

7. Treloar L. R. G. Calculations of elastic moduli of polymer crystals.— Polymer, 1960, v. 1, № 1, p. 95.
8. Manley T. R., Martin C. G. The elastic modulus of nylons.— Polymer, 1973, v. 14, № 12, p. 632.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.VII.1980

УДК 541.64:547.39

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ
В ПРИСУТСТВИИ 4-(4'-ФЕНИЛАЗОФЕНИЛАМИНО)-
5-МЕТОКСИ-1,2-БЕНЗОХИНОНА

Круль Л. П., Матусевич П. А.

Привитая полимеризация акрилонитрила (АН) в ПЭ приводит к существенному повышению его теплостойкости [1–5]. В результате появляется принципиальная возможность расширения температурного диапазона эксплуатации материалов на основе привитых сополимеров ПЭ и АН до температур, превышающих температуру плавления исходного немодифицированного ПЭ. Однако при эксплуатации изделий на основе указанных сополимеров в условиях воздействия повышенных температур и кислорода воздуха происходит их старение в результате развития процессов термической и термоокислительной деструкции макромолекул. Предотвращение развития деструктивных процессов, а следовательно, и сохранение полученных в результате прививки полезных свойств изделий (в частности, повышенной теплостойкости) является важной задачей.

Использование традиционных методов стабилизации [6] для решения этой задачи связано с рядом трудностей. Так, введение стабилизирующих добавок в массу привитого сополимера ПЭ с АН ограничено его неплавкостью [7]; введение же стабилизаторов в массу ПЭ до прививки приводит к ингибированию радикального процесса привитой полимеризации АН в ПЭ. Перспективным методом получения привитых сополимеров с повышенной устойчивостью к тепловому старению является метод, предполагающий проведение прививки в присутствии ингибиторов [8, 9], в частности аминопроизводных 1,2-бензохинона [9].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния одного из эффективных ингибиторов, а именно 4-(4'-фенилазофениламино)-5-метокси-1,2-бензохинона (АФАМБХ), на протекание жидкоконтактной привитой полимеризации АН в пленках ПЭ, а также на устойчивость полученного сополимера к термоокислительной деструкции.

Для исследования были использованы пленки ПЭ низкой плотности толщиной 30 ± 5 и 50 ± 5 мкм, полученные из ПЭ марки А (базовая марка 10812-020) с $M=2 \cdot 10^4$. АН и растворители (бензол, диэтиловый эфир, ДМФ) очищали по стандартным методикам, их физико-химические константы соответствовали справочным данным. АФАМБХ синтезировали по методике, аналогичной методике синтеза 4-(4'-анилино)-5-метокси-1,2-бензохинона [10], т. пл. АФАМБХ 225–227°. Привитую полимеризацию АН проводили при комнатной температуре методом прямого облучения пленок, помещенных в 10–70%-ные растворы АН в бензоле [11]. Содержание АФАМБХ составляло 0,1% от веса АН. Часть экспериментов для сравнения проводили в отсутствие ингибитора. В каждом опыте в одну ампулу помещали две пленки различной толщины, отношение веса раствора АН к весу ПЭ = 10 : 1. После прививки пленки промывали сначала диэтиловым эфиром при комнатной температуре, высушивали, взвешивали, затем отмывали ДМФ в аппарате Сокслетта и после высушки снова взвешивали. Содержание привитого ПАН ΔP определяли по результатам последнего взвешивания и выражали в процентах от веса ПЭ. Выход гомополимера $Q_{\text{ПАН}}$ определяли сложением веса осадка гомополимера и разности весов пленок, отмытых диэтиловым эфиром и ДМФ.

ИК-спектры привитых пленок снимали на спектрофотометре UR-20, электронные спектры — на спектрофотометре «Specord UV-VIS». О содержании метильных групп в образцах судили по отношению оптических плотностей D полос поглощения 1379 и 4310 см^{-1} в ИК-спектрах поглощения [12–15]. Устойчивость пленок к процессам термоокислительной деструкции определяли по кинетике поглощения кислорода при 170° и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ [16], а также по кривым ДТА, полученным на приборе «G-Derivatograf» при нагревании образцов измельченных пленок на воздухе со скоростью $2,5$ град/мин.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что АФАМБХ ингибирует как привитую, так и гомополимеризацию АН. Существенно, однако,

