	66,3	50,7	16,4
0,3	0,41	0,73	0,23	36,0	49,0	7,6	51,0	44,0	51,8	9,8	17,6	3,7	36,3	49,1	7,6

сополимеризации и количества привитого полимера независимо от концентрации добавки. Регулирование процесса привитой сополимеризации осуществляется при взаимодействии молекул замедлителя с макрорадикалами



где R — алифатическая или ароматическая группа,



M — звенья прививаемого компонента [7].

Кроме того, привитая сополимеризация может быть ингибирирована в процессе, когда АТБТ играет роль компонента сополимеризации [8].

Термомеханические и динамометрические испытания сополимеров показали, что введение привитых цепей в ПВХ приводит к снижению температуры размягчения на 10–20° (табл. 2) и увеличению удлинения образцов.

Для оценки воздействия привитых цепей, содержащих звенья ТБТМ и БТМ, на стабильность ПВХ изучена зависимость скорости дегидрохлорирования пленок, подвергнутых УФ-облучению, от количества модифицирующего компонента (табл. 2).

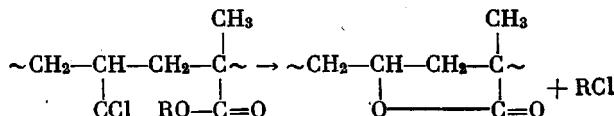
Таблица 2

Зависимость физико-механических свойств и скорости деструкции привитых сополимеров ПВХ от состава

ПВХ	Состав сополимера, %	Т. раз-мягч., °C	Разрыв-ная на-грузка, кГ/см²	Удлине-ние, %	Скорость дегидрохлориро-вания при 200°, мг НCl/г ПВХ·мин		
					исходная	после УФ-облучения в течение 6 час., v	v/v₀
100							
81,5	БМ, 18,5	115	455	6,9	0,204	1,780	8,7
89,0	БМ, 5,2; БТМ, 5,8	92	143	21,0	—	—	—
79,5	БМ, 19,5; ТБТМ, 1,0	98	113	17,0	0,220	0,607	3,1
87,5	БА, 5,6; АН, 6,9	91	149	43,0	0,125	0,402	3,2
90,1	БА, 3,5; АН, 2,2; ТБТМ, 4,2	110	412	40,9	0,520	2,100	4,0
		112	157	155,0	0,228	0,576	2,5

Известно, что полимеры на основе винильных соединений могут проявлять стабилизирующее действие при деструкции ПВХ, заключающееся в обрыве радикальных процессов элиминирования хлористого водорода [9].

Из табл. 2 видно, что прививка ВА в смеси с другими мономерами снижает термостабильность ПВХ, это было показано ранее и объяснялось ускоряющим действием продуктов пиролиза ПВА [10]. Следует отметить, что привитые сополимеры ПВХ, содержащие до 20% эфиров метакриловой кислоты, деструктируются значительно слабее, чем исходный полимер. По-видимому, это связано с тем, что при деструкции сополимеров ПВХ с метакрилатами до начала процесса дегидрохлорирования полимерного продукта протекает (в диапазоне 120–200°) реакция образования γ -бутиrolактоновых звеньев в основной полимерной цепи [9, 11, 12]



Одновременно тормозится термическая деполимеризация боковых цепей привитых сополимеров ПВХ. Звенья ТБТМ и БТМ препятствуют возникновению окраски при облучении привитых сополимеров ПВХ в течение 6–20 час. УФ-светом, в то время как исходный ПВХ и нестабилизированные привитые сополимеры окрашиваются в темно-желтый и оранжевый цвет. Снижение относительной скорости дегидрохлорирования от 8,7 до 2,5–3,2 раз у привитых сополимеров по сравнению с немодифицированным ПВХ указывает на светостабилизирующее действие введенных добавок. Статистическое распределение стабилизирующих компонентов в ПВХ, возникающее в процессе привитой сополимеризации, позволяет с большей достоверностью полагать, что указанные типы звеньев будут участвовать в ингибировании деструктивных процессов.

Институт химии
АН УзбССР

Поступила в редакцию
21 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Берлент, А. Хоффман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, «Мир», 1964.
3. Г. И. Бурлакова, Л. Н. Малышев, И. К. Пахомова, Г. Т. Федосеева, Высокомолек. соед., Б13, 68, 1971.
4. Сб. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968.
5. А. С. Банк, Э. Н. Шакирова, Б. Д. Саидов, Сб. Синтез новых мономеров, Ташкент, 1973, стр. 118.
6. Э. Н. Шакирова, А. С. Банк, Сб. Синтез и модификация синтетических полимеров, Ташкент, 1971, стр. 82.
7. Б. Д. Саидов, А. С. Банк, М. А. Аскаров, Г. В. Леплянин, Высокомолек. соед., Б12, 845, 1970.
8. Б. Д. Саидов, А. С. Банк, М. А. Аскаров, Узб. химич. ж., 1969, № 2, 51.
9. К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Деструкция и стабилизация поливинилхлорида, «Химия», 1972.
10. N. Grassie, J. F. McLaren, J. C. McNeill, «IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry», Budapest, 1969.
11. A. Guyot, M. Bert, A. Michel, J. C. McNeill, Europ. Polymer J., 7, 453, 471, 1971.
12. Ф. А. Экстрич, А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Э. О. Крац, Тезисы III Всесоюзной конференции по проблеме «Старение и стабилизация полимеров», «Наука», 1971.