

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rather, I. Itchake, D. H. Kohn, J. Appl. Chem., 18, 2, 1968.
2. В. С. Солдатов, Г. С. Маненок, Э. М. Пахомова, В. И. Коробанова, Изв. АН БССР, серия химич., 1975, 36.
3. Э. М. Пахомова, А. Г. Блюм, О. Н. Власовская, А. В. Смирнов, С. Б. Макарова, Тезисы II Всесоюзного симпозиума по термодинамике ионного обмена, ИОНХ АН БССР, 1975, стр. 107.
4. А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак. Авт. свид. 280841, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
5. Пат. Японии, 49-18719. 1974.
6. Ю. А. Лейкин, С. Б. Макарова, А. В. Смирнов, А. П. Поликарпова, В. Я. Семених, Э. М. Пахомова, Г. И. Корельская, Г. И. Ильинский. Авт. свид. 568263, 1974.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. L. C. Thomas, R. A. Chittendeh, Spectrochim. Acta, 20, 467, 1964.
9. L. C. Thomas, R. A. Chittendeh, Spectrochim. Acta, 20, 489, 1964.
10. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, «Мир», 1972.
11. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 12, 1480, 1970.
12. Э. А. Чувелева, Н. К. Юфряткова, П. П. Назаров, К. В. Чмутов, Ж. физ. химии, 28, 93, 1972.
13. Т. В. Мекебишвили, Кандидатская диссертация, Москва, НИИПМ, 1970.
14. Л. В. Никитина, Кандидатская диссертация, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1976.

УДК 541.64:536.4

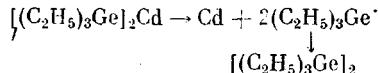
ВЛИЯНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

**Эльсон В. Г., Семчиков Ю. Д., Хватова Н. Л.,
Бычков В. Т., Титова С. Н., Разуваев Г. А.**

В работах Гладышева с сотр. [1–4] предложен метод «нецепного ингибирования» термоокислительной деструкции термостойких полимеров, основанный на связывании кислорода высокоэффективными акцепторами, например частицами металлов, образующихся в полимере при распаде заранее введенных солей. В частности, было показано, что дисперсии металлов повышают на 20–30° температуру начала интенсивного распада полиорганосилоксанов [5]. Температура разложения используемых органических солей Fe, Ni, Co, Cu около 200–300°, поэтому данный метод применим лишь к термостойким полимерам.

Представляло интерес выяснить эффективность метода «нецепной» стабилизации в приложении к полимерам винилового ряда. Очевидно, для этого необходимы соединения, разлагающиеся с выделением металла при температурах, существенно меньших температур разложения указанных полимеров. В данном отношении представлялся перспективным бис-(триэтилгермил) кадмий (БГК), впервые синтезированный Разуваевым с сотр. [6].

БГК – жидкость, интенсивный распад которой идет при температуре ниже 100° по схеме



Синтез Cd-наполненных полимеров осуществляли следующим образом. В мономер метилметакрилат или стирол, содержащий в качестве инициатора 0,5 вес.% ДАК, вводили БГК при остаточном давлении 10^{-2} тор. Полимеризацию проводили в ампулах при 70°. В процессе полимеризации в результате распада БГК образуется металлический Cd с размером частиц 1–6 мкм (метод электронной микроскопии, прибор «Tesla BS242»). Для определения характеристической вязкости ПММА об-

разы освобождали от Cd многократным центрифугированием растворов наполненного ПММА в ацетоне и последующим высаждением полимера в серный эфир. Кинетику термоокислительной деструкции оценивали методом ТГА на установке, описанной в работе [7]. Анализ продуктов распада ПММА, содержащего Cd, проводили на хроматографе «Цвет-4». Удельное объемное сопротивление ρ_v образцов изменили на установке [8] с использованием ячейки Иноокути и Акамату [9].

На рис. 1 представлены кинетические кривые термоокислительной деструкции ПММА, содержащего различное количество Cd. Из рис. 1 следует, что максимальный эффект увеличения термостабильности ПММА имеет место при содержании Cd 2,5 вес. % (кривая 4) соответствующий полимер практически устойчив за время эксперимента (6 час).