Условия и результаты привитой полимеризации АН в пленках ПЭ *

Толщина пленки, мкм	Концентрация раствора АН в бензole, вес. %	ΔP , %	QПАН, %	Эффективность прививки, %	Изменение линейных размеров пленок при прививке **, %			Индукционный период окисления, мин.
					Δl	Δh	Δd	
Без ингибитора								
30	10	5,5	12,7	38,7	1,1	2,5	5,0	40
50		5,7			1,5	2,5	4,5	
30	30	58,3	21,3	40,9	11	15	43	80
50		57,8			8	15	40	
30	50	138,9	40,2	39,2	25	27	26	40
50		140,9			27	25	35	
30	70	256,9	43,5	40,0	—	—	—	40
50		260,0			—	—	—	
В присутствии 0,1 вес.% АФАМБХ								
30	10	1,0	0	100	1,4	2,5	2,3	40
50		0,9			2,1	2,2	2,3	
30	30	9,8	3,7	35,0	3,5	2,5	6,5	110
50		9,6			2,8	3,0	5,1	
30	50	31,5	6,2	52,8	8	5	9	220
50		32,6			5	5	13	
30	70	54,7	9,0	50,8	16	10	22	120
50		54,8			15	10	26	

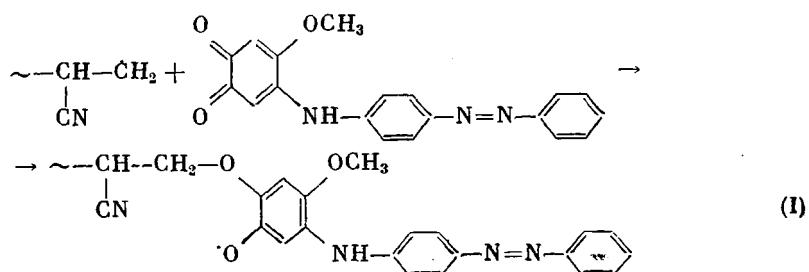
* Мощность дозы $0,56 \text{ Мрад/ч}$, доза 1 Мрад.

** Δl , Δh , Δd — изменение длины, ширины и толщины пленок.

что в присутствии АФАМБХ скорость гомополимеризации АН снижается в большей степени, чем скорость сополимеризации его с ПЭ. Так, например, введение АФАМБХ в 10%-ный раствор АН в бензоле приводит к уменьшению содержания привитого ПАН ΔP в 5,5 раза и к полному подавлению гомополимеризации АН. Введение АФАМБХ в более концентрированные растворы АН также сопровождается снижением ΔP в 5–6 раз. Эффективность прививки, характеризуемая отношением массы привитого ПАН к общей массе ПАН (привитого и гомополимера), возрастает при этом от 40 до 50%.

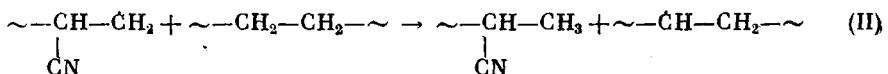
Независимость ΔP от толщины пленок, а также примерно одинаковое увеличение всех линейных размеров пленок при прививке (таблица) свидетельствуют о том, что ингибиранная АФАМБХ прививка протекает в объеме пленок ПЭ. Поскольку молекулы ингибитора имеют большие по сравнению с молекулами АН размеры, диффузия их в объем пленок ПЭ происходит с меньшей скоростью. В результате в пленке ПЭ создается более низкая концентрация ингибитора в АН, чем во внешнем растворе, что и приводит к повышению эффективности привитой полимеризации.

Снижение ΔP в присутствии АФАМБХ может быть обусловлено или обрывом растущей цепи ПАН на молекулах АФАМБХ, протекающим по схеме



или уменьшением числа привитых цепей за счет взаимодействия АФАМБХ с первичными радикалами, инициирующими прививку. В обоих случаях ингибитор химически связывается с полимером. Эксперимент показывает, что пленки, привитые в присутствии АФАМБХ, поглощают видимый и УФ-свет примерно в той же области, что и сам ингибитор, причем поглощение сохраняется и после отмычки пленок ДМФ, в котором хорошо растворяется ингибитор. В то же время спектры пленок, облученных в растворе АФАМБХ в отсутствие АН и отмытых ДМФ, не содержат полос, которые можно было бы отнести к АФАМБХ. Следовательно, уменьшение ΔP в присутствии АФАМБХ обусловлено в основном ингибированием процесса прививки, протекающим по предлагаемой схеме (I).

