

60°. Дальнейшее ее повышение приводит к понижению скорости реакции (рис. 3). По-видимому, при температурах выше 60° скорость реакции окисления мономера существенно повышается, что приводит к увеличению концентрации продуктов распада перекисных соединений, участвующих в обрыве цепи.

Энергия активации реакции привитой полимеризации ДЭМА к ПКА, определенная в интервале температур 60–90°, составляет 31,5 кДж/моль (7,5 ккал/моль).

Исследование влияния рН реакционной среды на выход привитого ПДЭМА показало, что наибольший выход привитого полимера достигается при рН 10–11 (рис. 4). При проведении реакции в кислой среде выход привитого полимера резко понижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 223.
2. Коршунов М. А., Кузовлева Р. Г., Фураева И. В. Тематический обзор. Серия Промышленность СК. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХим, 1977, с. 78.
3. Плисс Е. М., Александров А. А., Могилевич М. М. Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 6, с. 1441.
4. Яблочкина Ю. А., Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Габриелян Г. А., Роговин З. А. Химич. волокна, 1980, № 5, с. 21.
5. El-Rafie, M. H. Neebeish J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 7, p. 1815.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
27.1.1981

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, НАПОЛНЕННОГО АКТИВНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Дериновский В. С., Ярда Е. Р., Фролов В. Ф.,
Ланцов В. М., Позамонтир А. Г., Мясникова М. П.

Известно, что физические свойства пластифицированных композиций в широком интервале температур в значительной степени определяются молекулярным движением. Введение активных наполнителей изменяет взаимодействие компонентов смеси, что должно отражаться на их молекулярной подвижности. Проследить за таким изменением удобно, используя импульсный метод ЯМР, позволяющий наблюдать раздельно релаксацию компонентов пластифицированной системы [1]. Однако в литературе до сих пор практически отсутствуют сведения об изучении пластифицированных наполненных полимеров этим методом; поэтому цель данной работы — такое изучение на примере пластифицированного дигидрилфталатом (ДБФ) поливинилацетата (ПВА), наполненного слюдой и сажей.

Образцы готовили на основе промышленного суспензионного ПВА с $M \approx 50\,000$ и пластификатора ДБФ марки х.ч. Наполнители — слюда типа мусковит и сажа ДГ-100. Композиции готовили смешением компонентов при комнатной температуре, а затем вальцевали в течение 15 мин при 110°. Количество пластификатора во всех образцах было постоянным (25 вес. %), а концентрация наполнителя изменялась от 0 до 100 вес. ч. на 100 вес. ч. пластифицированной композиции.

Времена ядерной магнитной поперечной релаксации T_2 измеряли на импульсном спектрометре на частоте 17 МГц. Величины T_2 определяли методами Хана, Мейбума — Джилла или по спаду свободной индукции. В программе Мейбума — Джилла использовалось время между 180° импульсами равное 200 мкс. Огибающие эхо-сигналов или спады свободной индукции всех композиций со слюдой во всем температурном

диапазоне и образцов с сажей до $\sim 80^\circ$ имели сложную форму и описывались функцией

$$A(t) = P_{2a}e^{-t/T_{2a}} + (1-P_{2a})f(t),$$

где P_{2a} — доля протонов, имеющих длинное время T_{2a} , $f(t)$ — функция, спадающая со временем. Спад этой функции характеризовался постоянной T_{2b} , представляющей собой время, в течение которого значение функции уменьшалось в e раз. В исходном ПВА спад намагниченности был также неэкспоненциальным, поэтому время релаксации в этом образце определяли как T_{2b} .

В композициях, наполненных сажей в количестве 50 и 100 вес. ч. при температурах больше 80° спад намагниченности аппроксимировался функцией

