

ливали в большой объем горячего перемешиваемого ДМСО. Выделенный, как описано выше, продукт направленного синтеза (выход 15% от теории) полностью совпадал с циклическим димером из ПСФ, по данным тонкослойной хроматографии, плавлению, растворимости, ИК- и масс-спектрам (рис. 2, г).

Кинетические исследования поглощения кислорода в замкнутой системе и потеря веса на термовесах в вакууме показали, что присутствие в ПСФ до 2% циклического димера не оказывается на стойкости полимера

Таблица 2
Свойства пленок ПСФ толщиной 30 мкм, полученных поливом
из 20%-ного раствора в метиленхлориде

| Содержание циклического димера в ПСФ, % | T _c , K | ε при разрыве, % | σ · 10 ⁻⁷ при разрыве, Н/м ² | Светопропускание при λ = 4 · 10 ⁻⁷ м, % |
|---|--------------------|------------------|--|--|
| 0 | 459 | 25,6 | 7,8 | 87 |
| 1 | 452 | 12,9 | 6,7 | 82 |
| 2 | 449 | 6,8 | 6,3 | 78 |

к термической и термоокислительной деструкции. Однако из табл. 2 видно, что димер II понижает теплостойкость ПСФ как низкомолекулярный разбавитель. Кроме того, пленки полимера с мелкокристаллическими включениями циклического димера сильнее рассеивают свет и имеют более низкие прочностные и деформационный показатели, чем пленки ПСФ без этой примеси.

ЛИТЕРАТУРА

- Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A., Hale W. F., Merriam C. N. J. Polymer Sci., A-1, 1967, v. 5, № 9, p. 2375.
- Allison Richard. Пат. 2.415.444 (ФРГ).—Printed in Chem. Abstrs, 1976, v. 84, 31707z.
- Лесли В. Ф. Пат. 1.405.052 (Англия).—Опубл. в РЖХим., 1976, № 9T548П.
- Brydia L. E., Garty O. M. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1577.
- Сторожук И. П., Михитаге А. К., Коршак В. В. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкарский ГУ, 1976, с. 79.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

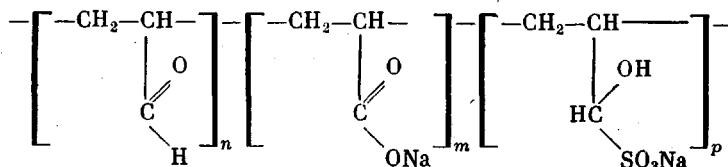
Поступила в редакцию
29.V.1981

УДК 541.64:547(391.1+381)

ПРИВИВКА СУЛЬФИРОВАННОГО СОПОЛИМЕРА АКРОЛЕИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ К ПОЛИЭТИЛЕНУ

*Анненкова В. З., Доброда Н. Б., Анненкова В. М.,
Новикова С. П., Угрюмова Г. С., Романькова Н. Н.,
Воронков М. Г.*

Ранее было показано, что бисульфитное производное акролеина с акриловой кислотой (БПС) является антикоагулянтом крови прямого продолженного действия [1]. Поэтому для создания антитромбогенной поверхности несомненный интерес представляет прививка БПС на различные полимеры, в данном случае на полиэтилен. Использованный для модификации поверхности полиэтилена БПС имеет следующее строение:



Бисульфитное производное акролеина с акриловой кислотой получали по методу [2]. Характеристическая вязкость, определенная при 298 К по методике для полизелектролитов, равна 0,900–0,105 дL/g.

Бензофенон использовали марки ч. и дополнительной очистке не подвергали.

Прививку БПС проводили на полиэтиленовую пленку марки 15802-020 толщиной 0,0001 м, поверхность которой предварительно очищали смесью спирт – ацетон (1:1).

БПС на поверхность ПЭ прививали двумя методами: 1) обработкой предварительно активированных пленок водным раствором БПС; 2) радиационной прививкой БПС с дальнейшей модификацией.

По первому методу пленки предварительно обрабатывали 1%-ным спиртовым раствором бензофенона в течение 1 ч, затем активировали УФ-излучением от лампы ДРТ-220 по 2 ч с каждой стороны. Активированные пленки помещали в колбу объем-

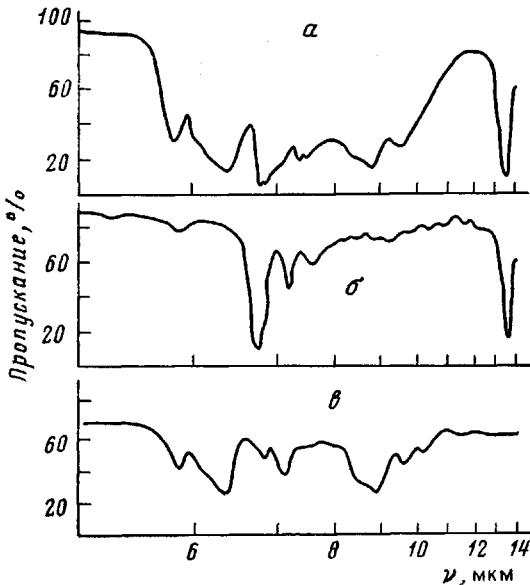


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры поглощения: *α* – привитой сополимер БПС и ПЭ (прививка $0,16 \cdot 10^{-2}$ кг/м²), *β* – ПЭ, *γ* – БПС