Можно предположить, что в сополимере, полученном по реакции ингибированной привитой сополимеризации, число привитых цепей остается практически неизменным, а их длина в среднем оказывается меньшей, чем в образцах, полученных в отсутствие ингибитора. Непосредственное определение длины привитых цепей в исследуемых образцах затруднено. Однако можно воспользоваться тем, что между числом привитых цепей и числом метильных групп, возникающих в результате прививки АН в ПЭ, существует прямая зависимость [14, 15]. По нашему мнению, появление метильных групп обусловлено передачей цепи от растущего макрорадикала ПАН на молекулы, содержащие атомы водорода, в частности на ПЭ



В соответствии со схемой реакции (I), можно было бы ожидать, что при ингибированной прививке число метильных групп будет оставаться неизменным. Однако, как видно из рис. 1, содержание метильных групп в привитых пленках ПЭ возрастает при увеличении ΔP независимо от того, присутствует или отсутствует ингибитор в системе. Это возможно лишь в том случае, когда АФАМБХ взаимодействует с небольшой частью макрорадикалов ПАН на начальных стадиях их роста. При этом вклад массы цепей ПАН, которые содержат химически связанный АФАМБХ, в общую величину ΔP оказывается небольшим. Соотношение между величинами ΔP в реакциях ингибированной и неингибированной прививки позволяет определить долю первичных радикалов, которые инициируют рост коротких привитых цепей, содержащих молекулы ингибитора.

Как видно из рис. 2, включение АФАМБХ в привитые цепи ПАН приводит к тому, что экзотермический пик, связанный с окислением ПЭ [17], смещается почти на 20° в сторону более высоких температур. Индукционные периоды окисления (таблица) у образцов сополимера, полученных в присутствии АФАМБХ, оказываются более высокими по сравнению с образцами с близкими ΔP , полученными в отсутствие ингибитора. Таким образом, введение АФАМБХ в АН позволяет не только повысить эффективность прививки, но и получить сополимер с повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции.

Из таблицы также видно, что продолжительность индукционного периода окисления привитых пленок, полученных в присутствии ингибитора, проходит через максимум в зависимости от концентрации взятого в реакцию АН. Поскольку содержание ингибитора в привитых пленках с разными ΔP практически одинаково, что следует из анализа кинетики ингибираванной прививки и непосредственно видно из электронных спектров по-

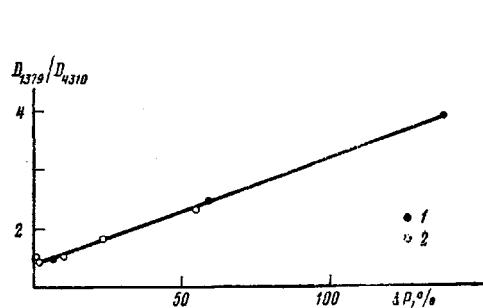


Рис. 1

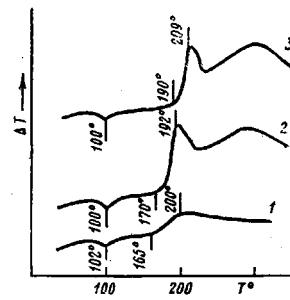


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной оптической плотности полосы поглощения 1379 cm^{-1} в ИК-спектрах привитых пленок от содержания ПАН. Образцы получены в отсутствие (1) и в присутствии АФАМБХ (2)

Рис. 2. Термограммы исходного ПЭ (1) и привитых пленок ПЭ с $\Delta P = 26,0$ (2) и $32,6\%$ (3), полученных в отсутствие (2) и в присутствии АФАМБХ (3)

глощания исследуемых образцов, экстремальную зависимость величины периода индукции окисления привитых пленок от концентрации АН в исходном растворе можно объяснить различием в морфологии привитых пленок с разными ΔP , которая оказывает влияние на реакционную способность макромолекул в процессах термоокисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gendrychowska-Bonamour A.-M. Étude des propriétés de quelques copolymers gref-fés. 2^ePartie: Étude des propriétés thermomécaniques, du module d'élasticité et de la déformabilité.— J. Chim. Phys., 1963, v. 60, № 9, p. 1038.
2. Власов А. В., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. Свойства двухкомпонентных волокон, получаемых методом радиационной привитой полимеризации из газовой фазы.— В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967, с. 545.
3. Буният-заде А. А., Портянский А. Е. Модифицированные гомополимеры и сополимеры α -олефинов.— Пласт. массы, 1967, № 7, с. 6.
4. Якимцов В. П., Куриленко А. И. Изучение методом ИК-спектроскопии влияния привитого полиакрилонитрила на теплостойкость ориентированных структур полизтилена.— Изв. высш. учебн. заведений. Серия Химия и химич. технология, 1972, т. 15, № 7, с. 1065.
5. Куриленко А. И., Круль Л. П. Усиление ориентированного полизтилена привитым полиакрилонитрилом.— Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 2, с. 401.
6. Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972.
7. Баттерд Г., Трэгер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
8. Куриленко А. И., Якимцов В. П. Ингибиованная радиационная привитая полимеризация акрилонитрила в пленках полизтилена.— Докл. АН БССР, 1972 т. 16, № 10, с. 901.
9. Круль Л. П. Модификация полимерных материалов методом ингибираванной привитой сополимеризации.— В кн.: Материалы конференции молодых ученых, посвященной 60-летию ВЛКСМ. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 420.
10. Wanzlick H.-W., Gahnke U. Basenkatalysierte Alkohol — addition an in situ erzeugte α -Chinone.— Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 3744.
11. Поликарпов А. П., Мартинович В. И., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. Влияние микрофазы привитого полимера на структуру невытинутых пленок полизтилена.— Докл. АН БССР, 1976, т. 20, № 4, с. 330.