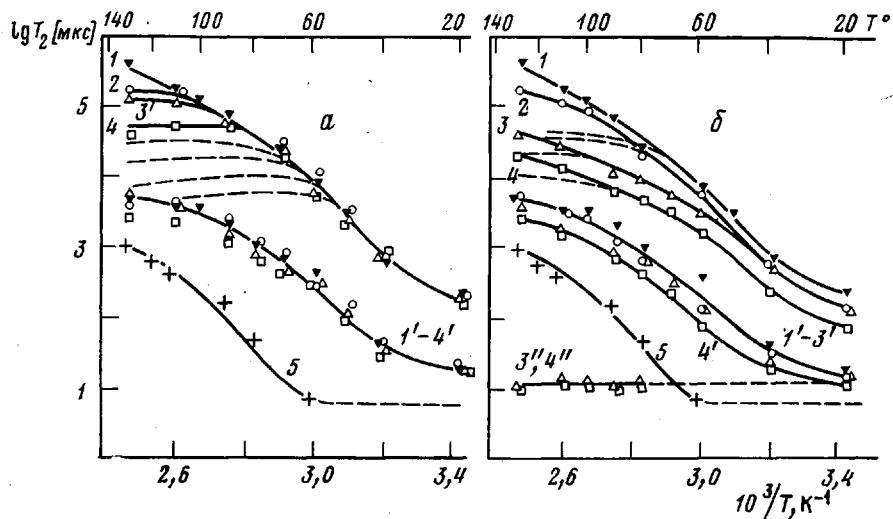
$$A(t) = P_{2a}e^{-t/T_{2a}} + P_{2b}''e^{-\pi t^2/4T_{2b}''} + P_{2b}'f(t),$$

где $P_{2a} + P_{2b}'' + P_{2b}'' = 1$. Спад функции $f(t)$ характеризовался временем T_{2b}' , определяемым, как описано выше. Между временами поперечной релаксации всегда выполнялось соотношение $T_{2a} > T_{2b}'' > T_{2b}'$.

Система ПВА — ДБФ — слюда. Температурные зависимости T_2 образцов, наполненных слюдой, представлены на рисунке, а (кривые 2—4, 2'—4'). Здесь же приведены аналогичные зависимости для исходной ненаполненной композиции (кривые 1, 1') и чистого ПВА (кривая 5). В пластифицированных образцах наблюдали по два времени поперечной релаксации: T_{2a} (кривые 1—4) и T_{2b} (кривые 1'—4'). Измерения долей протонов P_{2a} с длинным временем T_{2a} во всех системах показали, что их величины совпадают с расчетным значением доли протонов молекул пластификатора во всем изученном температурном диапазоне (25 — 130°). Это свидетельствует о том, что за T_{2a} ответственны движения протонов молекул ДБФ, а за T_{2b} — макромолекул ПВА.

Увеличение температуры приводит к росту наблюдаемых времен релаксации вследствие увеличения молекулярной подвижности сегментов макромолекул и молекул низкомолекулярного вещества. Из рисунка, а видно, что до температур ~ 80 — 90° времена релаксации мало изменяются с введением разных количеств слюды. Поскольку T_{2a} определяются в основном вращательными модами движения [2, 3], можно предположить, что введение наполнителя почти не оказывает влияния на вращательную подвижность молекул пластификатора.

Однако при больших температурах на зависимостях $T_{2a} = f(1/T)$ образцов появляются отклонения от линейного роста, возрастающие с увеличением количества слюды.



Температурные зависимости времен поперечной релаксации T_{2a} (1—4), T_{2b}' (1'—4') и T_{2b}'' (3'', 4'') образцов пластифицированного ПВА, содержащих 0 (1, 1'), 20 (2, 2'), 50 (3, 3', 3'') и 100 (4, 4', 4'') вес. ч слюды (а) и сажи (б). Штриховые кривые — T_{2a} образцов, измеренные методом Хана; кривая 5 — T_2 исходного ПВА

нием концентрации вводимой слюды. Такое поведение времен поперечной релаксации обусловлено существенным вкладом в T_{2a} трансляционных движений молекул пластификатора, что уже было показано ранее [2]. Эта особенность наиболее сильно проявляется при измерениях T_{2a} методом Хана (рисунок, а, штриховые кривые), так как последовательность импульсов, применяемая в методе Мейбума — Джилла, уменьшает вклад от этих трансляционных движений в наблюдаемое время поперечной релаксации. Причем разница в значениях T_{2a} , измеренных методами Мейбума — Джилла и Хана, возрастает с увеличением концентрации слюды.

Для интерпретации релаксационных данных могут быть применены либо теория релаксации с учетом обмена в присутствии химического сдвига [4], либо подход, предложенный в работе [5], в котором учитывается влияние неоднородностей магнитного поля при диффузии молекул низкомолекулярного вещества. Подробный релаксационный анализ полученных результатов не является целью данного сообщения, поэтому приведем лишь их качественное обсуждение.

