

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

**Л. И. Лугова, Ф. О. Позднякова, Г. С. Попова,
А. Ф. Луковников**

В процессе эксплуатации сополимер этилена с винилацетатом (СЭВ), как и другие полимерные материалы, подвергается воздействию многочисленных химических и физических факторов, в том числе действию УФ-света и кислорода воздуха.

Настоящая статья посвящена исследованию механизма фотоокислительной деструкции СЭВ с различным соотношением сомономеров. В литературе отсутствуют сведения о поведении этих полимеров под действием УФ-света.

Образцы СЭВ с содержанием винилацетата (ВА) до 18 мол. % получали методом блочной полимеризации [1], с содержанием 30 мол. % и выше — методом эмульсионной полимеризации [2]. Образцы подвергали очистке путем многократного пересаждения. Кроме сополимера, исследовали образцы ПЭ низкой плотности и ПВА, полученного методом эмульсионной полимеризации. Образцы толщиной 20 и 100 $\mu\text{м}$ получали при комнатной температуре УФ-светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 на воздухе.

ИК-спектры получали на спектрометре Н-800 с призмой NaCl; УФ-спектры — на спектрофотометре ЕСП.

Количество образующихся гидроперекисных групп определяли иодометрическим методом [3], кислые продукты, выделяющиеся при окислении — измерением pH водного раствора.

Количество гель-фракции определяли экстрагированием в кипящем ксилоле; вязкость растворимой фракции измеряли в вискозиметре Уббелоде при 105° в ксилоле.

Процесс фотоокисления СЭВ сопровождается как деструкцией, так и структурированием. На рис. 1 представлена зависимость изменения количества гель-фракции и вязкости растворимой части от содержания звеньев ВА в сополимере после 50 час. облучения УФ-светом на воздухе. Видно, что с введением винилацетатных звеньев в метиленовую цепь количество гель-фракции (кривая 1) резко падает, при содержании ВА 20—50 мол. % — минимально, а затем растет по мере увеличения содержания ВА.

Аналогичная зависимость наблюдается для изменения вязкости растворимой части (кривая 2), но минимум в данном случае лежит в более узком интервале составов 10—25 мол. % ВА. В этом же интервале составов образуется максимальное число разрывов (кривая 3).

Изменение структуры СЭВ в процессе фотоокисления изучали методом ИК-спектроскопии. Сопоставление спектров исходного и облученного УФ-светом в течение 50 час. сополимера указывает на то, что изменения в его ИК-спектре (рис. 2, спектры 1, 1') аналогичны изменениям как в спектре облученного ПВА — уменьшение интенсивности полос поглощения 1735, 1375, 1243, 1025, 945 см^{-1} (рис. 2, спектры 2, 2'), так и ПЭ — появление полос поглощения 3350, 1720, 1180, 909 см^{-1} (рис. 2, спектры 3, 3'). Это свидетельствует о том, что при облучении сополимера УФ-светом изменениям подвергаются как этиленовые блоки, так и ВА-звенья макромолекулы сополимера.

Как известно из данных по фотоокислению ПЭ [4], полоса поглощения 3350 см^{-1} обусловлена гидроксильными группами, 1720 см^{-1} — карбонильными, 1180 см^{-1} — группами C—O, 909 см^{-1} — винильными группами. Процесс фотоокисления ПЭ обычно оценивают по интенсивности полосы поглощения 1720 см^{-1} , но в спектре сополимера эта полоса перекрывается интенсивной полосой поглощения C=O-групп ВА-звеньев (1735 см^{-1}). Поэтому для оценки изменений, происходящих в этиленовой части сопо-

