

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

В. Г. ХАРАТЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и В. Б. ГАВАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1983

С использованием различных методов (ТГА на воздухе и в токе азота, ИК спектроскопии, вакуум-манометрия, рН-метрия) изучено влияние полипропаргиланилина на термическую и термоокислительную деградацию полихлоропрена. Показано, что небольшое количество (2 вес.%) полипропаргиланилина и полидипропаргиланилина ингибирует окислительные процессы в полихлоропрене и несколько повышает термостойкость полихлоропрена.

Рис. 4, библиограф. ссылок 9.

Изделия на основе полихлоропрена (ПХП) эксплуатируются при самых различных условиях и могут подвергаться механическим, химическим, термическим и другим воздействиям, приводящим к старению полимера. В связи с этим вопросы стабилизации ПХП весьма актуальны.

Для улучшения и сохранения свойств ПХП на практике широко применяются такие низкомолекулярные стабилизаторы, как неозон Д, НГ-2246, П-23 и др. Известно [1], что стабилизирующими свойствами обладают и полимеры с системой сопряжения. Преимущества высокомолекулярных стабилизаторов по сравнению с низкомолекулярными подробно рассмотрены в работе [2].

Представляло интерес исследовать влияние полипропаргиланилина (ППА) и полидипропаргиланилина (ПДПА) на термическую и термоокислительную деградацию ПХП, что позволило бы выяснить полный спектр воздействия ППА и ПДПА. В настоящей работе проведено сравнительное исследование термической и термоокислительной деградации ПХП без каких-либо добавок (ПХП-1) и ПХП, содержащего 2 вес.% ППА (ПХП-2) и 2 вес.% ПДПА (ПХП-3). По данным ТГА (рис. 1), термическое разложение ПХП-1 (1% потери веса) начинается при 210°, а ПХП-2—при 215—220°, что свидетельствует о некотором стабилизирующем эффекте ППА. Аналогичный эффект наблюдается и при сравнении начал термического разложения ПХП-1 и ПХП-3.

Известно [1], что полисопряженные системы легко взаимодействуют с различными радикальными системами, в том числе и с кислородом воздуха, что приводит к окислительному старению полимеров. Представляло интерес исследовать влияние ППА на термическое поведение ПХП и в инертной среде, т. к. можно было предположить, что аминные группы, входящие в структуру ППА, могут, как и другие низкомолекулярные амины, оказывать стабилизирующее влияние на термостойкость ПХП.

Дальнейшие термогравиметрические исследования показали, что (рис. 1) среда не оказывает влияния на начало термодеструкции ПХП-1 и ПХП-2. С повышением температуры до 300° кривые ТГ для ПХП-1 в двух различных средах практически совпадают, однако в среде азота полностью исчезает экзотермический эффект (начало 260°), присутствующий на кривых ДТА ПХП-1 на воздухе. Указанный экзотермический эффект обусловлен присоединением кислорода воздуха к полимерной матрице с образованием кислородсодержащих групп. После интенсивного дегидрохлорирования (начало экзотермического пика 300°) в инертной среде исчезает и дальнейшее окисление полимера на воздухе (начало экзотермического пика 440°). Тепловые эффекты, наблюдаемые во время термоокисления ПХП, подробно изучены в [3].

Повышение температуры до 150° не приводит к заметным изменениям на ТГ кривых ПХП-1 и ПХП-2, хотя, по литературным данным [4], при таких условиях в полимерной матрице происходят химические и структурные изменения.

В работе [5] кинетическим параметром для индукционного периода окисления полимера принято время (τ), за которое оптическая плот-

ность кислородсодержащих групп ($\text{C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OH}$, $=\text{C}=\text{O}$ и др.) достигает значения 0,1. Из рис. 2 видно, что τ для образца ПХП-1 равняется 1 ч, для ПХП-2—10 ч, а для ПХП-3—12 ч.

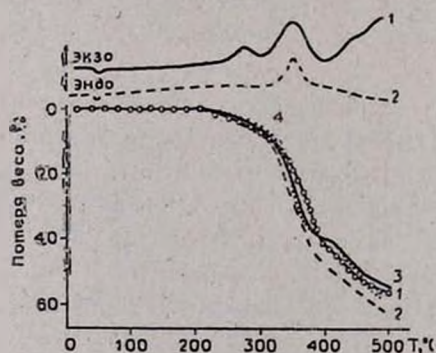


Рис. 1. Термогравиметрические кривые образцов ПХП-1 (1) и ПХП-2 (3) на воздухе, ПХП-1 (2) и ПХП-2 (4) в токе азота.

