

В. Я. КАБАНОВ, Н. А. ВОРОНКОВ, Д. А. КОЧКИН,
академик Викт. И. СПИЦЫН

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ФУНГИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Разработка методов защиты полимерных материалов от биологического разрушения представляет значительный интерес.

Некоторые оловоорганические соединения обладают сильным фунгицидным действием (¹). Обычно гексабутилдиэтиленоксид и гексаэтилендиэтиленоксид вводят в материал в виде добавок, которые часто бывают недостаточно прочно связаны с основным материалом и постепенно удаляются в процессе эксплуатации (^{2, 3}). Кроме того, указанные соединения не всегда достаточно просто можно ввести в материалы, особенно в готовые изделия. Целесообразно вводить оловоорганические соединения в виде макромолекул, которые связаны химическими связями с модифицируемым материалом и обладают длительным сроком действия (⁴). Ранее были разработаны методы синтеза оловоорганических акрилатов и метакрилатов и исследована их полимеризация и сополимеризация (^{5, 6}).

В настоящей работе указанные мономеры использовались для получения привитых полимерных материалов с сильными фунгицидными свойствами. Наиболее подробно изучена прививка триэтилметакрилоксиэтана. В качестве полимеров использовались полиэтилен, полипропилен, полиамид, полиэтилентерефталат и поливинилхлорид. (Прививка на целлюлозные материалы описана в работе (⁷).) Все полимеры были без пластификаторов и стабилизаторов (исключая полипропилен).

Использовался радиационно-химический метод прививки из жидкой фазы по методу прямого облучения и предоблучения. Изделия из полимерных материалов (пленки, трубки и т. д.) погружались в деаэрированный раствор триэтилметакрилоксиэтана в подходящем растворителе и облучались на источнике Co^{60} при мощности дозы 0,3—5 рад/сек. Интегральная доза сильно зависит от типа материала и составляет от 0,1 до 15 мрад. Деаэрирование осуществлялось путем длительного пропускания аргона. После облучения изделия вынимались, тщательно отмывались ацетоном и тетрагидрофураном в течение нескольких суток от оставшегося мономера до постоянного веса и высушивались в вакууме. Перед прививкой исходные полимерные материалы промывались бензолом, ацетоном и метиловым спиртом. По методу предоблучения образцы сначала облучались на воздухе до определенной дозы, а затем выдерживались в деаэрированном растворе мономера при повышенной температуре.

Бруски древесины пропитывались раствором мономера, а затем облучались во влажном состоянии. Перед пропиткой древесина высушивалась в вакууме. После облучения образцы промывались растворителем и высушивались в вакууме. Для ускорения процесса прививки одним из компонентов растворителей был метиловый спирт, в некоторых случаях добавлялась вода.

Результаты некоторых опытов по прививке приведены в табл. 1. Испытания на биостойкость проводились в течение 45 суток на питательной среде — древесных опилках с овсяной крупой. В качестве тест-организмов были взяты 7 грибов. Данная методика рекомендована Международной электротехнической ассоциацией. Для достижения удовлетворительной биостойкости достаточно 0,5—1% прививки.

Физико-механические свойства исходных материалов при таком проценте прививки практически не изменяются. Фунгицидные свойства ма-

Таблица 1

Радиационная прививка триэтилметакрилоксистаннана к различным полимерным материалам

Полимер	Растворитель	Мощность дозы, рад/сек	Доза, мрад	Процент прививки	Примечание
Полиэтилен низкой плотности (пленка)	20% раствор мономера в ацетоне	0,3	0,04	35,2	Прямое облучение
То же	То же	0,3	0,01	7	То же
Полиэтилен низкой плотности (брусок)	20% раствор мономера в бензоле	3,7	1	1	Предоблучение. Выдерживание облученного полимера в растворе мономера при 65°, 3 час.
Полипропилен (стабилизированная пленка)	6% раствор мономера в ацетоне	1,5	0,1	3	Прямое облучение
Полипропилен (нестабилизированная пленка)	10% раствор мономера в ацетоне	1,5	1	8	Предоблучение. Выдерживание облученного полимера в растворе мономера при 60°, 6 час.
Поливинилхлорид (пленка)	10% раствор мономера в метиловом спирте	1,5	0,45	4	То же при 65°, 6 час.
Поливинилхлорид (трубка)	То же	1,5	0,2	2,5	То же при 60°, 4 час.
Полиэтилентерефталат (тонкая пленка)	10% раствор мономера в смеси ацетона с метиловым спиртом (1:1)	5	10	0,5	То же при 70°, 10 час.
Полиэтилентерефталат (тонкая пленка)	10% раствор мономера в смеси ацетона с метиловым спиртом (1:1) с добавкой 2% воды	5	3	5	Прямое облучение
Пленка (полиамидная ПК-4)	То же	5	15	7	Предоблучение. Выдерживание облученного полимера в растворе мономера при 70°, 6 час.
Трубка из полиакрилонитрила	" "	5	5	3	Прямое облучение
Бруски из ели, сосны и березы	10% раствор мономера в бензоле	83	5	7	Облучение пропитанной древесины
Бруски из дуба	То же	83	5	7	Облучение пропитанной древесины

териалов сохранялись спустя год после испытаний, несмотря на многократную периодическую обработку образцов различными растворителями, выдерживание в воде, на солнце и т. д. По-видимому, при сравнительно больших процентах прививки биостойкость будет сохраняться в течение нескольких лет.

Наши наблюдения показали, что при простой пропитке оловоорганическими соединениями биоактивность выше, чем у привитых материалов, но прививка значительно увеличивает срок биологического действия.

Таким образом, привитые цепи политриэтилметакрилоксистаннана обладают пролонгирующими свойствами и способствуют удлинению срока сохранности изделий в активной биологической среде.

Механизм фунгицидного действия политриэтилметакрилоксистаннана связан с постепенным разрушением оловоорганических группировок, отщеплением оловоорганических радикалов и их диффузией в различные места модифицированных материалов.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. А. Кочкин, И. Н. Азербайев, Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры, Алма-Ата, 1968. ² Р. Благник, В. Занова, Микробиологическая коррозия, М., 1965. ³ D. A. Kochkin, B. K. Flerov et al., Fr. pat. 1561245, 1969; Ital. Pat. 843082, 1969. ⁴ U. S. Pat. 2253428, 1941. ⁵ Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев и др., Высокомолек. соед., 1, № 10, 1507 (1959). ⁶ М. Ф. Шостаковский, С. П. Калинина и др., Тр. Международн. симпозиума по макромолекулярной химии, М., 1960, стр. 160; М. М. Котон, Т. М. Киселева, В. А. Парибок, ДАН, 125, 1263 (1959). ⁷ Ю. В. Артемова, А. Д. Вирник и др., Высокомолек. соед. Б9, 11 (1967).