

## ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯУ

УДК 678.674 : 543.227

В. И. МАРТИНОВИЧ, И. Ф. ОСИПЕНКО, Л. Н. БАТУРА, Н. Р. ПРОКОПЧУК

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПРИВИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) благодаря его высоким механическим и термомеханическим свойствам, химической стойкости, а также относительной дешевизне и отлаженной технологии производства является в настоящее время одним из наиболее важных промышленно производимых полимеров.

Исходя из этого, представлялось интересным использовать ПЭТФ в качестве матрицы для получения композиционных материалов, обладающих специальными свойствами, в частности ионообменными. Такая задача может быть решена путем введения в полимер звеньев, содержащих ионогенные группы. Одним из перспективных методов получения ионообменных материалов является прививка на ПЭТФ соответствующих виниловых мономеров, например акриловой кислоты (АК). Хотя высокая кристалличность ПЭТФ в значительной степени и затрудняет прививку, использование метода прививочной полимеризации в данном случае позволило бы получить материал, сочетающий свойства двух полимеров, значительно различающихся по химическому составу и структуре и поэтому трудно совместимых между собой.

Однако прививочная полимеризация, особенно проводимая в жидкой фазе, сопровождается рядом обработок полимера, которые осуществляют зачастую в жестких условиях и могут ухудшить его эксплуатационные характеристики. Поэтому важно проследить, как изменяются, в частности, термические свойства пленок, во многом определяющие возможности их изготовления и переработки, в результате прививки. Таким образом, целью настоящей работы и явилось получение пленок ПЭТФ с привитой полиакриловой кислотой (ПАК), обладающих ионообменными свойствами, и изучение зависимости их термических свойств от метода инициирования прививки и количества привитого полимера. Для термического анализа был использован метод дериватографии, применимость которого к данной системе была показана в работе [1].

**Экспериментальная часть.** Прививочная полимеризация АК инициировалась термическим разложением перекиси бензоила (ПБ) и  $\gamma$ -облучением.

Опыты проводили с неориентированными лавсановыми пленками производства Владимирского химического завода (толщина 230—250 мкм). АК очищали перегонкой, ПБ — перекристаллизацией из раствора в хлороформе. Образцы привитых пленок 1, 2, 4 (таблица) были получены следующим образом. Пленки ПЭТФ помещали в 5%-ный раствор ПБ в бензоле, выдерживали в нем в течение 1 ч, просушивали и помещали в ампулы с 30%-ным раствором АК в воде. Для улучшения диффузии мономера в полимер часть пленок (образцы 1, 4, 7) предварительно обрабатывали трихлорэтиленом (ТХЭ) в течение 20 ч. При

Характеристика и данные термического анализа привитых пленок

| Образец     | СОЕ      | Среда* | $t_g$ | $t_{х.кр}$ | $t_m$ | $t_s$ | $t_{осн}$ | $t_{max}$ | $t_{кон}$ | $R_{max}$ | $\Delta M^*$ |
|-------------|----------|--------|-------|------------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
|             | мг·экв/г |        |       |            |       |       |           |           |           |           | мг/мин       |
| °C          |          |        |       |            |       |       |           |           |           |           |              |
| 1 (ПЭТФ+    | 0,20     | в      | 46    | —          | 245   | 320   | 350       | 420       | 450       | 8,0       | 7,0          |
| +9,0% ПАК)  |          | а      | 45    | 110        | 244   | 330   | 360       | 425       | 455       | 9,2       | 6,0          |
| 2 (ПЭТФ+    | 0,20     | в      | 50    | 112        | 246   | 336   | 350       | 420       | 450       | 8,8       | 6,0          |
| +8,6% ПАК)  |          | а      | 50    | 112        | 246   | 342   | 350       | 420       | 455       | 8,8       | 5,5          |
| 3 (ПЭТФ+    | 2,12     | в      | 60    | —          | 248   | 250   | 340       | 420       | 445       | 8,3       | 9,0          |
| +16,7% ПАК) |          | а      | 60    | 110        | 246   | 255   | 340       | 415       | 445       | 9,6       | 8,0          |
| 4 (ПЭТФ+    | 0,55     | в      | 40    | 104        | 242   | 220   | 340       | 420       | 445       | 8,5       | 10,0         |
| +15,1% ПАК) |          | а      | 40    | 106        | 242   | 240   | 340       | 418       | 440       | 9,6       | 9,0          |
| 5 (ПЭТФ+    | 0,26     | в      | 47    | 110        | 246   | 350   | 350       | 420       | 450       | 8,2       | 5,0          |
| +6,9% ПАК)  |          | а      | 48    | 110        | 248   | 360   | 350       | 420       | 450       | 8,7       | 4,5          |
| 6 (ПЭТФ     | —        | в      | 68    | 120        | 248   | 355   | 355       | 420       | 455       | 9,8       | 3,0          |
| исходный)   |          | а      | 70    | 120        | 250   | 380   | 360       | 425       | 455       | 10,0      | 2,0          |
| 7 (ПЭТФ     | —        | в      | 64    | 116        | 246   | 160   | 350       | 420       | 450       | 8,6       | 14,0         |
| пластиф.)   |          | а      | 62    | —          | 250   | 170   | 360       | 425       | 460       | 9,3       | 10,0         |
| 8 (ПАК)     | —        | в      | 106   | —          | —     | 80    | 220       | 290       | —         | 2,8       | 45,0         |
|             |          | а      | 108   | —          | —     | 80    | 220       | 280       | —         | 2,4       | 45,0         |

