

5. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413, 1961.
6. D. W. McCall, W. P. Slichter, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1861, 1958.
7. X. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
8. R. A. Pasternak, J. F. Schinscheimer, J. Heller, J. Polymer Sci., 8, A-2, 467, 1970.
9. А. Е. Чалых, Новое в методах исследования полимеров, «Знание», 1975, стр. 24.
10. А. Е. Чалых, Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
11. Р. М. Васенин, Докторская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1965.
12. Н. А. Шипачева, С. П. Орлова, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., А14, 1132, 1972.
13. В. А. Кондратьев, Строение атомов и молекул, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 273.

УДК 541.64:543.2

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИКАРБОНАТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

*Хожлов А. А., Рудакова Т. Е., Павлов Н. Н.,
Смирнова О. В.*

Поликарбонат на основе дифенилолпропана обладает низкой химической устойчивостью по отношению к растворам щелочей. В работе [1] была исследована деструкция пленок и блоков этого поликарбоната в водных растворах щелочей и показано, что процесс гидролитической деструкции протекает во внешней диффузионно-кинетической области, причем размеры реакционной зоны практически не изменяются в ходе эксперимента, приближаясь к размеру монослоя. Это позволяет принять, что процесс деструкции протекает с поверхности образца. Представлялось интересным выяснить влияние химического строения поликарбонатов на их реакционную способность при деструкции в щелочных средах в гетерогенных условиях.

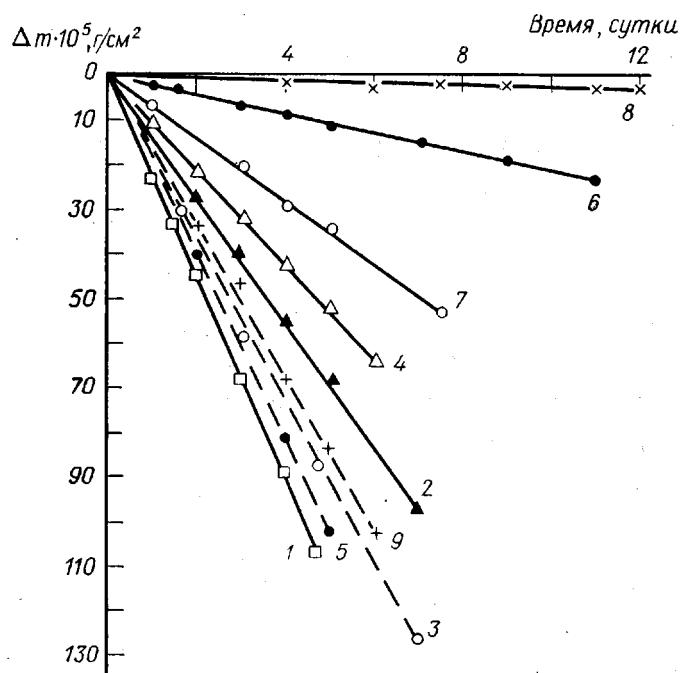
Поликарбонатные пленки толщиной $40 \pm 2 \text{ мкм}$ получали методом полива из раствора в хлороформе. Условия изготовления пленок соблюдали одинаковыми для всех изученных поликарбонатов. Из пленок вырезали образцы с площадью поверхности 16 см^2 . Образцы взвешивали с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$ и погружали в раствор KOH определенной концентрации. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из сосуда, промывали в дистиллированной воде и взвешивали. На основании полученных результатов строили зависимости изменения массы пленок во времени.

На рисунке приведены зависимости изменения массы поликарбонатов различного химического строения от продолжительности деструкции в 30%-ном водном растворе KOH при 25° . Соблюдение прямолинейной зависимости и неизменность средневязкостной молекулярной массы в течение эксперимента позволяют сделать предположение о протекании реакции деструкции с поверхности образца, т. е. о нулевом порядке реакции по полимеру. Аналогичные данные были получены при гидролитической деструкции поликарбоната на основе дифенилолпропана в работе [1].