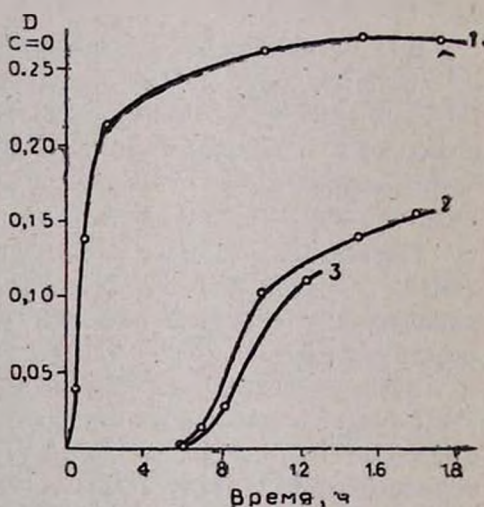


Рис. 2. Кривые образования $\text{C}=\text{O}$ групп на воздухе в образцах ПХП-1 (1), ПХП-2 (2), ПХП-3 (3) в условиях изотермического нагрева (100°).

Известно, что термическая обработка ПХП при температурах выше 150° сопровождается выделением ряда газообразных продуктов [6]. По данным вакуум-манометрического анализа (рис. 3), скорость и количество образовавшихся газообразных продуктов термического разложения для образца ПХП-2 по сравнению с ПХП-1 несколько больше. Про-

веденный изотермический нагрев образцов ПХП-1, ПХП-2, ПХП-3, ППА и ПДПА в вакууме показал (рис. 4), что и скорость, и общее количество потери веса для ППА и ПДПА в несколько раз больше по сравнению с теми же параметрами для ПХП-1, ПХП-2, ПХП-3.

Вероятно, наличие ППА в ПХП-2 и ПДПА в ПХП-3 является основной причиной увеличения количества газообразных продуктов во время термической деструкции ПХП-2 и ПХП-3 по сравнению с ПХП-1.

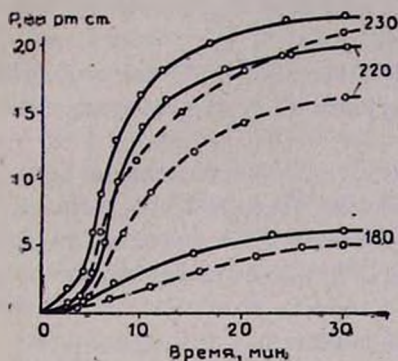


Рис. 3. Кривые газовыделения образцов ПХП-1 (---) и ПХП-2 (—) при различных температурах в вакууме.

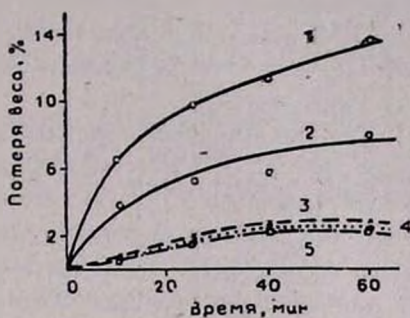


Рис. 4. Изотермические кривые потери веса образцов ППА (1), ПДПА (2), ПХП-1 (3), ПХП-2 (4), ПХП-3 (5) в вакууме при 200 °C.

Основным продуктом термодеструкции ПХП является хлористый водород [6], количество которого определяли рН-метрическим методом. Данные термического дегидрохлорирования ПХП-1 и ПХП-2 свидетельствуют о том, что присутствие ППА практически не оказывает влияния на количество выделившегося хлористого водорода. При повышении температуры от 200 до 220 °C количество HCl, выделившегося во время термодеструкции ПХП-1 и ПХП-2, находится в пределах 70—90 мг/г полимера. По-видимому, в условиях термического дегидрохлорирования аминные группы в ППА деструктируются, в результате чего и теряется способность ППА присоединять выделившийся хлористый водород. Начало термодеструкции ППА на воздухе 150 °C.

Таким образом, ППА и ПДПА оказывают некоторое стабилизирующее влияние на термостойкость ПХП и сдвигают начало термодеструкции ПХП в более высокую температурную область.

Экспериментальная часть

В работе использован ПХП марки «Наирит П» меркаптанового регулирования, являющийся единственной растворимой в органических растворителях маркой ПХП. Эмульсионную полимеризацию хлоропрена проводили при $40 \pm 1^\circ$ в литровой колбе в атмосфере воздуха по рецепту [7] при рН=10.

ПХП выделили из эмульсии с помощью водного раствора CaCl_2 в качестве коагулятора. После измельчения и тщательной промывки дистиллированной водой полученный светло-желтый полимерный продукт вы-

сушили при 40° и остаточном давлении 3 тор до постоянного веса. Молекулярную массу полимера определяли вискозиметрически в растворе бензола при 20°. Концентрация раствора полимера составляла 1,5%. Расчеты велись по формуле:

$$[\eta] = K \cdot M^a, \text{ где } [8] \quad K = 1,6 \cdot 10^{-4}, \text{ а } a = 0,70$$

и получили значение $[M] = 232800$.

