

ных вкладов, вносимых комплексно-связанными мономерами в реакцию роста цепи ( $k_{1c}/k_{12} \approx k_{2c}/k_{21}$ ).

Полученные значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  свидетельствуют о том, что независимо от природы концевого звена макрорадикала реакция роста цепи осуществляется преимущественным присоединением комплексно-связанных мономеров, не исключающим, однако, и присоединение свободных мономеров к растущему макрорадикалу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Deb P. C., Samui A. B. Angew. Makromolek. Chemie, 1979, v. 80, № 1, p. 137.
2. Yamada B., Yoneno H., Otsu T. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 8, p. 2021.
3. Кошкин Д. А., Новодережкина И. С., Чубарова М. А., Зельдин А. Н., Зубов П. И., Касаточкин В. И., Тертерян Р. А., Лосев В. Б. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 4, с. 877.
4. Гаджиев Т. А., Рзаев З. М., Мамедова С. Г. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2386.
5. Рзаев З. М., Брыксина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1691.
6. Рзаев З. М., Кязимов Ш. К., Мамедов С. М., Мамедова С. Г. Азерб. хим. ж., 1973, № 2, с. 80.
7. Халилова З. И., Агаев У. Х., Рзаев З. М. Азерб. хим. ж., 1974, № 2, с. 68.
8. Benesi H. A., Hildebrand J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 8, p. 2703.
9. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1608.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
22.X.1984

УДК 541.64:539(3+2)

### ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ БОРОПРОИЗВОДНЫЕ

Хомутов Л. И., Дубина Л. Г., Верхотина Л. Н.

Комплексообразование полимеров с низкомолекулярными компонентами может приводить к изменению структуры полимера и его свойств. Так комплексообразование ПВС с борной кислотой (БК) и ее солями приводит к значительной аморфизации полимера [1], что должно сопровождаться изменением свойств полимера и структуры получаемых из него пленок.

В данной работе изучали влияние БК и тетрабората Na (БР) на термодеформационные свойства пленок ПВС.

Исследовали ПВС (ГОСТ 10779-64) с  $M_v=56\ 000$ ,  $[\eta]_{H_2O}^{25^\circ}=0,82$ , ацетильным числом 0,40%. БК и БР марки х.ч. Пленки получали из 5%-ных водных растворов ПВС на стеклянной подложке при  $20^\circ$ . Деформационные свойства пленок исследовали на приборе, описанном в работе [2], при скорости нагревания 2 град/мин без приложения внешних сил.

На рисунке представлена зависимость изменения линейного размера пленок ПВС от температуры в процентах. Видно, что при нагревании происходит значительное изменение размеров образцов. Деформационная кривая пленки исходного ПВС по мере повышения температуры имеет несколько участков, отвечающих структурным изменениям пленки, что хорошо согласуется с лит. данными [2, 3]. Незначительное увеличение линейных размеров образца при нагревании до  $70^\circ$  (участок *a*) авторы работы [2] объясняют тепловым расширением твердого тела. Сокраще-

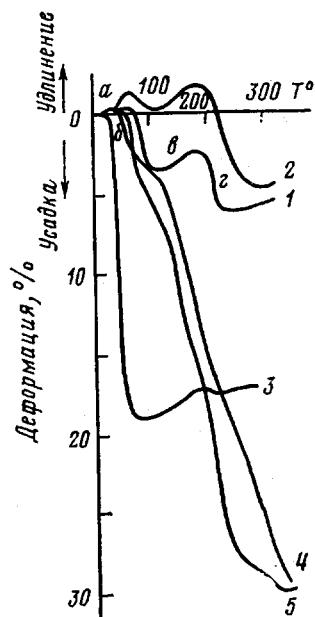
ние, происходящее вплоть до  $150^\circ$  (участок б), соответствует процессу расстекловывания полимера. Макромолекулы стремятся занять более свернутое положение в результате разрушения межмолекулярных связей в аморфной части полимера.

В пленках фиксируются внутренние напряжения в процессе их формирования. Если пленку предварительно отжечь, то все напряжения релаксируют, и на деформационной кривой прогретой пленки не должно быть участка сокращения. Для пленки ПВС, отожженной при  $150^\circ$ , участок б отсутствует, а вся кривая смешается в область положительных значений. Наблюдаемое некоторое удлинение свидетельствует о том, что прогревание при  $150^\circ$  не только снимает напряжения в пленке, но и способствует некоторой ориентации образца, а при дальнейшем нагревании ведет, согласно работе [4], к кристаллизации полимера. С другой стороны, растяжение пленки в 2,5 раза создает дополнительные напряжения, что приводит к быстрой усадке до первоначальных размеров в процессе измерения при достижении температуры стеклования. Это доказывает правильность предположения, объясняющего первоначальную усадку проявлением экспериментальной подвижности макромолекул, приводящей к релаксации напряжений. Идущий вслед за этим процесс рекристаллизации (участок в) препятствует полной релаксации напряжений в пленке и приводит к некоторому увеличению линейных размеров образца. Далее следует плавление кристаллов (участок г), что сопровождается дальнейшим сокращением пленки.

Введение БК и БР в количествах 7,5% (от веса ПВС), приводящее к полной аморфизации полимера, по данным ИК-спектрометрии [1], резко изменяет характер кривой. Начинающееся в той же области температур, что и в пленке чистого ПВС, сокращение не затормаживается идущей вслед за ней рекристаллизацией, так как БК и БР препятствуют кристаллизации ПВС, и усадка идет вплоть до  $260-280^\circ$ , т. е. вплоть до деструкции полимера [1].