Поликарбонаты, приведенные в табл. 1, можно условно разделить на две группы. К первой относятся статистические сополимеры, в основной цепи которых отсутствует регулярное чередование мономерных звеньев; ко второй — гомополимеры регулярного строения.

Рассматривая поведение полимеров первой группы, можно отметить, что скорость процесса гидролитической деструкции мало меняется при изменении состава полимера (рисунок, табл. 1). Для полимеров второй группы имеет место значительное влияние химического строения полимеров на их реакционную способность.

Согласно данным работы [1], гидролиз поликарбоната на основе дифенилолпропана протекает через стадию присоединения иона гидроксила по карбонильной группе. Следовательно, для понижения скорости гидролити-



Изменение массы образцов поликарбонатов под действием 30%-ного KOH при 25°. Номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1

ческой деструкции необходимо осуществить защиту карбонатной группы в элементарном звене поликарбоната. Возможны два пути изменения химического строения полимера с целью уменьшения скорости деструкции в щелочных растворах. В общем случае, если реакция протекает по закону деполимеризации (с конца полимерной молекулы), то целесообразно введение в основную цепь полимера гидролитически стабильных заместителей. Если деструкция протекает по закону случая, то наиболее эффективной представляется защита реакционного центра посредством введения

Таблица 1

Значения $k_{\text{эф}}$ процесса гидролитической деструкции поликарбонатов под действием 30%-ного KOH при 25°

Полимер, №	Исходные дифенолы	$k_{\text{эф}} \cdot 10^6$, $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$
Статистические сополимеры		
1	1,2-Ди-(оксиметил)карборан и 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропан	87,5
2	2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан и фенил-1,4-дизоцианат	11,8
3	2,2-Ди-(4-окси-3,5-дигидрофенил)пропан и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан	14,2
4	2,2-Ди-(4-окси-3-иодфенил)пропан и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан	7,4
Гомополимеры		
5	5,5-Ди-(4-оксифенил-4,7-метаногексагидро)индан	15,6
6	5,5-Ди-(4-оксиметил-3-фенил-4,7-метаногексагидро)-индан	1,4
7	2,2-Ди-(4-окси-3,5-метилфенил)пропан	4,9
8	2,2-Ди-(4-окси-3,5-хлорфенил)пропан	0,1
9	2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан	12,8

объемистых заместителей в *ортого*-положение бензольного кольца по отношению к карбонильной группе. Наши экспериментальные данные лучше соответствуют последнему механизму, так как в случае протекания деструкции полимера по закону деполимеризации введение гидролитически стабильной цепочки с карбонатным ядром привело бы к значительному увеличению устойчивости полимера 1 (табл. 1) в KOH, чего в нашем случае не наблюдается.

Наибольший эффект в понижении скорости деструкции наблюдается у полимера 8, в котором все *ортого*-положения бензольного кольца в реакционном центре замещены атомами хлора. Влияние заместителей в *ортого*-положении по отношению к карбонатной группе можно проследить на примере полимеров 5 и 6. Как видно из рисунка, введение группы CH_3 в *ортого*-положение резко повышает стабильность полимера в KOH. В этом случае защита посредством группы CH_3 достаточно очевидна.

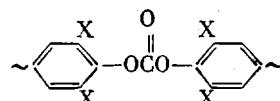
При объяснении влияния химического строения на реакционную способность низкомолекулярных и высокомолекулярных органических соединений в гомогенных условиях используют различные корреляционные уравнения [2]. Представляло интерес использовать такой подход для объяснения различной реакционной способности поликарбонатов, деструкция которых протекает во внешней диффузионно-кинетической области, т. е. с поверхности образцов. Поскольку процесс проводили при перемешивании, можно предположить, что состояние щелочных растворов (ионов гидроксила и молекул воды) на поверхности исследуемых поликарбонатов будет одинаковым.