\* в—воздух, а—аргон.

получении образца 3 пленку помещали в ампулу с 30%-ным раствором АК в бензоле, содержащим ПБ в количестве 1% от массы АК. Запаянные ампулы помещали в термостат, и при 80 °C осуществляли сополимеризацию (в течение 1 ч). Затем ампулы вскрывали и отмывали окклюдированный гомополимер водой. С целью более полного удаления гомополимера ПАК пленки (за исключением образца 4) отмывали горячей водой в аппарате Сокслета.

Образец 5 был получен прямым облучением пленки ПЭТФ  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  в 30%-ном водном растворе АК (доза 2 Мрад, мощность дозы 0,5 Мрад/ч) с последующей отмывкой в аппарате Сокслета.

Статическую обменную емкость (СОЕ) пленок определяли согласно методике [2].

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик—Паулик—Эрдеи типа ОД-103. Условия эксперимента во всех случаях были одинаковы: навеска образца — 100 мг, скорость нагревания — 5 град/мин, чувствительность ДТА — 1/2, чувствительность ДТГ — 1/10. В качестве инертного материала для ДТА применена окись алюминия (100 мг), прокаленная до 1200 °C. Инертная атмосфера создавалась путем подачи в реакционный объем аргона, предварительно очищенного от следов влаги и кислорода. Для сравнения были получены также дериватограммы гомополимеров ПЭТФ и ПАК.

Характеристика привитых пленок и данные их термического анализа (температура стеклования  $t_g$ , холодной кристаллизации  $t_{х.кр}$ , плавления  $t_m$ , пятипроцентной потери массы образца  $t_s$ , начала разрушения основной цепи сополимера  $t_{осн}$ , максимальной скорости разложения образца  $t_{max}$ , конца первой стадии распада макромолекул ПЭТФ  $t_{кон}$ , а также максимальная скорость деструкции  $R_{max}$ ) приведены в таблице.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Из таблицы (образцы 6 и 7) видно, что обработка пленки ПЭТФ трихлорэтиленом вызывает небольшое (с 68—70 до 62—64 °C) снижение  $t_g$ , т. е. ТХЭ является пластификатором ПЭТФ. В то же время при отмывке привитых пленок от гомополимера (образцы 3 и 4) имеет место существенное (примерно на 20°) возрастание  $t_g$ . Возрастание  $t_g$  наблюдается и при сравнении образцов 1 и 4 (образец 1 до отмывки в аппарате Сокслета содержал 14,9% ПАК). Последние результаты являются весьма интересными.

Действительно, если гомополимер рассматривать как твердофазный пластификатор, то удаление ПАК из сополимера в соответствии с выражением (1) [3]

$$\frac{1}{t_g} = \frac{\omega_{\text{спл}}}{t_{g\text{спл}}} + \frac{\omega_{\text{пласт}}}{t_{g\text{пласт}}}, \quad (1)$$

где  $\omega_{\text{спл}}$  и  $\omega_{\text{пласт}}$  — массовые доли сополимера и пластификатора, должно было бы приводить к падению  $t_g$  сополимера (так как  $t_g \text{ ПАК} > t_g \text{ ПЭТФ}$ ), т. е. к явлению, обратному тому, которое наблюдается в эксперименте. По-видимому, имеющее место увеличение  $t_g$  при удалении гомополимера обусловлено уменьшением свободного объема в сополимере, уплотнением его структуры и возрастанием межмолекулярного взаимодействия.

