

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА В РАСТВОРЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ж. А. КАЗАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 III 1975

Исследована привитая сополимеризация диаллилцианамид в растворе поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии инициаторов—перекиси бензонла и гидроперекиси кумола. Показано, что получен привитый сополимер поливинилхлорид-диаллилцианамид. Найдена закономерность изменения скорости прививки от концентраций мономера, инициатора, полимера. Термомеханическими и механическими исследованиями доказано увеличение температуры размягчения на 30—40° по сравнению с ПВХ и значительное увеличение относительного удлинения при разрыве.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 3.

Гомополимеризация и совместная полимеризация диаллилцианамид (ДАЦ) протекают с образованием циклов [1,2], присутствие которых в макромолекулярной цепочке приводит к значительной термостойкости полученных продуктов вследствие увеличения термодинамической жесткости цепи. Этот эффект особенно осязатим при сополимеризации ДАЦ с мономерами винилового ряда, гомополимеры которых обладают довольно большой термодинамической гибкостью даже при содержании полярных заместителей.

Небольшое содержание ДАЦ в сополимере (до 10—15%) приводит к значительному повышению температуры стеклования по сравнению с гомополимером сомономера. Однако при статистической сополимеризации с участием аллильных соединений наблюдаются уменьшение молекулярного веса сополимера и скорости сополимеризации, что объясняется передачей цепи через α -водород аллильной группы с образованием пассивных радикалов. Этого недостатка лишен способ привитой сополимеризации.

В настоящей работе приведены результаты исследования по прививке поли-ДАЦ цепей к ПВХ по свободно-радикальному механизму. Сущностью этого метода является полимеризация ДАЦ в присутствии ПВХ. При этом активация ПВХ осуществляется как взаимодействием радикалов-инициаторов с цепями ПВХ, так и передачей цепи на ПВХ гомополимерными макрорадикалами поли-ДАЦ.

Экспериментальная часть

Для прививки был использован ПВХ японского образца с $M = 75000$, очищенный перед прививкой от стабилизатора растворением в тетрагидрофуране и осаждением водой. Для проверки возможности активации цепей ПВХ инициатором и определения минимальной концентрации ПВХ, выше которой можно не опасаться деструкции основных цепей ПВХ, были поставлены опыты по деструкции ПВХ при разных концентрациях полимера. Было установлено, что при содержании полимера ниже 4 вес. % при нагревании в тетрагидрофуране в присутствии перекиси бензоила происходит деструкция. Поэтому опыты по прививке проводились при концентрациях ПВХ 5 вес. % и выше. Прививка проводилась в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой. После загрузки колбы раствором прививаемого полимера (в качестве растворителя использовался тетрагидрофуран), мономером и инициатором [использовались два инициатора — перекись бензоила (ПБ) и гидроперекись кумола (ГПК)], реакция продолжалась 20 час. при 60° . При этом, естественно, неизбежно образование гомополимера ДАЦ. Продукты полимеризации были выделены из раствора в тетрагидрофуране осаждением водой и сушкой до постоянного веса. Состав сополимера был установлен элементарным анализом на содержание хлора и азота и данными ИК спектров. В спектрах имелось поглощение при 2210 см^{-1} , соответствующее группе $\text{C}\equiv\text{N}$ в ДАЦ. Спектры были сняты при одинаковых толщинах пленок образцов. Для убеждения в отсутствие примесей гомополимера поли-ДАЦ в сополимере в условиях прививки была осуществлена гомополимеризация ДАЦ при тех же температуре и концентрациях ДАЦ и инициатора. Добавление воды к реакционной смеси не привело к осаждению поли-ДАЦ, что исключает возможность совместного осаждения.

Результаты и их обсуждение

Исследована зависимость состава привитого сополимера от концентраций полимера, мономера и инициатора. Полученные результаты приведены в таблице (содержание ДАЦ в сополимерах рассчитано по ИК спектрам).