Рис. 2. Зависимость оптической плотности поглощения карбонила от количества присоединенного БПС

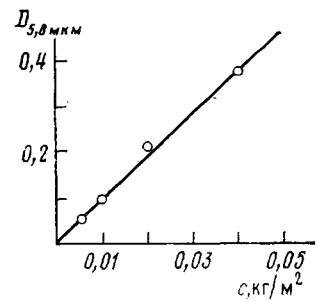


Рис. 2

мом $2 \cdot 10^{-4}$ м³ с $1,5 \cdot 10^{-4}$ м³ раствора БПС. Реакцию проводили на воздухе при 343 К в течение 20 ч. Затем пленки промывали водой, экстрагировали смесью спирт : ацетон = 1:1 в течение 24 ч и высушивали до постоянного веса.

Радиационную привитую полимеризацию акролеина и акриловой кислоты (1:1) на ПЭ осуществляли γ -излучением ^{60}Co . Например, для прививки $0,68 \cdot 10^{-2}$ кг/м² доза составляла 1,16 Мрад, мощность – 30 рад/с, $t = 10,6$ ч, температура мономеров 333 К, подложки – 353 К. Затем пленки сульфирировали, помещая в водный раствор сернистой кислоты ($\alpha = 1052$ кг/м³), в течение 5 ч при 293 К. Сульфирированные пленки нейтрализовали 4 н. водным раствором NaOH в течение 96 ч при 293 К, промывали до нейтральных промывных вод (по фенолфталеину).

Степень прививки измеряли по привесу и методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры поглощения пленок получали на спектрофотометре UR-20 в области 5–14 мкм.

В настоящей работе для инициирования привитой сополимеризации использовали фотохимический и радиационный методы.

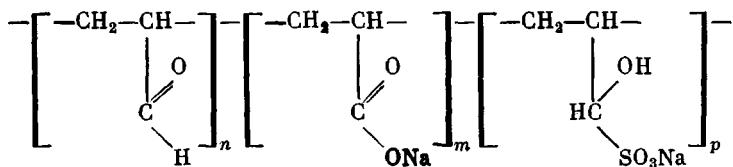
В первом случае активные центры на ПЭ создавали УФ-активацией пленок, обработанных в спиртовом растворе бензофенона, применяемого в качестве фотосенсибилизатора. Предварительные опыты показали, что без фотосенсибилизатора привитая сополимеризация не осуществляется. Известно, что в ПЭ есть различные типы ненасыщенных связей [3], полимер БПС также содержит ряд связей (например, С–Н-связь в α -положении к карбоксильной группе), по которым возможно получение активных центров. Активированные пленки помещали в водные растворы БПС концентрации 1,3; 1,8; 3,4 и 8,0 %. Более концентрированные растворы получить оказалось невозможно. Прививку проводили при оптимальной температуре 343 К в течение 20 ч, так как при более низких температурах

продолжительность реакции намного увеличивается, а повышение температуры приводит к сшиванию БПС.

Для исключения присутствия на поверхности ПЭ адсорбированного БПС модифицированные пленки длительно обрабатывали водой (БПС растворим в воде) и экстрагировали кипящей смесью спирта и ацетона.

В результате привитой сополимеризации пленки становятся светло-желтыми. Заметно улучшаются гидрофильные свойства: для ПЭ $\cos \theta = 0,1736$ [4]; для модифицированного ПЭ — 0,5000—0,7000 (степень прививки $(0,1\text{--}0,7) \cdot 10^{-2}$ кг/м²).

ИК-спектры поглощения модифицированных пленок (рис. 1) подтверждают прививку БПС на ПЭ. Сравнение ИК-спектров поглощения ПЭ и БПС показывает, что привитой сополимер содержит полосы с $\lambda = 5,8, 6,4$ и 9,6 мкм, которые характерны для валентных колебаний группы C=O, COONa и SO₃Na соответственно. БПС, водные растворы которых мы используем для прививки, имеют следующий состав:



(n соответствует содержанию соответствующих звеньев 35—39, m — 46—48 и p — 15—17 вес. %). После прививки на ПЭ состав БПС не меняется.

Количество привитого БПС определяли по привесу и по калибровочно-му графику, выражающему зависимость величины оптической плотности поглощения карбонила $D_{5,8}$ в ИК-спектрах от количества БПС (рис. 2). Для построения калибровочного графика готовили несколько пленок из водных растворов БПС различной концентрации на линзах LiF определенной площади.