Для объяснения полученных результатов воспользуемся уравнением Тафта [2], связывающим реакционную способность органических соединений с их химическим строением. Для гидролиза карбонилсодержащих соединений в основных средах уравнение Тафта имеет вид

$$\lg k_{\text{аф}} = \lg k_{\text{аф}}^0 + \rho\sigma_i + \delta E_s,$$

где σ_i и E_s — индукционные и стерические константы заместителей, ρ и δ — индукционные и стерические константы реакции соответственно.

Рассмотрим влияние на карбонатную группу одновременно четырех заместителей, находящихся в *ортого*-положении бензольных ядер



Влияние бензольного кольца через группировку $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ будет сказываться в гораздо меньшей степени и учитывать его мы не будем.

Логарифмы констант скоростей процесса гидролитической деструкции и константы заместителей приведены в табл. 2. Исходя из этих данных видно, что при монотонном уменьшении стерической константы замести-

Таблица 2

Значения $k_{\text{аф}}$ процесса гидролиза и констант заместителей поликарбонатов

Заместители в <i>ортого</i> -положении бензольного кольца	σ_i	E_s	$\lg k_{\text{аф}}$
H, H, H, H	0	4,80	-6,9
H, CH_3 , H, CH_3	-0,10	2,40	-7,3
Cl, Cl, Cl, Cl	1,88	-0,96	-8,8

теля E_s имеет место понижение $k_{\text{аф}}$ процесса гидролиза поликарбонатов, причем зависимость $E_s - \lg k_{\text{аф}}$ близка к линейной. Зависимость $\sigma_t - \lg k_{\text{аф}}$ имеет немонотонный характер. Поскольку нет линейной корреляции между σ_t и E_s и, учитывая линейную связь $\lg k_{\text{аф}}$ с E_s , можно считать, что наибольшее влияние на реакционную способность карбонатной группы оказывает стерический фактор E_s . Это вполне объясняет причину высокой устойчивости поликарбоната, содержащего четыре атома хлора в орто-положениях.

Таким образом, можно считать, что наиболее эффективным способом повышения гидролитической устойчивости поликарбонатов в щелочных растворах является введение объемистых заместителей в орто-положения бензольных ядер реакционного центра.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
15 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Павлов, А. А. Хохлов, Т. Е. Рудакова, С. С. Кулёва, Высокомолек. соед., A18, 1591, 1976.
2. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966, стр. 469.

УДК 541.64:539.3

О МЕХАНИЗМЕ РАЗРУШЕНИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Заварова Т. Б., Вишневская И. Н., Батуева Л. И.,
Потепалова С. Н., Савельев А. П., Малинский Ю. М.

Согласно современным представлениям основную роль в поглощении энергии удара в стеклообразных полимерах, модифицированных эластомерами, играет образование и рост мельчайших волосных трещин — «крейз» [1, 2]. Предполагается, что количество волосных трещин, образовавшихся благодаря присутствию гидростатического напряжения на эластомерных включениях, увеличивается путем их динамического ветвления [3, 4]. Такой механизм поглощения энергии удара сложился на основании изучения ударопрочного ПС (УПС) и АБС-пластиков и не является достаточно выясненным для более пластичного ПВХ. Для объяснения повышенных значений прочностных характеристик ПВХ, модифицированного сополимером метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС), одни авторы используют теорию усиления в результате образования субмикротрещин [5, 6], другие связывают это с увеличением локализованной текучести в области частиц каучукообразного модификатора [7].

Цель данной работы — выяснение механизма влияния МБС на деформационные свойства ПВХ путем изучения взаимосвязи прочностных и структурных характеристик материалов.

ПВХ С-60П или С-58 ($M=60\,000$) перерабатывали при 165° на вальцах в присутствии стабилизаторов на основе свинца и модификатора (МБС). Образцы прессовали при 170° под давлением $2 \cdot 10^3$ Па. Кривые растяжения снимали на разрывной машине со скоростью 0,2 и 20%/сек. Ударную прочность определяли по ГОСТ 4647-69 на образцах типа 2 с надрезом. Одноосное динамическое растяжение при скорости 4 м/сек проводили на вертикальном копре с пьезодатчиками. Ошибка в измерении напряжений и деформаций составляла $\pm 1,5\%$. Долговечность образцов