12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Штолльке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 200.
13. Гольденберг А. Л. Определение $-\text{CH}_2$ -групп в сополимерах этилена с α -олефинами. — Ж. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, вып. 3, с. 510—515.
14. Буният-заде А. А., Кахраманов Н. Т., Осипов Е. А. Исследование влияния молекулярного веса и полидисперсности ПЭВП на процесс привитой сополимеризации с акрилонитрилом. — Докл. АН АзербССР, 1974, т. 30, № 6, с. 50.
15. Буният-заде А. А., Кахраманов Н. Т. Механизм радикальной привитой сополимеризации акрилонитрила с полиолефинами. — Азерб. химич. ж., 1975, № 6, с. 107.
16. Hawkins W. L., Hansen R. H., Matreyek W., Winslow F. H. The effect of Carbon Black on Thermal Antioxydants for Polyethylene. — J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 1, p. 37.
17. Ки Б. Дифференциальный термический анализ. — В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М.: Наука, 1966, с. 332.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Бе-
лорусского государственного университета
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
25.VII.1980

УДК 541.64:543.544:547.538.241

СИНТЕЗ И ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПОЛИМЕРОВ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

*Кольцова Л. С., Кузасев А. И., Чайсер М. Г.,
Черкашин М. И.*

Новый импульс исследованию процессов полимеризации соединений ацетиленового ряда и структуры образующихся продуктов дала обнаруженная недавно возможность синтеза на основе полиацетилены (поливинилена) высокопроводящих пленок [1]. В то время как полиацетилен представляет собой неплавкий, нерастворимый, легко окисляющийся продукт, полимеризация арилацетиленов под действием различных типов инициаторов приводит обычно к растворимым полимерам низкой ММ [2]. Вопрос о том, является ли низкая ММ полиарилацетиленов следствием инактивации реакционного центра в процессе роста цепи вследствие делокализации неспаренного электрона (заряда) растущего макрорадикала по цепи сопряжения [3] или обрыва и ограничения цепей [4, 5], — один из кардинальных в химии полисопряженных систем. В этой связи значительный интерес представляют сообщения о синтезе сравнительно высокомолекулярных растворимых полиарилацетиленов (полиарилвиниленов), наиболее изученными из которых является полифенилацетилен (ПФА). ММ полученных ранее ПФА не превышала 5000 [2]. Недавно на каталитических системах $\text{WCl}_6 : \text{H}_2\text{O}$ [6] и $\text{WCl}_6 : \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ [7] получены ПФА с $M_n = 15\,400$ и $21\,000$ соответственно (в работе [8] сообщено о синтезе ПФА под действием $\text{WCl}_6 : \text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ с $M_n = 12\,500$).

Цель настоящей работы — изучение методом ГПХ полифенилацетиленов, полученных полимеризацией фенилацетилена (ФА) под действием гетерогенной каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$ и гомогенного катализатора WCl_6 .

ФА марки х.ч. после удаления примеси стирола по реакции с бромом в растворе хлороформа [9] сушили безводным CaCl_2 и перегоняли над CaH_2 , т. кип. $37,5^\circ / 2000$ Па, чистота (по данным ГЖХ) более 99,9%.

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ перегоняли в вакууме (т. кип. $76^\circ / 400$ Па) и хранили, как и $\alpha\text{-TiCl}_3$, в запаянной ампуле под аргоном.

WCl_6 очищали возгонкой содержащихся в нем окислов под вакуумом при $190-200^\circ$.

Бензол марки х.ч. сушили и перегоняли над металлическим натрием.

Заполнение и дозировку жидких компонентов реакционной смеси проводили калиброванными стеклянными пипетками с оттянутыми концами в атмосфере аргона. TiCl_3 вносили в реактор через стеклянный тройник в противотоке аргона.