Будем считать, что молекулы пластификатора непрерывно участвуют в динамическом процессе адсорбции — десорбции как на макромолекулах, так и на частицах наполнителя. При этом они могут находиться в точках с разными значениями локального магнитного поля. Такая неоднородность магнитного поля в изучаемых системах возникает вследствие различия в магнитных восприимчивостях χ компонентов смеси. Результаты замеров χ магнитометрическим методом, величины изменения поля ΔH и сдвиги частот $\Delta\omega$ на границе раздела наполнителя (или полимера) с ДБФ представлены ниже.

Компонент	слюда	сажа	ПВА	ДБФ
$\chi \cdot 10^{-8}$	5,478	-0,44	-0,305	-0,463
$\Delta H \cdot 10^{-3}$, Гс	71	0,27	1,897	-
$\Delta\omega$, Гц	1900	7,35	50,7	-

При этом на границах раздела между пластификатором и полимером, пластификатором и частицей наполнителя в магнитном поле должны возникать изменения поля ΔH , величины которых могут быть оценены [5]

$$\Delta H \approx \pi H_0 (\chi_{vs} - \chi_{vm}),$$

где H_0 — величина магнитного поля; χ_{vs} и χ_{vm} — магнитные восприимчивости полимера (или наполнителя) и пластификатора соответственно. Результаты оценок приведены выше для поля $H_0 = 3813$ Гс. Там же приведены изменения в резонансных частотах $\Delta\omega$, соответствующие изменениям ΔH . Видно, что наибольшие изменения в резонансных частотах будут испытывать молекулы, на которые при их движении будет оказываться влияние частиц слюды, а наименьшие — частиц сажи. Именно поэтому измеряемые времена релаксации T_{2a} наиболее сильно укорочены в образцах со слюдой, причем чем больше слюды, тем большая доля протонов молекул пластификатора испытывает влияние неоднородности магнитного поля.

Таким образом, в области высоких температур в образцах со слюдой T_{2a} , измеренные обоими методами, являются искаженными, а не истинными, что затрудняет получение информации о влиянии слюды на трансляционную подвижность молекул пластификатора. Эту информацию дают прямые измерения коэффициентов самодиффузии D_s , приведенные в таблице.

Из таблицы следует, что трансляционная подвижность молекул ДБФ затормаживается с увеличением концентрации наполнителя.

Система ПВА — ДБФ — сажа. На рисунке, б представлены температурные зависимости времен поперечной релаксации T_{2a} (кривые 2—4) и T_{2b}' (кривые 2'—4') саженаполненных образцов. Здесь же приведены аналогичные кривые 1 и 1' для исходной пластифицированной композиции

и чистого ПВА (кривая 5). Результаты анализа температурных зависимостей P_{2a} позволяют провести такое же отнесение времен релаксации, как и в образцах со слюдой.

Из рисунка, б видно, что при введении частиц сажи с увеличением их количества измеряемые T_{2a} уменьшаются. Это обусловлено, по-видимому, затормаживанием молекул пластификатора вследствие взаимодействия их с частицами сажи, имеющими развитую поверхность. По этой же причине затормаживается и подвижность макромолекул (рисунок, б, кривая 4').

Уменьшение T_{2a} при температурах ниже 60° с введением сажи свидетельствует об ограничении вращательной подвижности молекул дибутил-

**Значения коэффициентов самодиффузии $D_s \cdot 10^{-8}$, см²/с
молекул ДБФ в наполненных пластифицированных
системах при 110° ***

Концентрация наполнителя	$D_s \cdot 10^{-8}$, см ² /с молекул ДБФ, наполненных	
	сажей	слюдой
0	4,9	4,9
20	3,2	2,6
50	2,2	1,9
100	1,5	1,2

* Измерения D_s проведены методом импульсного градиента.

фталата, а уменьшение коэффициента самодиффузии D_s указывает на ограничение и их трансляционной подвижности (таблица).

Интересно отметить, что с введением сажи и с увеличением ее концентрации в образцах разность в T_{2a} , измеренных методами Мейбума — Джилла и Хана (штриховые линии), уменьшается. Это связано с тем, что ΔH — минимальное для границы сажа — ДБФ (см. выше). Таким образом, с ростом содержания сажи влияние имеющей большие значения ΔH в полимере будет уменьшаться.

