

с этим оценка жесткости макромолекул ПВА с использованием данных скоростной седиментации представляется проблематичной.

Подводя итог изложенному, следует отметить, что полученные экспериментальные данные (константа a в уравнении Марка — Хаувинка и низкие значения коэффициентов седиментации) подтверждают, что макромолекулы ПВА обладают высокой жесткостью, проявление которой было первоначально обнаружено по возникновению жидкокристаллического состояния в растворах ПВА.

Авторы выражают благодарность Л. П. Мильковой за рентгенографические измерения.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
14 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
2. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б15, 757, 1973.
3. С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б17, 188, 1975.
4. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б17, 190, 1975.
5. А. В. Волохина, В. Д. Калмыкова, Т. А. Соколова, Химич. волокна, 1975, № 1, 23.
6. W. Archibald, J. Phys. Chem., 51, 1204, 1974.
7. D. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
8. J. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
9. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.

УДК 541.64:536.4

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИАЗОФЕНИЛЕНА

А. А. Берлин, А. П. Маслюков, Л. И. Белова,
Б. Г. Герасимов

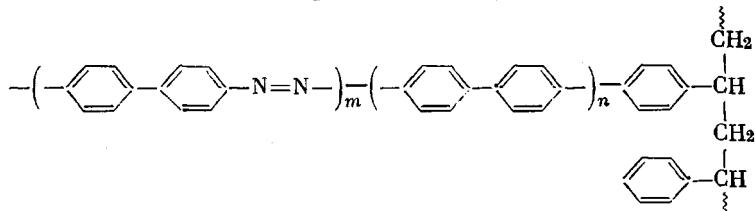
В работах [1, 2] описан синтез полимеров, содержащих полисопряженные полиазофениленовые фрагменты. Было показано [3], что введение полиазофениленовых фрагментов в макромолекулы ПС приводит к существенному замедлению скорости термоокислительной деструкции, а механические добавки полиазофенилена не оказывают влияния на скорость деструкции ПС. Однако замедление скорости деструкции линейных блок-сополимеров (БС) может быть обусловлено не только ингибирующим действием полисопряженных блоков, но и влиянием инородных звеньев в цепи полимера, которые прерывают процессы деполимеризации.

Для оценки вклада ингибирующего действия полисопряженных блоков была исследована термоокислительная деструкция смесей ПС с ранее синтезированными линейными сополимерами и с синтезированными в данной работе привитыми сополимерами полиазофенилена и ПС.

Синтез линейного сополимера ПС и полиазофенилена описан в работах [2, 4]. Для синтеза привитых сополимеров мы проводили разложение N,N'-бис-(нитрозоацетил)бензидина в присутствии эмульгированного раствора ПС в циклогексане (соотношение фаз 1 : 2, эмульгатор — алкилсульфонат натрия, 5% в водной фазе). Прививку проводили в отсутствие кислорода воздуха при 40°. Для прививки брали раствор ПС ($[\eta] = 0,43 \text{ дL/g}$), концентрация N,N'-бис-(нитрозоацетил)бензидина 120 вес.% к ПС, продолжительность реакции 2 часа.

При распаде N,N'-бис-(нитроацетил)бензидина в присутствии эмульгированного ПС возможно протекание трех основных реакций. Во-первых, рекомбинация продуктов распада бис-(нитроацетиламина) приводит к росту полиазофениленового блока. Во-вторых, фенильные радикалы могут отрывать атомы водорода от третичных атомов углерода ПС. При этом образуются малоактивные радикалы бензильного типа, которые могут рекомбинировать с радикальными продуктами распада N,N'-бис-(нитроацетил)бензидина. По данным работы [5], энергия активации отрыва водорода от третичного атома углерода в модельном соединении (изопропилбензоле) составляет 6,3 ккал/моль. Известно, что для высокомолекулярных соединений эта реакция, сопровождаемая конформационными изменениями в макромолекулярной цепи, должна иметь энергию активации приблизительно на 6 ккал/моль выше. Третья возможная реакция — это присоединение фенильных радикалов к боковым бензольным ядрам ПС. Энергия активации такой реакции составляет 6–8 ккал/моль [6].