Из уравнения (1), справедливого не только для пластификации, но также и для сополимеризации [3], следует, что введение звеньев ПАК в цепь ПЭТФ должно было бы привести к возрастанию  $t_g$  сополимера. Однако на самом деле для сополимера ПЭТФ с ПАК наблюдается снижение  $t_g$  (таблица), указывающее на то, что звенья ПАК в сополимере находятся не в основной цепи, а образуют боковые ответвления, т. е. на то, что мы имеем дело именно с привитым сополимером. Величины СОЕ показывают, что значительная часть карбоксильных групп ПАК находится в активном состоянии и способна к обмену водорода на металл. Поскольку  $t_g$  полимера с боковыми цепями, как известно [4], определяется выражением

$$t_g = \frac{A + h(N)}{Z_0 + N}, \quad (2)$$

где  $N$  — число «гибких» связей в боковой цепи в расчете на структурную единицу;  $h(N)$  — фактор, учитывающий боковую цепь;  $A$  и  $Z_0$  — величины, относящиеся к строению «основного полимера», то из (2) следует, что при увеличении количества привитых звеньев ПАК  $t_g$  будет снижаться. Этот вывод подтверждается экспериментом: прививка 7—9% ПАК уменьшает  $t_g$  примерно на 20°. При этом  $t_g$  не зависит от способа прививки (образцы 2 и 5) и определяется исключительно массой привитой ПАК.

Температура холодной кристаллизации привитого сополимера также зависит от числа звеньев ПАК. Так, если у исходного ПЭТФ  $t_{x, \text{кр}}$  равна 120°C, то у образца 4 она составляет 105°C. Сопоставление величин  $t_g$  и  $t_{x, \text{кр}}$  для различных образцов позволяет сделать вывод о существовании взаимосвязи между этими величинами. Общая тенденция заключается в том, что с уменьшением  $t_g$  неизбежно снижается  $t_{x, \text{кр}}$ . Такая взаимосвязь легко объяснима, поскольку начальная стадия кристаллизации связана с зародышеобразованием, которое возможно лишь при определенной подвижности сегментов макромолекул. Увеличение же гибкости цепей и снижение межмолекулярного взаимодействия (уменьшение  $t_g$ ) облегчает перестройку сегментов макромолекул и их укладку в кристаллическую решетку, следовательно, кристаллизация начинается при более низкой температуре.

Температура плавления привитых пленок, как видно из таблицы, также снижается с ростом массы привитой ПАК ( $t_m$  образца 4 ниже  $t_m$  ПЭТФ всего на 8°). Поскольку начало плавления полимера связано с размерами его кристаллитов (определяемыми наряду с другими факторами также предысторией образца, а следовательно, и температурой предшествующей кристаллизации полимера  $t_{x, \text{кр}}$ ), то снижение  $t_m$  при прививке можно объяснить незначительным уменьшением размеров кристаллитов ПЭТФ. При этом очевидно, что сами привитые цепи ПАК

не входят в кристаллиты, а располагаются полностью в аморфных областях полимера.

Одним из основных критериев термостабильности полимеров в условиях динамического нагрева принято считать температуру начала деструкции полимера — температуру, ниже которой сохраняется его основная химическая структура. Эта точка, как правило, связывается не с моментом начала потери массы образцом —  $t_0$ , а с пятипроцентной потерей массы —  $t_5$ , так как при нагреве полимерных образцов возможны небольшие потери массы (до 5%), вызванные удалением сорбированной воды, низкомолекулярных примесей и т. п. Из таблицы видно, что величина  $t_5$  привитого сополимера во многом определяется количеством привитых звеньев ПАК и присутствием пластификатора. Так, например, прививка 15% ПАК вызывает снижение  $t_5$  примерно на 130°, а пластификация (образцы 6 и 7) — примерно на 180°. В связи со сложностью разделения вкладов прививки, пластификации, влаги, примесей в величину  $t_5$  эта характеристика в нашем случае является неудобным критерием термостабильности. Поэтому нами на основании сопоставления кривых ТГ и ДТГ были найдены температуры начала разрушения основной цепи сополимера  $t_{осн}$ , а также температуры, соответствующие максимальной скорости деструкции  $t_{max}$ . Из таблицы видно, что с увеличением доли привитой ПАК  $t_{осн}$  уменьшается от 360 до 340°C, т. е. боковые ответвления несколько ослабляют, хотя и незначительно, основную цепь. Присутствие пластификатора и гомополимера ПАК не влияет на температурную устойчивость основной цепи (образцы 3, 4 и 6, 7).  $t_{max}$  для всех исследованных образцов (кроме образца 8) составляла 415—425°C, а  $R_{max}$  — 8—10 мг/мин. Таким образом, анализ величин  $t_{осн}$ ,  $t_{max}$  и  $R_{max}$  показывает, что термостабильность цепи ПЭТФ при прививке практически не меняется. Об этом же свидетельствуют значения  $t_{кон}$ , снижающейся при прививке 16% ПАК всего на 10°.