В спектрах как ДАЦ, так и сополимеров имеется полоса при 2210 см^{-1} , что доказывает наличие прививки.

Были исследованы вязкости растворов ПВХ и привитого сополимера с содержанием 23,8 и 24,4% ДАЦ в тетрагидрофуране в вискозиметре с висязчим слоем типа Убеллоде. Характеристические вязкости $[\eta]$ для ПВХ и двух образцов сополимеров соответственно равны 0,8, 0,85, 0,87, т. е. наблюдается небольшое увеличение $[\eta]$ для сополимеров. Незначительное увеличение $[\eta]$ было установлено многими авторами для привитых сополимеров при наличии частых, но коротких боковых цепей. В нашем случае это объяснение тоже возможно, поскольку японскими авторами [3] доказано образование олигомеров (до 7—8 мономерных звень-

св в цепи) при полимеризации ДАЦ. Таким образом, при привитой сополимеризации ДАЦ на ПВХ получается сополимер с частыми, но короткими цепями поли-ДАЦ, привитыми на длинные цепочки ПВХ.

Таблица

Весовое отношение П/М	Инициатор концентрации по мономеру, вес. %	Концентрация полимера, вес. %	Содержание ДАЦ в сополимере по ИК спектрам, вес. %
1:2	ПБ-1	2,5	11,7
1:2	ПБ-2	2,5	17,6
1:2	ПБ-3	2,5	18,3
1:2	ПБ-5	4,0	14,4
1:2	ГПК-1	5,0	1,0
1:2	ГПК-2	5,0	17,0
1:3	ГПК-2	5,0	20,2
1:5	ГПК-2	5,0	22,1
1:5	ГПК-2	5,0	23,8
1:10	ГПК-2	5,0	12,7
1:2	ПБ-2	5,0	24,4
1:5	ПБ-2	5,0	15,9
1:5	ПБ-2	5,0	11,5
1:2	ПБ-2	5,0	10,2
1:2	ПБ-2	1,5	4,0
1:2	ПБ-2	10,0	17,2

Примечание: ПБ — перекись бензоила, ГПК — гидроперекись кумола, $T=60^\circ$, продолжительность реакции 20 час.

Так как с увеличением концентрации прививаемого полимера создаются благоприятные условия для передачи цепи на полимер и взаимодействия радикалов инициатора с полимером, естественно было ожидать увеличение степени прививки с увеличением концентрации полимера в растворе. Действительно, это подтверждается опытом (рис. 1). Если относительно степени и эффективности прививки все исследователи единодушны в том, что эти параметры симбатно меняются с концентрацией полимера, то нельзя то же самое сказать о влиянии концентраций мономера и инициатора. Построенная на основе данных таблицы зависимость содержания ДАЦ в сополимере от концентрации мономера приведена на рис. 2, а от концентрации инициатора — на рис. 3. Причина прохождения зависимости степени прививки от концентрации мономера через максимум не вполне ясна. Возможным объяснением, по нашему мнению, может быть усиление передачи цепи через мономер при больших концентрациях последнего. В пользу такого предположения говорит факт дегративной передачи цепи через мономер при полимеризации аллильных соединений.

Были сняты термомеханические кривые некоторых образцов со полимеров (на приборе Цетлина конструкции ИОХ АН СССР) с высоким содержанием ДАЦ при постоянной нагрузке $0,66 \text{ кг/см}^2$ (рис. 4). Для сравнения на этом же рисунке приведена термомеханическая кривая исходного ПВХ*.

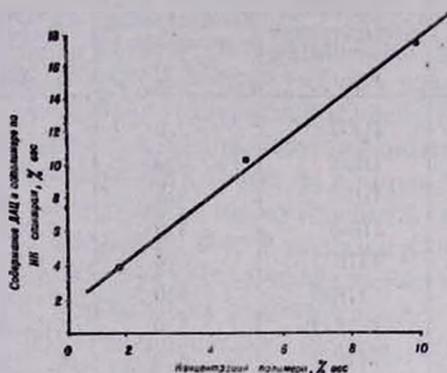


Рис. 1. Зависимость содержания ДАЦ в привитом сополимере от концентрации ПВХ в тетрагидрофуране.