Качественный хроматографический анализ продуктов распада Cd-наполненного ПММА показал, что 4–5% летучих веществ являются про-

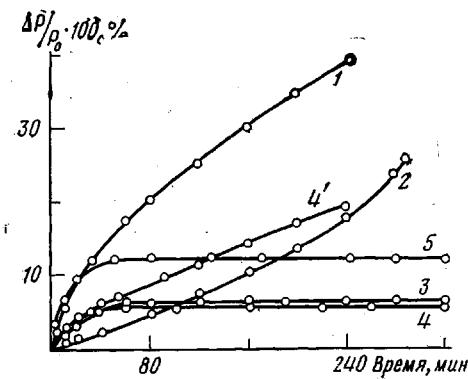


Рис. 1

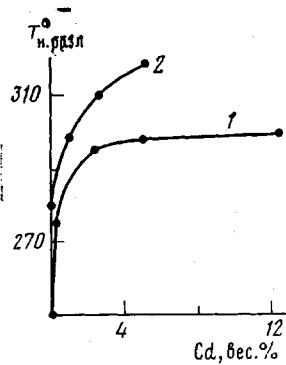


Рис. 2

Рис. 1. Термоокислительная деструкция металлонаполненного ПММА в изотермическом режиме при $250 \pm 1^\circ$

Концентрация Cd, вес. %: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 2,5; 5 — 5,0. 4' — ПММА, освобожденный от Cd переосаждением

Рис. 2. Зависимость начальной температуры разложения ПММА (1) и ПС (2) от содержания Cd. Скорость подъема температуры 10 град/мин

дуктами распада и окисления БГК. Это в основном $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$ и следы $[(C_2H_5)_3Ge]_2$, $(C_2H_5)_3GeH$.

Из рис. 2 следует, что температура начала интенсивного разложения полимера повышается на $40-50^\circ$ при достижении концентрации кадмия, равной 2,5–12,5 вес. %. Для определения энергии активации термоокислительной деструкции E_a проведен термический распад ПММА в интервале 250–280° и ПММА, наполненного 2,5 вес. % Cd в интервале 270–285°. Найдено, что при 10%-ной глубине распада E_a равны соответственно $8,8 \cdot 10^4$ и $2,1 \cdot 10^5$ дж/моль.

С целью получения данных, необходимых для выяснения механизма термоокислительной деструкции ПММА, синтезированного в присутствии БГК, были изучены некоторые свойства полимера. Оказалось, что значения характеристической вязкости $[\eta]$ ПММА, полученного в одинаковых условиях (0,5 вес. % ДАК, 70°) без БГК и в его присутствии соответственно равны 0,5 и 0,1 дL/g. Методом ИК-спектроскопии показано, что макромолекулы ПММА содержат группы $Ge(C_2H_5)_3$. Для $Ge(C_2H_5)_3$ -фрагмента характерны следующие полосы поглощения: 1460, 1420, 1370, 1205, 1010 и 960 cm^{-1} [10]. В спектре ПММА, полученного в присутствии БГК, четко проявились полосы 970 и 1000 cm^{-1} , отвечающие связи $Ge-C$ (асимметричные колебания). Далее изучена термоокислительная деструкция ПММА, полученного в присутствии 2,5 вес. % Cd, но освобожденного от него переосаждением. Из

рис. 1 (кривая 4') следует, что указанный полимер более устойчив по сравнению с ПММА, синтезированным без БГК.

Для доказательства взаимодействия Cd с O₂ в процессе деструкции было измерено удельное объемное сопротивление ПММА, содержащего 10 вес. % Cd, до и после прокаливания порошка полимера при 250° в течение 6 час. Оказалось, что значение ρ_v повышается от $8 \cdot 10^6$ до $1,5 \cdot 10^{11}$ ом·см, что объясняется образованием окисной пленки на поверхности частиц металла.

Совокупность рассмотренных данных позволяет представить следующим образом механизм стабилизирующего действия продуктов распада БГК на термоокислительную деструкцию ПММА. Акцептирование кислорода Cd и $[(C_2H_5)_3Ge]_2$ обусловливает основной эффект в повышении

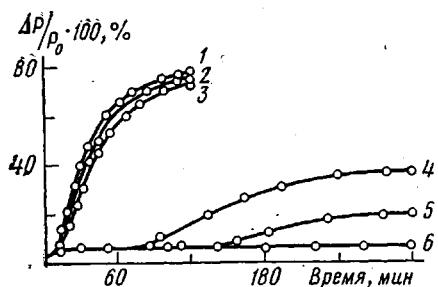


Рис. 3. Термоокислительная деструкция в изотермическом режиме при 250±1° ПММА, наполненного Al (1–3) и Zn (4–6)

Содержание металлов, вес. %: 1 – 1,0; 2 – 3,0; 3 – 5,0; 4 – 0,6; 5 – 1,0; 6 – 3,0

термостабильности полимера. Определенную роль играет также увеличение стабильности макромолекул ПММА вследствие замены малоустойчивых конечных аллильных групп на группы $(C_2H_5)_3Ge$. При разложении БГК в процессе полимеризации метилметакрилата часть $(C_2H_5)_3Ge$ -радикалов инициирует полимеризацию, часть участвует в реакции обрыва с макрорадикалами ПММА. Существенное уменьшение характеристической вязкости ПММА при полимеризации метилметакрилата в присутствии БГК указывает на то, что ограничение материальных цепей имеет место в основном за счет последней реакции. Часть радикалов $(C_2H_5)_3Ge$ рекомбинирует с образованием $[(C_2H_5)_3Ge]_2$, другая участвует в передаче цепи с образованием $(C_2H_5)_3GeH$.