Важной особенностью рассматриваемых композиций является появление в образцах, содержащих 50 и 100 вес. ч сажи, при температурах выше 70° короткого времени релаксации $T''_{2b} \approx 20$ мкс, которое не зависит от концентрации наполнителя и температуры. При этом доля протонов, ответственных за T''_{2b} , составляет $\approx 10\%$. Это время, по-видимому, обусловлено движением протонов молекул поливинилацетата, находящихся в пограничных слоях, как, например, в саженаполненных полибутадиенах [6—8]. Такое предположение подтверждается тем, что измеряемая доля протонов P_{2a} совпадает с расчетным значением доли протонов молекул ДБФ (т. е. время релаксации T''_{2b} обязано особенностям движения макроцепей) и тем, что это короткое время отсутствует в ненаполненном образце. Небольшая величина времени T''_{2b} свидетельствует о сильном ограничении движения молекул ПВА в пограничных слоях.

Авторы благодарят Г. Г. Пименова за участие в обсуждении результатов, а также В. М. Орешникова и Н. М. Азанчеева за ряд проведенных дополнительных измерений, необходимых для этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Маклаков А. И., Дериновский В. С. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 4, с. 749.
- Дериновский В. С., Маклаков А. И., Чалых А. Е., Суворова А. И. Рукопись деп. в ВИНИТИ, М., Деп. № 661-73.—Опубл. в РЖФиз., 1974, № 1, (II), 1Е319, с. 42.

3. Маклаков А. И., Маклаков А. А., Темников А. Н., Теплов Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1325.
4. Woessner D. E. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, № 1, p. 41.
5. Glasel J. A., Lee K. H. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, № 4, p. 970.
6. Kaufman S., Slichter W. P., Davis D. D. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 5, p. 829.
7. Nishi T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 4, p. 685.
8. O'Brien J., Cashell E., Wardell G. E., McBrierty V. J. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 653.

Казанский инженерно-строительный институт

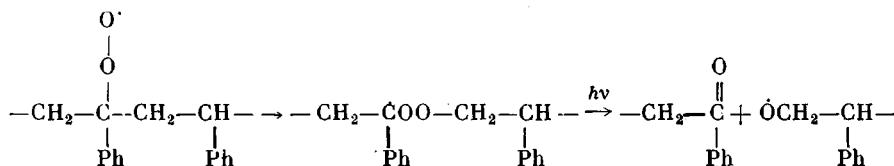
Поступила в редакцию
28.I.1981

УДК 541(14+64)

ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛОВ

*Кириллова Э. И., Малахова Г. П., Лугова Л. И.,
Кузнецова С. В.*

Известно, что в процессе фотоокисления ПС или ударопрочного ПС образуются карбонильные и гидроксильные группы [1–4]. Предполагают, что их образование является результатом распада гидроперекиси, наличие которой было экспериментально подтверждено [5, 6]. Существует и другая схема образования карбонильных групп путем изомеризации и последующего распада перекисного радикала [7]



В данной работе предпринято исследование закономерностей фотоокислительной деструкции ПС с целью изучения механизма их фотоокисления.

Исследовали промышленные образцы ударопрочного ПС марки УПМ-0703Э и блочного ПС. Образцы в виде тонких пленок толщиной 40 мкм, отлитых из растворов полимеров в бензole, облучали в ксенотесте 450. Оценку светостабильности образцов проводили по ИК-спектрам поглощения по полосе поглощения карбонильных групп 1720 см^{-1} . Определение перекисных соединений проводили с использованием иодометрической методики с регистрацией спектров выделившегося иода в УФ-области спектра. Термостабильность образцов оценивали по скорости поглощения кислорода при нагревании их на специальной установке [8]. Для повышения чувствительности установки применяемая в манометрах ртуть была заменена диффузионным маслом, а диаметр манометрических и соединительных трубок был уменьшен до 3 мм. Летучие продукты, образующиеся при термоокислении, улавливались твердой гидроокисью калия, помещенной в специальном «ковшике» в холодной части реакционной пробирки.

В процессе исследования было обнаружено, что при длительном облучении ударопрочного ПС УФ-светом ксеноновой лампы происходит постепенное замедление роста карбонильных и гидроксильных групп, а также снижение количества двойных связей полибутидиена. Подобное явление может быть связано с образованием структур или продуктов фотодеструкции, способных тормозить окислительные процессы, или с экранирующим действием поверхности слоя состаренного образца.

Для подтверждения этого предположения были изучены скорости поглощения кислорода при термостарении предварительно облученных ПС и ударопрочного ПС. Было показано, что в зависимости от времени предварительного облучения образца скорость его последующего окисления при $140-160^\circ$ различна. Сказанное иллюстрирует рис. 1а, б, откуда следует, что если образец предварительно облучать 3–5 ч, то последующее его