

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б)XXII

1980

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.458.82

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Панина Н. И., Аверьянова В. М., Гольбина Т. Г.,
Ананьев Л. Г., Зеленев Ю. В.*

В последнее время большое внимание уделяется модификации целлюлозных материалов добавлением различных полимерных компонентов с целью улучшения их качества и придания новых свойств [1].

В данной работе при помощи комплекса методов изучали термические свойства полимерных смесей с целью характеристики их совместимости.

Исследовали производственные образцы триацетата целлюлозы (ТАЦ) со степенью замещения 295 и молекулярной массой $M_n=7,2 \cdot 10^4$ и вторичный ацетат целлюлозы (ДАЦ) с такой же ММ и степенью замещения 235. Вторым компонентом служил бисерный ПВА с $M=7,5 \cdot 10^4$.

Образцы готовили в виде пленок различного состава из 3%-ных растворов в ацетоне для ДАЦ — ПВА и метиленхлориде для ТАЦ — ПВА; толщина полученных пленок составляла $0,03 \pm 0,01$ мм. Пленки для испытаний высушивали в вакууме при 50° и прессовали в таблетки под давлением $4 \cdot 10^6$ кг/м². Термомеханические кривые снимали на динамометрических весах Каргина при постоянном напряжении $8 \cdot 10^4$ кг/м² в интервале температур от 20 до 400° . ДТА проводили по ранее разработанной методике [2].

Динамический ТГА проводили на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей. Ошибка при определении температур составляла 2° , при расчете величины условной энергии активации — 10%.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые ацетатов целлюлозы (АЦ), ПВА и их смесей различного состава.

Переход в вязкотекучее состояние осуществляется в температурном интервале, величина которого тем больше, чем выше содержание второго компонента в смеси. На кривых ДТА при этих же температурах начинает фиксироваться эндотермический эффект, связанный с плавлением ТАЦ-блоков [3]. В области стеклования на кривых ДТА происходит ступенча-тое изменение базисной линии вследствие появления сегментальной подвижности [4, 5]. Интенсивность этого перехода возрастает с уменьшением степени замещения АЦ.

Полученные температуры переходов в высокоэластическое T_c и вязкотекучее T_t состояния, определенные из термомеханических кривых для смесей различного состава, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, температуры переходов в высокоэластическое и вязкотекучее состояния поникаются достаточно равномерно до концентрации ПВА 40 вес. %. При дальнейшем увеличении концентрации второго компонента в смеси наблюдалась резкое падение T_c и T_t почти до значений температур переходов, характерных для чистого ПВА. По зависимости T_t от состава смесей определяли величину изменения энталпии перехода в вязкотекучее со-