ППА и ПДПА синтезированы по методике, описанной в работе [9]. Молекулярную массу ППА определяли в ТГФ на прецизионном эбулиографе марки ЭП-68, $M = 780$.

ППА и ПДПА в количестве 2 вес. % вводили в 3% раствор ПХП в CHCl_3 . Растворитель удаляли под вакуумом (3 тор) в течение нескольких часов при 20°.

ТГА полимерных образцов на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости нагрева 5°/мин в интервале 20—500°. ТГА полимерных образцов в инертной среде осуществляли на этом же дериватографе продуванием исследуемого вещества азотом. Скорость потока азота составляла 90 мл/мин и при помощи специальной приставки поддерживалась постоянной. Навеска полимерных образцов составляла около 100 мг.

При применении вакуум-манометрического метода навеску полимера (52,5 мг) в кварцевом стаканчике помещали в кварцевую ампулу (объем 10 см³), присоединенную к вакуумной установке, и откачивали до остаточного давления 10^{-2} тор по вакууметру ВИТ-1А. Термообработку полимерных образцов осуществляли в условиях изотермического режима нагрева, а за изменением давления в системе следили по показанию ртутного манометра.

ИК спектры полимерных образцов были сняты в виде пленок на кристалле КВг на приборе UR-20.

Количественный анализ хлористого водорода, выделявшегося при изотермической деструкции образцов, осуществляли на приборе рН-340. Образец (навеска 52,5 мг) в специальной ампуле откачивали и после оттаивания помещали в печь, нагретую до необходимой температуры.

После термообработки полимерных образцов ампулы охлаждали до комнатной температуры и в токе инертного газа (азот) оттаивали оба конца. Образовавшуюся газовую смесь пропускали через стаканчик с дистиллированной водой. Инертную среду поддерживали и в стаканчике над дистиллированной водой при измерении рН раствора.

ՊՈԼԻՑՈՒԳՈՐԴԿԱՑ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆ
ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԹԵՐՄՈԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Վ. Հ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ, Ե Վ. Բ. ՂԱԿԱՅԱՆ

Օգտագործելով տարբեր մեթոդներ (ԹԳԱ օդում և ազոտի հոսքում, ինչպես նաև փակուղի-մանոմետրական մեթոդ, рН-մետրիկ) ուսումնասիրված է պոլիպրոպարգիլանիլինի ազդեցությամբ պոլիքլորոպրենի թերմիկ

հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ պոլիպրոպարգիլանիլինի, ինչպես նաև պոլիդիպրոպարգիլանիլինի, փոքր քանակները (2-4%) արգելակում են սլիթլորոպրենում ընթացող օքսիդացման պրոցեսները և որոշ չափով բարձրացնում են պոլիլորոպրենի թերմոկայունությունը:

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF POLYCONJUGATED SYSTEMS ON THE THERMOSTABILITY OF POLYCHLOROPRENE

V. H. KHARATIAN, S. B. GUEVORKIAN and V. B. GAVALIAN

The influence of polypropargylaniline on the thermal properties of polychloroprene has been investigated using various methods (TGA in air and in a stream of nitrogen, infrared spectroscopy, vacuum-manometric and pH-metric methods).

It has been shown that minute amounts of polypropargylaniline, as well as polydipropargylaniline (2% by weight), inhibit oxidation processes taking place in polychloroprene and increase to some extent the thermostability of polychloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, ВМС, 13А, 276 (1971).
2. В. В. Копылов, И. Д. Байкина, А. Н. Праведников, Кауч. и рез., № 5, 27 (1977).
3. С. Т. Барсегян, С. А. Казарян, ДАН Арм.ССР, 61, 238 (1975).
4. И. П. Черенюк, в сб. «Хим. и технол. полим.», Красноярск, 1972, стр. 87.
5. Р. А. Петросян, К. А. Ордукхян, Р. В. Багдасарян, ВМС, 17А, 1931 (1975).
6. D. L. Gardner, J. C. McNeill, Europ. Polym. J., 7, 569 (1971).
7. Л. Г. Мелконян, С. С. Авакян, С. Ш. Яврян, Арм. хим. ж., 27, 455 (1974).
8. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
9. Г. В. Амбарцумян, Канд. дисс., ИОХ АН Арм.ССР, Ереван, 1978, стр. 99.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 377—380 (1984 г.)

УДК 678.029.5 : 675

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КОЖИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ (V)

Р. Г. ГРИГОРЯН

Специальное проектно-конструкторское бюро Министерства
легкой промышленности Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 XI 1983

Получены привитые сополимеры кожи с применением соединения пентавалентного ванадия, полуфабрикатной кожи после хромового дубления и акрилонитрила в виде водной эмульсии. Изучено влияние концентрации ванадиевой кислоты, температуры и продолжительности реакции на молекулярную массу и число привитых цепей.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Одним из основных способов модифицирования кожи является привитая сополимеризация с использованием различных окислительно-вос-