

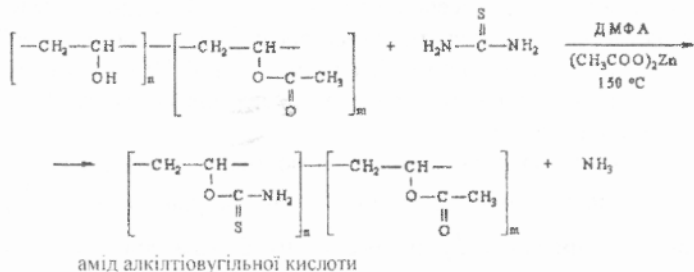
УДК 678.744

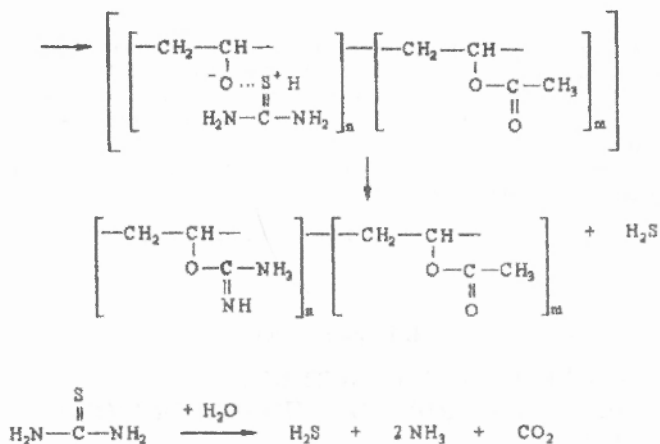
В.В. Шибанов, О.П. Корепанова

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ТІОКАРБАМІНОВАНОГО ПОЛІВІНІЛОВОГО
СПИРТУ**

Завдяки доступності, різноманітності властивостей і відносній екологічній безпеці уже давно як водорозчинні полімери для флексографічного друку використовуються різні похідні полівінілового спирту (ПВС), зокрема карбамінований ПВС (патент США №4340686).

Зважаючи на літературні дані про фотоініціюючу активність тіосечовини і її похідних, ми спробували синтезувати сірко-вмісні похідні ПВС. За хімічними властивостями тіосечовина нагадує сечовину, але для неї більш характерні реакції, в яких домінуючим нуклеофільним центром є атом сірки, а не азот. Тому в присутності кислот доволі легко утворюються солі ізотіуронію. Одночасно тіосечовина бере участь у реакціях, що включають утворення похідних ізотіосечовини [2]. При взаємодії ПВС і тіосечовини можна передбачити такі напрями реакції:





Тіокарбамінування ПВС проводили наступним чином. У реактор, обладнаний механічною мішалкою, поміщали сухий ПВС марки ГФ та заливали ДМФА. Суміш нагрівали, постійно перемішуючи, при температурі 50°C підключали аргон, попередньо очищений від слідів кисню. Після повного розчинення ПВС у суміш вливали краплинами розчини тіосечовини та ацетату цинку в диметилформаміді (ДМФА). Спостерігаючи за процесом тіокарбамінування ПВС, виявили що при нагріванні реакційної суміші відбувається сильне спінювання та активне виділення NH_3 , H_2S і води. Спочатку суміш була каламутною, потім при температурі 150°C протягом 30 хв під час постійного перемішування ставала прозорою. Тривалість синтезу – 50 хв при температурі $148 - 152^\circ\text{C}$. Реакційну масу охолоджували до 120°C і висаджували в суміш розчинників ацетон: метанол (1:1). Співвідношення компонентів тіосечовина/ПВС – 0,86. Розчинник ДМФА використовували в кількості, що забезпечувала 20% розчин ПВС.

Синтезований нами тіокарбамінований ПВС може бути використаний як плівкоутворююча основа для флексографічних водорозчинних форм.

Важливою характеристикою полімеру, яка визначає температурні межі його використання, є температура текучості (T_T). Як відомо, чим вища T_T полімеру, тим більша область високоеластичного стану, але тим менший інтервал між температурами текучості та деструкції, а це суттєво обмежує можливості переро-

бки полімеру, оскільки невеликі коливання температури при обробці призводять або до втрати текучості, або до термодеструкції [1, 3, 5].

Проведені термомеханічні дослідження показали, що модифікований полімер має значно меншу T_7 порівняно з вихідним продуктом (див. таблицю). Це свідчить про те, що при тіокарбамінуванні ПВС молекулярна маса полімеру зменшується, тобто під час синтезу відбувається процес часткової деструкції. Дослідження проводилися при навантаженні 2,5 кПа та постійній швидкості нагрівання $3^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Показник	ПВС марки ГФ	Тіокарбамінований ПВС
Температура текучості, $^{\circ}\text{C}$	150	100

Одним з багатьох параметрів, що характеризує молекулярну масу, є в'язкість. Основною характеристикою в'язкості розбавлених розчинів полімерів є характеристична в'язкість ($[\eta]$), яка залежить від форми макромолекул у розчині, їх взаємодії між собою і з молекулами розчинника, а також від температури та молекулярної маси макромолекул. Тому для її визначення стараються уникнути впливу міжмолекулярної взаємодії у розчині, що досягається екстраполяцією значень приведеної в'язкості до нульової концентрації [4, 6].