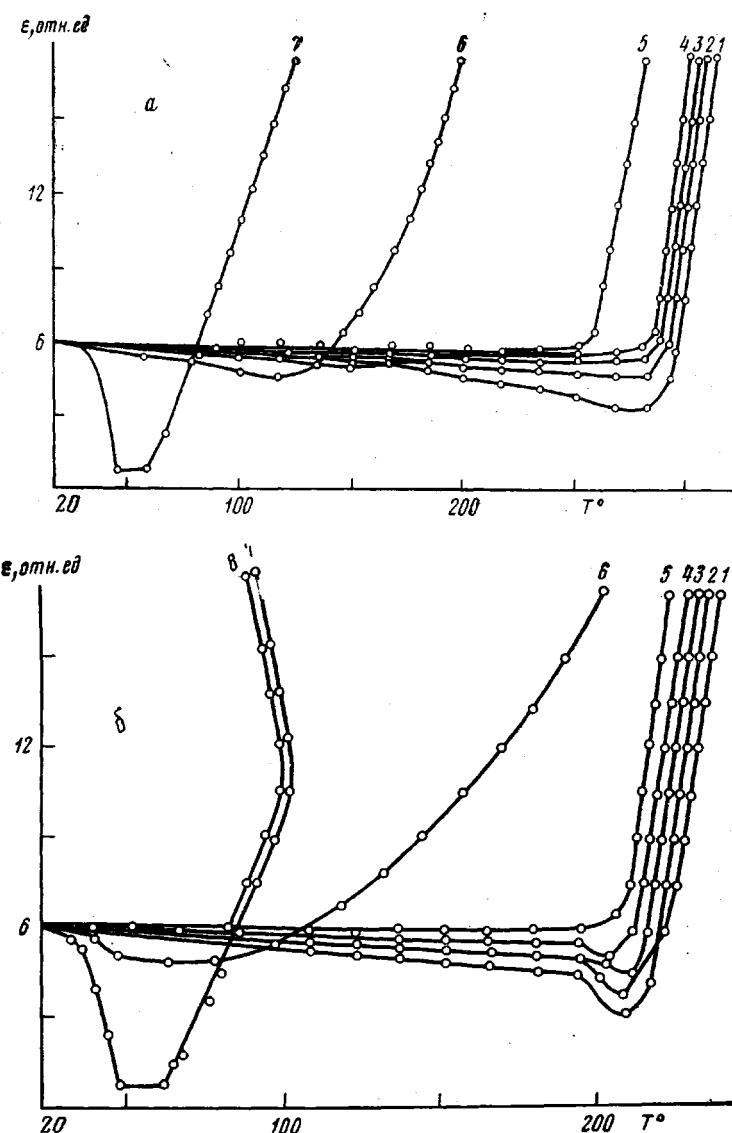


Рис. 1

Рис. 1. Термомеханические кривые смесей ТАЦ-ПВА (а) и ДАЦ-ПВА (б) различного состава:

1 — ТАЦ (а), ДАЦ (б), 2 — 9 : 1, 3 — 8 : 2, 4 — 7 : 3, 5 — 6 : 4, 6 — 5 : 5, 7 — ПВА не прогретый, 8 — ПВА, прогретый при 70°

Рис. 2. Зависимость T_g (1, 2) и T_c (3, 4) от состава смесей на основе ТАЦ (1, 3) и ДАЦ (2, 4)

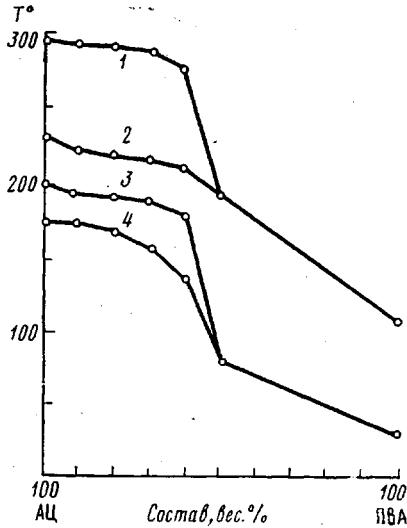


Рис. 2

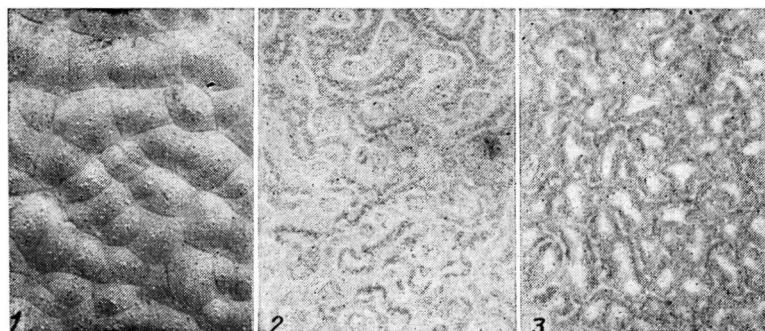


Рис. 3. Микрофотоснимки пленок из смесей ДАЦ с ПВА (1 - 9 : 1; 2 - 6 : 4; 3 - 5 : 5)

стояние ΔH по уравнению Журкова [6] (таблица)

$$\Delta H = \frac{RT_{\tau}T'_{\tau}}{(T_{\tau}-T'_{\tau})} N_1,$$

где R — универсальная газовая постоянная, T_{τ} и T'_{τ} — температуры перехода в вязкотекучее состояние АЦ и смесей на их основе соответственно, N_1 — мольная доля ПВА.