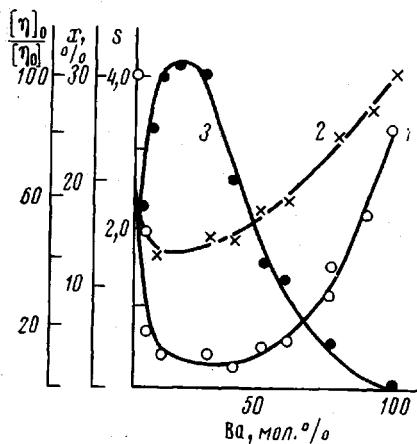


Рис. 1

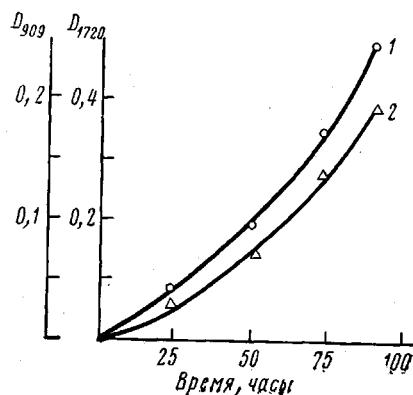


Рис. 3

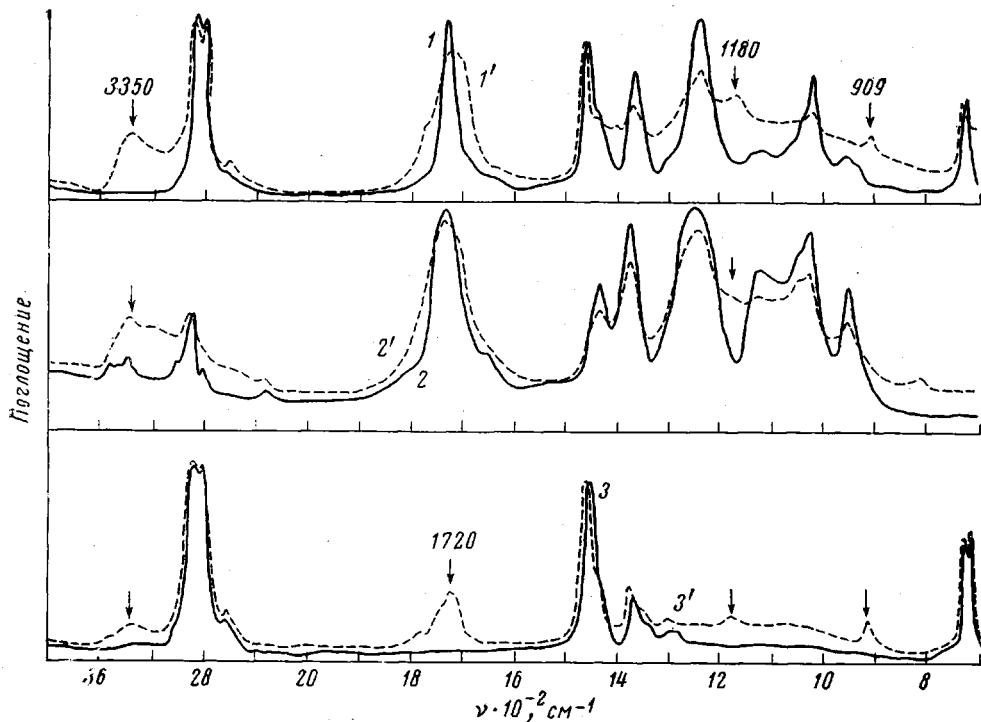


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость изменения гель-фракции x (1), вязкости растворимой части $[\eta]/[\eta_0]$ (2) и числа разрывов s (3) от состава СЭВ

Рис. 2. ИК-спектры исходных (1—3) и облученных (1' — 3') образцов СЭВ (8 мол. % ВА) (1, 1'), ПВА (2, 2') и ПЭ (3, 3')

Рис. 3. Кинетика изменения оптической плотности полосы 1720 (1) и 909 см^{-1} (2) при фотоокислении СЭВ

лимера, была выбрана полоса поглощения 909 см^{-1} . Интенсивность этой полосы, как было показано для облученного ПЭ, изменяется синхронно с интенсивностью полосы поглощения 1720 см^{-1} (рис. 3). Зависимость интенсивности полосы 909 см^{-1} (рис. 4) от содержания ВА-звеньев для исследуемого ряда полимеров имеет экстремальный характер, указывая на максимальное накопление винильных групп сополимером, содержащим 10—20 мол. % ВА.

Уменьшение интенсивности полос поглощения 1735, 1375, 1243, 1025, 945 cm^{-1} в спектре облученного сополимера, относящихся к поглощению ацетатных групп, свидетельствует об их распаде. Наиболее удобной для наблюдения за расщеплением ВА-звеньев является полоса поглощения 945 cm^{-1} . Как видно из рис. 4, снижение интенсивности этой полосы прямо пропорционально содержанию ВА в сополимере. Следовательно, распад ацетатных групп идет независимо от второго сомономера и определяется только содержанием ВА в сополимере.

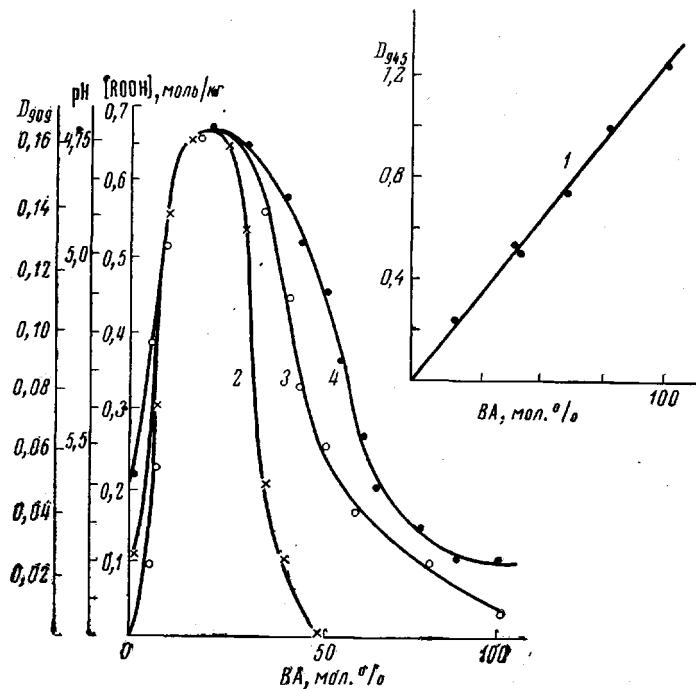


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности полос поглощения 945 (1) и 909 cm^{-1} (2), количества образующихся в процессе фотоокисления гидроперекисных групп (3) и рН водного раствора (4) от состава сополимера в процессе фотоокисления