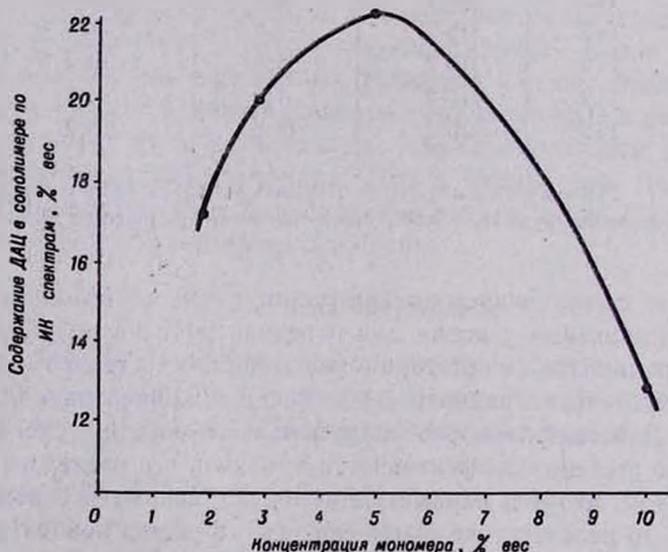


Рис. 2. Зависимость содержания ДАЦ в привитом сополимере от концентрации мономера.

Кроме того, были проведены физико-механические испытания образцов на предел прочности при растяжении и относительное удлинение в

* Примечание: значение температуры размягчения ПВХ, полученное на приборе Цетлина, не совпадает с литературными данными. Однако нашей целью являлось получение не абсолютного, а относительного значения температуры размягчения.

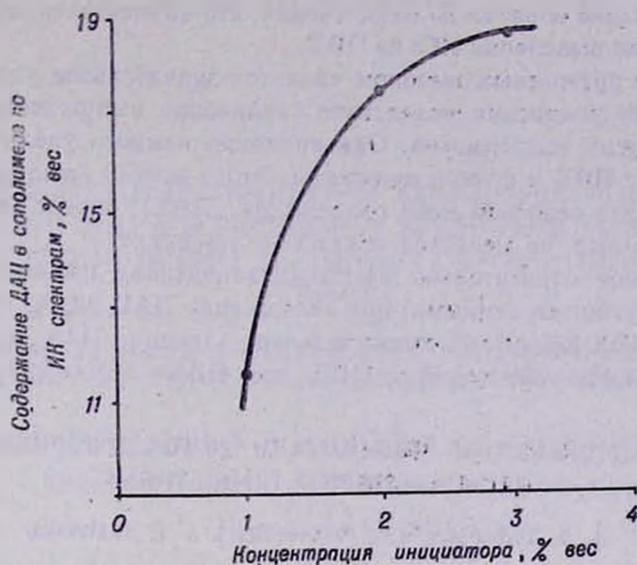


Рис. 3. Зависимость содержания ДАЦ в привитом сополимере от концентрации инициатора.