ΔH , характеризующая прочность структуры смесей, для системы ТАЦ — ПВА уменьшается в 5 раз при повышении содержания второго компонента от 10 до 50 вес.%. Уменьшение степени замещения АЦ приводит к снижению величины ΔH в 2 раза лишь при малой концентрации ПВА в системе. Если содержание второго компонента достаточно велико, то значения ΔH становятся меньше в системе ТАЦ — ПВА, чем для сме-

Величина ΔH перехода в вязкотекучее состояние смесей АЦ — ПВА

С ПВА, вес. %	ΔH , кДж/моль	
	ТАЦ — ПВА	ДАЦ — ПВА
10	74,6	35,7
20	36,6	40,7
30	21,9	39,0
40	15,8	40,5
50	12,7	16,8

сей на основе ДАЦ. Для смесей, содержащих АЦ со степенью замещения 235, ΔH почти не изменяется при увеличении концентрации ПВА от 10 до 40 вес.%. Так как наличие зависимости T_{τ} от состава принимается за признак совместимости полимеров [7], рассмотренные системы можно считать механически совместимыми (псевдосовместимыми) [8, 9]. Для концентрации ПВА 40 вес.% АЦ в смеси является дисперсионной средой, при более высоких концентрациях второго ингредиента — дисперской фазой. Об этом свидетельствуют микрофотоснимки пленок (рис. 3).

Принимая во внимание, что между структурой механических смесей и энергией активации их термического распада существует прямая зависимость [8], изучали скорость потери массы при нагревании смесей АЦ — ПВА.

Для расчета условной энергии активации E_a и порядка реакции n процесса деструкции использовали метод Фримена — Кэрролла [10]

$$\frac{-\frac{E_a}{2,3R} \Delta(1/T)}{\Delta \lg w_r} = -n + \frac{\Delta \lg \frac{dw}{dt}}{\Delta \lg w_r},$$

где T — температура, К; $\frac{dw}{dt}$ — скорость потери массы в момент времени t , $w_r = w_c - w$, w_c — потеря массы при завершении реакции, w — общая потеря массы до времени t ; R — универсальная газовая постоянная.

Процесс деструкции системы АЦ — ПВА протекает в две стадии: потеря массы на первой стадии составляет ~70% (температурный интервал 280–370°), порядок реакции равен 1,5; потеря массы на второй стадии, для которой характерна небольшая скорость процесса деструкции, происходит в температурном интервале 370–500°, а порядок реакции в 2 раза меньше чем на первой стадии. Результаты расчетов E_a представлены на рис. 4. Отклонение рассчитанной из экспериментальных данных E_a от аддитивной величины служит признаком образования механически совместимых систем, характеризующихся малой термостабильностью [8]. При увеличении степени замещения АЦ условная энергия активации незначительно возрастает, приближаясь при содержании ПВА более 40 вес.% к величине, характерной для чистого ПВА. Для второй стадии деструкции E_a мало зависит от степени замещения, что следует из механизма деструкции АЦ [11].

При сравнении температур начала деструкции, определенных из данных ТГА, с температурой перехода ввязкотекучее состояние видно, что для системы ТАЦ — ПВА введение второго компонента незначительно понижает температуру перехода T_t , так что разница между T_t и температурой начала деструкции невелика; для смесей ДАЦ — ПВА температура начала деструкции выше температуры текучести на 30–35°, что позволяет рекомендовать ПВА в качестве ингредиента для ДАЦ.

Таким образом, если сравнить результаты, полученные термомеханическим методом, ДТА и ТГА, то характеристика совместимости по термодинамическим параметрам процесса деструкции оказывается подобной оценке по зависимости T_c от концентрации второго компонента.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
3 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A20, 3, 1978.
2. А. С. Бунтяков, В. М. Аверьянова, Н. И. Галкина, Пласт. массы, 1961, № 3, 71.
3. В. Б. Рыжов, Н. Ф. Бакеев, Т. Б. Корогаева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 139.

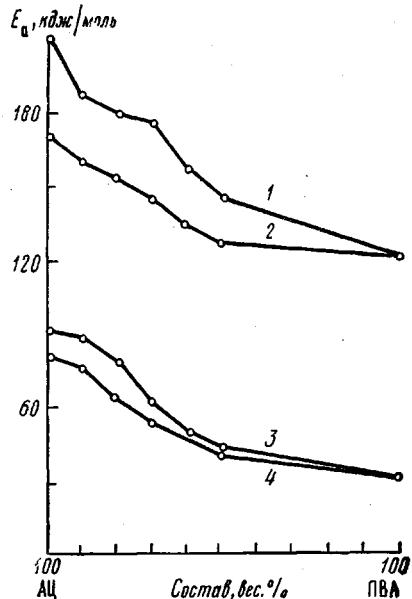


Рис. 4. Зависимость E_a от состава смесей ТАЦ (1, 3) и ДАЦ (2, 4) с ПВА на I (1, 2) и II (3, 4) стадиях деструкции