Стабилизирующее действие БГК проявляется также при термоокислительной деструкции ПС. Температура начала разложения ПС, наполненного 2,5 вес. % Cd, повышается на 30° (рис. 2, кривая 2). Значение E_a возрастает от $1,7 \cdot 10^5$ до $2,2 \cdot 10^5$ дж/моль (15% распада) по сравнению с ненаполненным ПС.

Известно, что термоокислительная деструкция ПММА и ПС включают реакции окисления, разрыва и деполимеризации цепей [7]. Наблюдаемые значительные эффекты стабилизации обусловлены исключением первой инициирующей распад стадии окисления. В связи с широким распространением металлонаполненных полимеров, полученных введением в полимер готовых порошков металлов, представлялось интересным выявить влияние частиц металла на термоокислительную деструкцию полимерных матриц. С этой целью была изучена деструкция ПММА, наполненного Zn и Al (рис. 3). Композиции получены полимеризацией наполненных растворов ПММА в метилметакрилате. Исходная вязкость растворов в первом случае 3,1 Па·с, во втором 0,6 Па·с. Размер частиц Zn=10–20, Al=5–10 мкм. Степень окисления поверхности частиц Zn и Al оценивали по величине ρ_v порошков металлов. Получено $\rho_{Zn}=3,3 \cdot 10^3$, $\rho_{Al}=1,2 \cdot 10^9$ ом·см, что свидетельствует о глубокой степени окисления поверхности частиц Al и об относительно малой степени окисления частиц Zn. В полном соответствии с этими данными эффект стабилизации обнаружен лишь для Zn-наполненного ПММА. Из рис. 3 следует, что период индукции термоокислительной деструкции полимера возрастает с увеличением содержания Zn (кривая 6).

Таким образом, прием «ненециного ингибиования», предложенный ранее для термостойких полимеров, можно распространить на виниловые полимеры, распадающиеся путем деполимеризации, что стало возможным после синтеза ряда металлоорганических соединений, разрушающихся с выделением металла в мягких условиях ($T < 100^\circ$). Одним из преимуществ указанного метода по сравнению с известным является то, что БГК, как и порошки металлов, не подавляет полимеризацию и может быть введен в мономер или в раствор.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им Н. И. Лобачевского
Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 585, 1974.
2. Ю. А. Ершов, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., A19, 1267, 1977.
3. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 221, 399, 1975.
4. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Успехи химии, 45, 1695, 1976.
5. G. P. Gladyshev, V. A. Popov, Radikalische Polymerisation bis zu hohen Umsätzen, Berlin, 1978, s. 220.
6. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, Докл. АН СССР, 158, 382, 1964.
7. Н. А. Копылова, Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Высокомолек. соед., B12, 198, 1976.
8. Ю. Н. Химченко, М. М. Хворов, Л. С. Радкевич, Коллоидн. ж., 37, 608, 1975.
9. H. Inokuchi, H. Akamati, Solid State Phys., 22, 108, 1961.
10. А. Н. Егорочкин, С. Я. Хоршев, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, В. Т. Бычков, О. А. Круглая, Ж. органич. химии, 38, 276, 1968.

УДК 541(64+14)

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА

Ахмедов X., Евин И. А., Румянцев Б. М., Чaucer M. Г.,
Черкашин М. И., Балабанов Е. И.

В последнее время широко исследуются слои на основе поли-N-эпокси-пропилкарбазола (ПЭПК) [1], которые, хотя и обладают более низкой электрофотографической чувствительностью по сравнению со слоями на основе его аналога поли-N-винилкарбазола [2], выгодно отличаются от последних более высокими термомеханическими свойствами. Причиной понижения электрофотографической чувствительности может быть как увеличение расстояния между карбазольными группами за счет введения атома кислорода, так и более низкая молекулярная масса ПЭПК [2].

В данной работе проведены исследования электрофотографической чувствительности и квантовой эффективности генерации носителей тока для слоев на основе ПЭПК в зависимости от молекулярной массы полимера, а также от содержания добавки электронного акцептора 2-n-бромфенил-3-ацетилнафтохинона-1,4 [3].

Слои толщиной 2–10 мкм приготавливали поливом из раствора с известной концентрацией полимера и акцептора на полированные алюминиевые пластины 20×20 мм². ПЭПК, полученный методом анионной полимеризации на натрий-нафталиновом комплексе в тетрагидрофуране, подвергали трехкратному переосаждению из смеси бензола с n-гептаном. Молекулярные массы полимеров определены методом тепловых эффектов конденсации [4].

На рисунке показана спектральная зависимость квантового выхода генерации носителей тока β для слоев ПЭПК (кривая 1, $M_n=660$), а также для слоев ПЭПК с добавлением электронного акцептора с концентра-