За допомогою характеристичної в'язкості можна визначити середньов'язкісну молекулярну масу (рівняння Марка – Куна – Хоувінка):

$$[\eta] = K_{\eta} * M_{\eta}^{\alpha},$$

де K_{η} і α – емпіричні константи; M_{η} – молекулярна маса полімеру.

Величина α залежить від форми макромолекул у розчині. Для щільних глобул $\alpha = 0$. Для більшості систем „полімер – розчинник” значення показника коливається у межах $0,5 < \alpha < 1,0$. Для негнучких стрижнеподібних макромолекул – $1,0 < \alpha < 2,0$.

Як відомо, чим більша молекулярна маса полімеру, тим значніше відхилення від прямолінійної залежності $[\eta] = f(c)$.

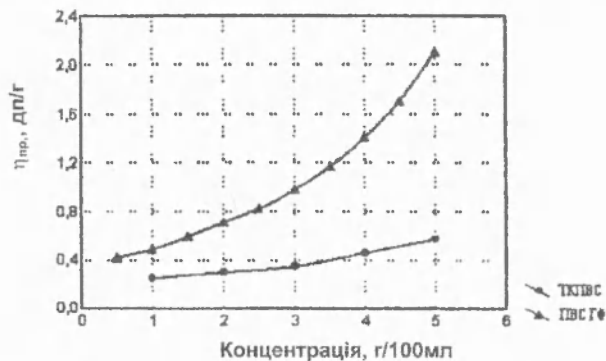


Рис. 1. Приведена в'язкість полімерів

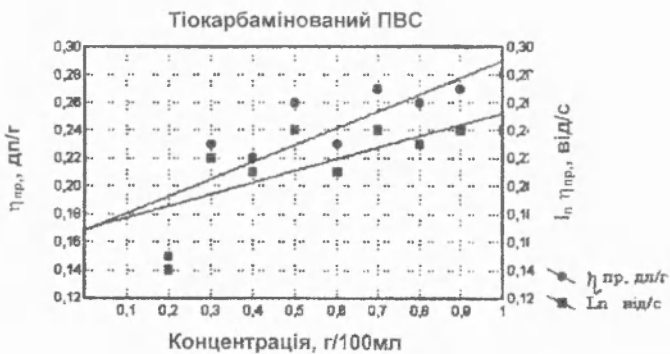
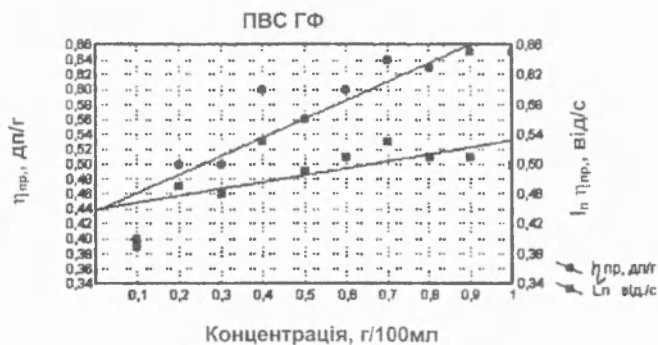


Рис. 2. Характеристична в'язкість

Тому можна сказати, що введення тіокарбаматних груп у макромолекули ПВС призводить до її зниження (рис.1). Про це також свідчить і суттєве зменшення $[\eta]$ модифікованого ПВС (рис.2), тобто під час синтезу збільшується гідрофільність полімеру та поліпшується його розчинність, що дозволяє отримати розчини вищої концентрації, що є недосяжним для немодифікованого ПВС.

Таким чином, проведені дослідження показали, що при тіокарбамінуванні ПВС змінюється хімічна будова полімеру, що впливає на характер міжмолекулярної взаємодії. Зменшення в'язкості, температури текучості та поліпшення розчинності тіокарбамінованого ПВС свідчить про зменшення міжмолекулярної взаємодії модифікованих макромолекул ПВС.

1. Анохин В.В. Химия и физико-химия полимеров. К., 1987. 2. Козак О.П. Фото-полімеризаційноздатні матеріали для виготовлення флексографських друкарських форм на основі карбамінованого ПВС /Дис. ... канд. техн. наук. Львів. 1995. 3. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е. и др. Справочник по химии полимеров. К., 1971. 4. Попова Г.С. и др. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1988. 5. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М., 1989. 6. Цянь Жень-Юань. Определение молекулярных весов полимеров. М., 1962.

Стаття надійшла до редколегії 28.01.2000