4. W. Miller, E. du Pont, J. Polymer Sci., 15, 2335, 1971.
 5. A. C. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., A13, 819, 1971.
 6. С. Н. Журков, Труды I и II Конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
 7. A. A. Tager, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978, стр. 478.
 8. C. Vasele, F. Sandru, Makromolek. Chem., 110, 20, 1967.
 9. Yu. W. Selenev, Plaste und Kautschuk, 20, 253, 1973.
 10. E. Freeman, B. Carrole, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
 11. C. DePuy, R. Kihg, Chem. Rev., 60, 431, 1960.
-

УДК 541.64:547(39+245)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИАЛКИЛЕНОКСИАЛКИЛСИЛАНАМИ

**Фомин В. А., Радбиль Т. И., Этлис В. С.,
Штаркман Б. И.**

При изучении перекисных инициаторов радикальной полимеризации заслуживает внимания исследование взаимосвязи между строением, термической стабильностью перекиси и свойствами получаемого полимера. В этом отношении интересны перекисные соединения, содержащие в молекуле более одной перекисной группы [1, 2].

В настоящей работе поставлена задача изучить инициирующую способность новых кремнийсодержащих перекисей в зависимости от количества —O—O-фрагментов в молекуле инициатора, а также оценить влияние структуры перекиси на процесс протекания полимеризации и молекулярную массу получаемого ПММА.

Исследуемые кремнийсодержащие перекиси получали взаимодействием β -гидроксиэтилен(пропилен)терт-бутилперекиси с соответствующими хлоралкилсиланами в органическом растворителе в присутствии основания. Данные элементного анализа и молекулярные массы соответствуют синтезированным перекисям. Трет-бутилпероксиэтиленокситриметилсилан $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (I) n_{D}^{20} 1,4100. Найдено, %: C 52,38; H 10,65; Si 13,50; O_{акт} 7,74; M = 204. Вычислено, %: C 52,42; H 10,68; Si 13,59; O_{акт} 7,76; M = 206. Трет-бутилпероксиэтиленокситриметилсилан $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (II) n_{D}^{20} 1,4080. Найдено, %: C 54,45; H 10,90; Si 12,61; O_{акт} 7,26; M = 216. Вычислено, %: C 54,55; H 10,91; Si 12,73; O_{акт} 7,28; M = 220. Три-(терт-бутилпероксиэтиленокси)метилсилан $[(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_3\text{SiCH}_3$ (III) n_{D}^{20} 1,4278. Найдено, %: C 51,18; H 9,36; Si 6,21; O_{акт} 10,67; M = 448. Вычислено, %: C 51,58; H 9,50; Si 6,33; O_{акт} 10,86; M = 442. Три-(терт-бутилпероксиэтиленокси)метилсилан $[(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{SiCH}_3$ (IV) n_{D}^{20} 1,4239. Найдено, %: C 54,16; H 9,61; Si 5,80; O_{акт} 9,78; M = 491. Вычислено, %: C 54,54; H 9,92; Si 5,78; O_{акт} 9,92; M = 484. Термическое разложение перекисей I–IV изучали ампульным методом в атмосфере аргона.

Кинетику полимеризации MMA до глубоких конверсий изучали термометрическим методом [3]. Величина среднеквадратичной ошибки при определении конверсии MMA составляла 0,5%. Чистота MMA 99,9%. Для удаления кислорода реакционные смеси продували аргоном в течение 15 мин. Молекулярную массу полимера определяли по методике работы [4]. Расчет кинетических параметров полимеризации MMA, инициированной перекисями I–IV, проводили с использованием основного уравнения кинетики радикальной полимеризации. Константы скорости инициирования k_i рассчитывали по формуле

$$k_i = \frac{v_n^2 k_0}{[I][M]^2 k_p^2}$$

где v_n – начальная скорость полимеризации MMA, моль/л·с, определяемая при 2–3% конверсии; k_p и k_0 – константы элементарных реакций роста и обрыва цепи соответственно; $[I]$ – концентрация инициатора, моль/л; $[M]$ – концентрация MMA (принята равной 9,3 моль/л). Величину отношения $k_p/k_0^{1/2}$ определяли из температурной зависимости [5] $k_p/k_0^{1/2} = 85 \cdot e^{-4500/RT}$.