Анализ литературных данных по кинетике рассмотренных реакций показывает, что наиболее вероятным путем образования привитого сополимера в данной системе является присоединение полиазофениленовых фрагментов к бензольным ядрам ПС (БСП)

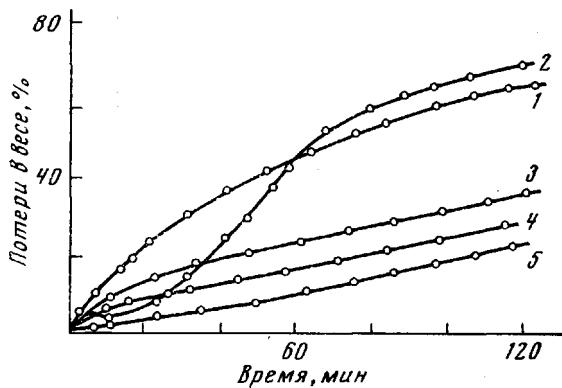


Продукты реакции — порошки темно-коричневого цвета, выход которых как по N,N'-бис-(нитроацетил)бензидину, так и по ПС превышал 100%, т. е. в реакции участвовали оба компонента. Для отделения возможных примесей полиазофенилена была проведена экстракция продукта реакции ДМФ. Содержание нерастворимых в ДМФ фракций составило ~8%, растворимая фракция имела более светлую окраску. Из нее была выделена растворимая в толуоле фракция и измерена ее характеристическая вязкость ($[\eta] = 0,50 \text{ дL/g}$). Увеличение характеристической вязкости по сравнению с исходным ПС (0,43 дL/g), очевидно, обусловлено наличием боковых цепей полиазофенилена, которые, во-первых, увеличивают молекулярную массу полимера, а, во-вторых, повышают жесткость молекулы, что приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка.

Полученный сополимер дает узкий характерный для полисопряженных соединений сигнал ЭПР интенсивностью около 10^{17} спин/г , что свидетельствует о присутствии в макромолекулах сополимеров развитой системы сопряжения. Содержание азота в сополимерах составило 0,9–1,0%. Если принять, что полиазофениленовые цепочки имеют такое же содержание азота, как и синтезированный в модельных условиях полиазофенилен (~7%), то содержание привитых цепей в полученных сополимерах составляет 12–14%. Привитые сополимеры имеют максимум поглощения в УФ-части спектра при такой же длине волны (380 нм), что и полиазофенилен, синтезированный в модельных условиях.

Как уже отмечалось [3], механические добавки полиазофенилена не влияют на термоокислительную деструкцию ПС. Как видно из рисунка, деструкция привитых сополимеров на воздухе протекает с индукционным периодом 20–30 мин. Небольшие потери в весе в начале процесса, очевидно, обусловлены присутствием в сополимерах низкомолекулярных растворимых фракций полиазофенилена. Начальные весовые потери не наблюдаются, если сополимеры предварительно прогреты в вакууме при 200° в течение 10 мин. На деструкцию ПС подобная предварительная обработка не оказывает никакого влияния. Таким образом, боковые цепи полиазо-

фенилена проявляют ингибирующую активность в процессах термоокислительной деструкции привитых сополимеров. В линейных сополимерах ПС и полиазофенилена ингибирующее действие полиазофениленовых фрагментов дополняется замедлением процессов деполимеризации. В отличие от гомополимера полиазофенилена добавки привитого сополимера ингибируют деструкцию ПС. Различный характер кривых весовых потерь для смеси сополимера с ПС и чистого полимера указывает на отсутствие примесей непрореагированного ПС в полученном привитом сополимере.



Сравнение скорости деструкции на воздухе при 300° образцов:

1 — ПС, 2 — БСП, 3 — смесь БСП — ПС (1 : 1), 4 — БС — ПС (1 : 1), 5 — линейный сополимер, содержащий 4% азофениленовых фрагментов

Сравнение кривых термоокислительной деструкции смесей ПС с линейными и привитыми сополимерами показывает, что линейные сополимеры проявляют более высокую ингибирующую активность, что может объясняться лучшей совместимостью и распределением полиазофениленовых фрагментов, когда они с обеих сторон обрамлены полистирольной матрицей.

Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод о том, что в сополимерах ПС и полиазофенилена полисопряженные фрагменты являются ингибиторами цепных процессов деструкции, причем эффективность их действия тесно связана с совместимостью и распределением в массе полимера.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, Л. И. Сахарова, Докл. АН СССР, 196, 118, 1971.
2. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, А. А. Иванов, Высокомолек. соед., А13, 1250, 1971.
3. А. А. Berlin, B. G. Gerassimov, A. A. Ivanov, J. Polymer Sci., C 40, 183, 1973.
4. Б. Г. Герасимов, Диссертация, 1971.
5. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкоквазиных реакций, «Наука», 1971.
6. Р. З. Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, «Химия», 1970.