Обращает внимание величина сокращения пленки, равная 30% и близкая по величине к сверхсокращению желатины [5], идущему в результате разрушения тройной спирали желатины.

Сайто и Окуяма [6], основываясь на термодинамических данных, полученных из температурной зависимости константы равновесия при дегидратации водных растворов ПВС и БК, показали, что дегидратация ПВС, происходящая при образовании эфирной связи ПВС с БК, приводит к скручиванию макромолекулы. Цвик [7] приводит гипотетическую модель структуры комплексов ПВС - I, - БК, в котором макромолекула ПВС скручена в спираль, стабилизированную БК. Однако прямых доказательств существования спирали в литературе нет. Полученные нами величины сокращения, близкие по величине к сверхсокращению желатины, могли бы быть легко объяснены существованием спирали в пленках ПВС - БК и ПВС - БР.



Температурная зависимость линейных размеров исходной (1), прогретой при  $150^\circ$  (2), растянутой в 2,5 раза (3), содержащей 7,5% БК (4) и содержащей 7,5% БР (5) пленок ПВС

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дубина Л. Г., Микульский Г. Ф., Хомутов Л. И., Корчагина Е. П. Ж. прикл. химии, 1975, т. 48, № 6, с. 1406.
2. Гембицкий Л. С., Губенкова Е. Н., Верхогтина Л. Н., Сперанский В. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 259.
3. Утевский Л. Е., Яновская Н. Б. Хим. волокна, 1966, № 1, с. 15.
4. Калашник А. Г., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. Хим. волокна, 1977, № 4, с. 51.
5. Бурдыгина Г. И., Ундеренас А. И., Фридман И. М., Козлов П. В. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, № 6, с. 1360.
6. Saito S., Okuyama H., Kishimoto H., Fujijama I. Kolloid-Z., 1955, v. 144, № 1, p. 41.
7. Цвик М. В сб.: Химия и технология полимеров, 1966, № 12, с. 69.

Научно-исследовательский институт  
химии при Саратовском  
государственном университете

Поступила в редакцию  
26.X.1981

## ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКА ФРИСА В СОПОЛИМЕРАХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ *n*-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА СО СТИРОЛОМ

Байрамов М. Р., Алиев С. М., Гасымова Ш. З.,  
Панова Л. Я., Ахмедова Р. А., Алиева С. Г.

В литературе имеется много данных о фотоперегруппировке полимеров со сложноэфирной группой в главной цепи [1, 2], фотоперегруппировка полимеров со сложноэфирной группой в боковой цепи изучена в меньшей степени [3]. Поэтому нам казалось интересным изучить фотоперегруппировку Фриса сополимеров *n*-изопропенилфениловых эфиров уксусной (ИПФ-ЭУК) и бензойной кислот (ИПФ-ЭБК) и стирола, в которых под действием УФ-лучей образуются гидроксиацетофеноновые (ГАФН) и гидроксибензофеноновые (ГБФН) группы, сообщающие сополимерам повышенную устойчивость к светостарению.

Синтез исходного *n*-изопренилфенола (ИПФ) осуществляли крекингом 4,4'-диксилифенилпропана, образующегося при кислотной конденсации фенола и ацетона [4].

ИПФ-ЭУК и ИПФ-ЭБК были синтезированы по реакции Шоттена – Баумана [5] при взаимодействии ИПФ с хлорангидридами соответствующих кислот.

После очистки ИПФ-ЭУК имел следующие константы: т. кип. 118°/5 тор;  $n_D^{20}$  1,5320;  $d_4^{20}$  1,0514, ИПФ-ЭБК – т. пл. 114°, стирол – т. кип. 25,5°/5 тор,  $n_D^{20}$  1,5462,  $d_4^{20}$  0,906.

Сополимеризацию ИПФ-ЭУК со стиролом проводили в блоке при 120°, а ИПФ-ЭБК со стиролом – при 140° в присутствии перекиси трет-бутила, взятого в количестве 0,2 вес. %. После переосаждения из бензольного раствора в гептан полученные сополимеры ИПФ-ЭУК: стирол (10 : 90 по весу) и ИПФ-ЭБК: стирол (10 : 90) представляли собой белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, хлороформе, диоксане,  $CCl_4$  и нерастворимые в спиртах и гексане.

УФ-спектры сополимеров, взятых в виде пленок до и после облучения через светофильтр (УФС-5), были измерены с помощью спектрофотометра «Specord UV-VIS», а ИК-спектры – с помощью спектрофотометра UR-20 в области 4000–700  $\text{cm}^{-1}$ .

Необходимо отметить, что использование светофильтра УФС-5 исключает возможность термостарения образцов. Пленки толщиной 50–60 мкм готовили методом нанесения 12%-ного раствора сополимера в ксиоле на пластинку NaCl. Более тонкие пленки для исследования УФ-спектров получали нанесением 6%-ного раствора сополимера в хлороформе на кварцевое стекло. Пленки сушили при комнатной температуре в течение 2 сут.

Эластичность и прочность на удар сополимеров ИПФ-ЭУК и ИПФ-ЭБК со стиролом и полистирола определяли в виде пленок до и после облучения на приборах «Шкала ШГ-1» и «Шкала 2-1А» соответственно.

Изменение приведенной вязкости сополимеров после УФ-облучения (облучение проводили в термостатированном кварцевом реакторе при 30°) определяли для каждой пробы, выделенной после осаждения в гептане.