Изменение числа разрывов (рис. 1), интенсивности полосы поглощения винильных групп, количества гидроперекисных групп и кислых продуктов (рис. 4) в зависимости от содержания ВА имеет экстремальный характер. Сопоставление этих кривых указывает на наличие корреляции между числом разрывов, образованием винильных и кислородсодержащих групп, возникающих при фотоокислении СЭВ в его этиленовой части. Исследования методом ЭПР-спектроскопии [5] показали, что при фотолизе сополимера с малым содержанием ВА преобладают радикалы, образующиеся за счет фотодеструктивных процессов полиметиленовой цепи.

Экстремальный характер процессов, связанных с окислением этиленовых сегментов, можно объяснить тем, что в сополимере, содержащем очень мало ацетатных групп, мала скорость инициирования, а в чистом ПВА концентрация звеньев этилена равна нулю и соответственно равна нулю скорость окисления этиленовых сегментов.

Таким образом, процесс фотоокисления СЭВ представляет собой сочетание двух процессов: окисления этиленовых сегментов, усиливающегося с введением собственных хромофоров — ВА-звеньев, и расщепления боковых ацетатных групп, развивающегося независимо от второго сомономера.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20 X 1975.

ЛИТЕРАТУРА

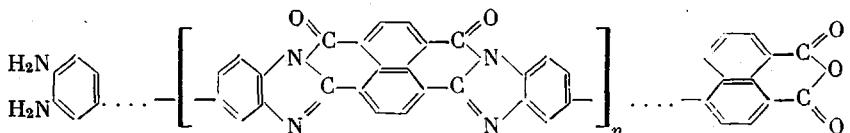
1. Ф. И. Дунтов, Р. А. Тертерян, В. Х. Крундель, Ю. А. Шеллингер, Г. М. Чинаева, Р. Н. Полякова, Пласт. массы, 1972, № 1, 19.
2. Н. В. Даниэль, А. П. Кейв, А. В. Клопова, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 45, 1530, 1972.
3. В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, М. И. Белицкий, Д. Я. Топтыгин, Материалы симпозиума по методам оценки и практическому применению стабилизаторов и синергических смесей, НИИТЭХим, 1973, стр. 37.
4. А. Л. Голденберг, Л. И. Тарутина, Г. П. Фраткина, Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 139.
5. Л. И. Лугова, А. В. Стafeев, П. И. Селиванов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1974, № 9, 49.

УДК 541.64 : 542.954

О ПРЕДОТВРАЩЕНИИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИОННЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИАМИНОАМИДОКИСЛОТ

Б. И. Лиогонький, Е. А. Казанцева, С. И. Белых,
И. И. Тугов, А. А. Берлин

В настоящее время интереснейшими с точки зрения термостабильности, а также полупроводниковых свойств являются полиарилен-бис-бензимидазолы (ПАБ) на основе диангидридов перитетракарбоновых кислот [1]. Их высокая термическая устойчивость обусловлена формированием при одностадийном синтезе в полифосфорной кислоте структуры, соответствующей ожидаемой. Это связано не только с прочностью и легкостью образования шестичленного гетероцикла, но и с малой активностью электрофильных центров в шестичленном ангидридном цикле



по отношению к аминогруппам незавершенных участков цепи в ходе синтеза.

Тем не менее, даже при использовании диангидрида 1,4,5,8-нафтилентетракарбоновой кислоты низкотемпературная стадия синтеза ПАБ — синтез полиаминоамидокислот (ПААК) на больших глубинах поликонденсации сопровождается вначале разветвлением макромолекул, а затем образованием микрогелевых систем (участок с постоянным значением константы Хаггинса сменяется участком с резким ее возрастанием). Такие процессы могут протекать как в ходе синтеза, так и при хранении — при более низких температурах.

Нами установлено, что гелеобразование обусловлено уменьшением, по мере увеличения молекулярной массы, математического ожидания реакции ангидридных групп с малоосновными NH₂-группами в цепи ПААК. На основании указанного механизма показана возможность предотвращения гелеобразования реакционных растворов ПААК добавлением первичных аминов (на участке, где константа Хаггинса постоянна), выводящих ангидридные группы из реакции на глубоких стадиях поликонденсации.

В качестве добавок нами были исследованы первичные амины с pK_a в интервале 4,6—10,6 и показано, что по мере повышения основности первичные амины существеннейшим образом увеличивают стабильность реакционных растворов ПААК вплоть до полного устранения гелеобразования.