Вместе с тем термостабильность образцов в целом довольно сильно зависит от числа звеньев ПАК, так как  $t_{осн}$  ПАК составляет всего 220°C, что ниже  $t_{осн}$  ПЭТФ почти на 140°. Для количественной оценки влияния привитой ПАК на снижение термостабильности сополимера рассмотрим  $\Delta M^*$  — величину потери массы образца при температуре начала разрушения основной цепи сополимера, образованной звеньями ПЭТФ. Анализируя полученные значения  $\Delta M^*$  (таблица), нетрудно убедиться в наличии связи между  $\Delta M^*$  и массой привитой ПАК, выражаемой следующим уравнением:

$$\Delta M^* = \Delta M_0 + M_{пр}K, \quad (3)$$

где  $\Delta M_0$  — масса удаленной влаги и примесей, %;  $M_{пр}$  — масса привитого полимера, %;  $K$  — степень разложения привитой ПАК при температуре начала разрушения цепи ПЭТФ (в условиях опытов  $K = 0,45$ ). Следовательно, при 360°C, когда основная цепь сополимера на основе ПЭТФ еще не разрушается, боковые ответвления разлагаются уже примерно наполовину. Поэтому требование термостойкости изделий из данного сополимера будет лимитировать допустимую массу привитой ПАК 10—20%. Кроме того, так как  $t_{осн}$  ПАК ниже  $t_m$  сополимера примерно на 25°, то переработка последнего через расплав без деструкции привитых звеньев ПАК будет невозможной. Учитывая данное обстоятельство и принимая во внимание тот факт, что прививка на высокоориентированные пленки и волокна сильно затруднена, наиболее рациональным способом получения пленочных материалов из привитого сополимера следует признать прививку ПАК на изотропную пленку ПЭТФ с последующей ориентацией пленки при температуре 80—100°C.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о

незначительных изменениях структуры и температур релаксационных и фазовых превращений ПЭТФ пленки, имеющих место при прививке 7—16% ПАК. Термостабильность пленок, полученных прививкой ПАК на промышленные образцы лавсановой пленки, определяется термостабильностью привитого полимера ( $t_{0сн} = 220^\circ\text{C}$ ).

### Summary

Derivatography technique has been employed to study relaxation and phase transformations of polyethyleneterephthalate films with 7—16% grafted polyacrylic acid. Their thermal and thermooxidative destruction has been studied as well.

### Литература

1. Huglin M. B., Zlatev V. B. Some properties of polyethylene terephthalate—acrylic acid copolymers and ionomers.—Europ. Polym. J., 1974, vol. 10, N 2, p. 199—203.
2. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения.—М.: Госхимиздат, 1960, с. 89.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций.—М.: Химия, 1978, с. 310.
4. Ван Кревелен Д. Свойства и химическое строение полимеров.—М.: Химия, 1976, с. 414.

*Институт физико-органической химии  
АН БССР*

*Поступила в редакцию  
21.12.78*

УДК 678.6+66.094.38

*П. А. МАТУСЕВИЧ, В. Ф. ЦЕПАЛОВ, Н. М. КУЗЬМЕНКО, А. М. ЗВОНКО,  
Е. М. ГРЕБЕШКОВА, А. Ф. КОВАЛЕВА*

### ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ О-БЕНЗОХИНОНА В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для быстрой и надежной количественной оценки различных химических соединений в качестве стабилизаторов полимерных материалов в настоящее время используется ряд методов, описанных в работах [1—3]. Эти методы предусматривают как предварительную оценку ингибирующей способности тестируемых соединений на модельных реакциях, так и методы ускоренных испытаний стабилизированных полимерных композиций.

В качестве одной из модельных реакций предложена реакция инициированного окисления кумола, при помощи которой можно определить константы скорости и коэффициенты ингибирования, характеризующие способность тестируемых соединений обрывать цепи окислительной деструкции полимеров. Оценку способности химических соединений безрадикально разрушать гидроперекиси осуществляют с помощью двух реакций: реакции распада гидроперекиси кумила в кумоле и реакции окисления кумола, инициированной гидроперекисью кумила [4].

В настоящей работе указанные реакции использованы для количественной оценки ряда 5-метокси-4-(4-*R*-фенилимино)-1,2-бензохинонов как потенциальных стабилизаторов с целью отбора наиболее эффективных соединений для испытаний на полимерах в условиях эксплуатации и выяснения механизма ингибирования радикальных процессов окисления аминоксидными 1,2-бензохинона.

**Методика эксперимента.** Реакцию окисления кумола проводили при скорости инициирования  $W_i = 6,8 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с и температуре  $60^\circ\text{C}$ .