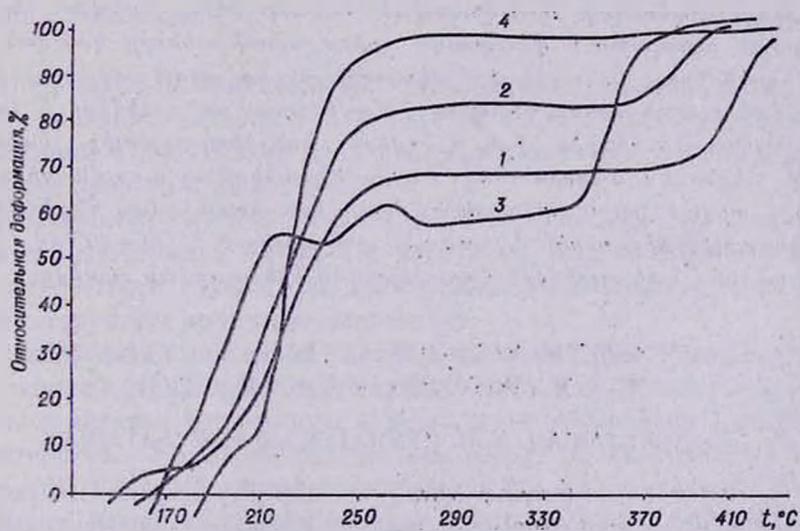


Рис. 4. Термомеханические кривые ПВХ и привитых сополимеров. 1—ПВХ, 2 — ДАЦ 14,5%, 3 — ДАЦ 23,6%, 4 — ДАЦ 24,4%.

момент разрыва. Как показывает рис. 4, основным результатом прививки является увеличение температуры размягчения (при данной нагрузке на 30—40°) с переходом высокоэластического состояния в область более высоких деформаций, вплоть до полной потери этого состояния и перехода в вязкотекучее состояние для образца с содержанием ДАЦ в 24,4 %. Кроме того, при средних содержаниях ДАЦ наблюдается неко-

торое набухание образца до размягчения, что объясняется, по-видимому, затруднением выделения HCl из ПВХ.

Другим интересным выводом является значительное увеличение относительного удлинения вследствие увеличения вынужденной эластичности привитых сополимеров. Одновременно немного увеличивается по сравнению с ПВХ и предел прочности. Этого можно было ожидать, поскольку состав основной цепи сополимера (ПВХ), определяющий прочность на разрыв, не меняется вследствие прививки.

Сказанное относительно физико-механических свойств иллюстрируется следующими данными: при содержании ДАЦ 22,3% предел прочности для ПВХ 336 кг/см², относительное удлинение 114%, при содержании ДАЦ 24,4%—350 кг/см² и 110%, для ПВХ—320 кг/см² и 25%.

ԴԻԱԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅՑՈՒՄ

ժ. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիալիցիանամիդի պատվաստված համապոլիմերացումը պոլիվինիլքլորիդի լուծույթում բենզոլիլի պերօքսիդի և կոմոլի հիդրոպերօքսիդի ներկայությամբ: Յույց է տրված, որ ստացվում է պոլիվինիլքլորիդ-դիալիցիանամիդի պատվաստված համապոլիմեր: Գտնված են պատվաստման արագության փոփոխման օրինաչափությունները կախված մոնոմերի, պոլիմերի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներից: Հաստատված է, որ պատվաստման արագությունը փոխվում է համեմատական պոլիմերի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներին, իսկ մոնոմերի կոնցենտրացիայից կախվածությամբ անցնում է մաքսիմումով: Թերմոմեխանիկական ուսումնասիրությամբ ցույց է տրված, որ պատվաստված պոլիմերի փափկեցման ջերմաստիճանը էլային պոլիվինիլքլորիդի նկատմամբ բարձրանում է 30—40°-ով, նշանակալի աճում է նաև պոլիմերի հարաբերական երկարացման արժեքը:

GRAFT POLYMERIZATION OF DIALLYLCYANAMIDE IN POLYVINYLCHLORIDE SOLUTION

Zh. A. KAZARIAN, V. H. DANIELIAN and H. G. SAYADIAN

By free-radical polymerization of diallylcyanamide in polyvinylchloride solution graft copolymer polyvinylchloride—diallylcyanamide has been obtained. The rate of the reaction polymerization degree of the product and also the thermodynamical properties, the mechanical strength and the solution viscosity of the graft copolymers have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. O. Brace, J. Pol. Sci., 8, A-1 2091 (1970).
2. C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 79, 5771 (1957); G. B. Butler, R. J. Angelo J. Am. Chem. Soc., 79, 3128 (1957).
3. K. Uno, K. Tsuruoko, J. Iwakura, J. Polymer. Sci., 6 A-1, 85 (1968).