Затем, измерив $D_{5,8}$ в модифицированном ПЭ, по калибровочной кривой определяли количество привитого БПС, учитывая поглощение карбонила, образующегося в ПЭ при подготовке пленок к привитой сополимеризации (рис. 1, спектр б).

С увеличением концентрации растворов БПС увеличивается количество присоединенного БПС от $0,028 \cdot 10^{-2}$ (1,3%-ный раствор) до $0,16 \cdot 10^{-2}$ кг/м² (8%-ный раствор БПС). Такое количество присоединенного БПС достаточно, чтобы изменить свойства поверхности ПЭ.

Несомненный интерес представляет радиационная привитая сополимеризация акролеина и акриловой кислоты на ПЭ, которая позволила в отличие от фотохимической увеличить количество присоединенного полимера до $0,85 \cdot 10^{-2}$ кг/м².

Для введения $-\text{SO}_3\text{Na}$ - и COONa-групп в радиационно полученный на поверхности ПЭ сополимер акролеина с акриловой кислотой последние сульфирировали и нейтрализовали сульфо- и карбоксильные группы. Элементный анализ и ИК-спектры поглощения пленок подтверждают присутствие этих групп.

При степени радиационной прививки выше $0,7 \cdot 10^{-2}$ кг/м² сильно изменяются механические свойства ПЭ: пленки становятся жесткими, весьма заметна неравномерность покрытия. По-видимому, это связано с увеличением дозы, мощности и времени γ -облучения. Такие пленки не представляют интереса как тромборезистентный материал, а поэтому оптимальной считаем прививку в пределах $(0,6\text{--}0,7) \cdot 10^{-2}$ кг/м².

Привитые сополимеры БПС и ПЭ, полученные разными методами, имеют ИК-спектры поглощения, одинаковые как качественно, так и по соотношению интенсивности пиков. Следовательно, оба способа приводят к аналогичным продуктам.

Предварительные исследования взаимодействия привитых сополиме-

ров с кровью показали, что иммобилизация антикоагулянта БПС на поверхность полиэтилена изменяет его свойства, способствуя проявлению тромбозестентного эффекта. Оценку степени тромбозестентности проводили по методу «тромбоцитарного теста» по числу тромбоцитов, адгезированных на единице площади поверхности (8000 кв. мкм) исследуемого материала¹. Количество тромбоцитов для ПЭ 37–38, для модифицированных пленок 0–10 (степень прививки $(0,03–0,7) \cdot 10^{-2}$ кг/м²). Высокая концентрация присоединенного антикоагулянта может обеспечить длительное сохранение антикоагулянтных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Платонова А. Т., Анненкова В. М., Мацкевичне В. Б., Угрюмова Г. С. А. с. 621148 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 1.
2. Романькова Н. П., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Угрюмова Г. С., Воронкова М. Г. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 616.
3. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1974, с. 10.
4. Пугилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. 4-е изд. испр. и доп. М.: Высшая школа, 1961, с. 124.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
2.VI.1981

УДК 541.64:542.976

СИНЕРГИЗМ ДЛЯ СМЕСЕЙ СТАБИЛИЗАТОРОВ И ДОБАВОК, ВЛИЯЮЩИХ НА ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРЕ

Ефремкин А. Ф., Иванов В. Б.

Для стабилизации полимеров широко применяют смеси стабилизаторов, обнаружающие эффект синергизма (взаимного усиления защитного действия), однако механизмы действия синергических смесей остаются малоизученными. В литературе по светостабилизации полимеров рассматриваются два физических механизма синергизма — механизм тушения возбужденных состояний антиоксидантов [1] и диффузионный механизм [2]. Неясно, однако, могут ли эти механизмы объяснить все явления синергизма, наблюдаемые при стабилизации полимеров от действия УФ-света. Цель настоящей работы — показать существование еще одного физического механизма синергизма, заключающегося во взаимном влиянии стабилизаторов и добавок на растворимость и распределение друг друга в полимере.

Возможность существования синергических систем, работающих по этому принципу, основана на следующих простых соображениях. Так, как период индукции при окислении полимера является функцией концентрации ингибитора, изменение растворимости ингибитора, а также его сольватация другими добавками, присутствующими в полимере, может повлечь за собой увеличение или уменьшение светостойкости полимера.

В качестве объекта изучения был выбран процесс фотоокисления пленок цис-1,4-полизопрена, стабилизированного смесями диэтилдитиокарбаматов цинка Zn(dtс)₂ и висмута Bi(dtс)₃, а также этих стабилизаторов в смеси с ПАВ — оксиэтилированными цетиловыми спиртами или олеатом калия. Об увеличении растворимости диэтилдитиокарбаматов металлов как в смеси с ПАВ, так и в смесях друг с другом упоминалось в работах [3] и [4] соответственно.

¹ Исследования выполнены Навроцкой В. Б.