

Таким образом, эфиры фосфористых кислот являются весьма перспективными при создании неокрашивающих композиций для полимеров, синтезированных на катализаторах Циглера — Натта. Для составления эффективных смесей на основе фосфитов и бисфенолов, обладающих как антиокислительными свойствами, так и цветостабилизирующим эффектом, необходимо соблюдать определенное соотношение компонентов.

Выводы

1. Показано, что эфиры фосфористой кислоты могут быть использованы в качестве неокрашивающих стабилизаторов для полиэтилена низкого давления.

2. При использовании фосфитов в ряде композиций с бисфенолами, они выступают как синергисты в процессе термоокислительной деструкции полиэтилена низкого давления.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Лазарева, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1968, № 8, 22.
2. Е. Н. Матвеева, Н. П. Лазарева, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1968, № 6, 8.
3. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Сб. Стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 168.
4. А. Гриффер. Введение в химию комплексных соединений, изд-во «Химия», 1966.

УДК 532.135 + 678.744

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ВЯЗКОСТНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЕГО РАСТВОРОВ В МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

*А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, И. В. Чекмадеева,
В. А. Рослякова, Н. А. Шабалина**

Зависимость вязкости расплавов и концентрированных растворов полимеров от их молекулярного веса подробно изучена [1—4]. Установлено, что эта зависимость изображается в логарифмической сетке двумя пересекающимися прямыми.

Мало внимания уделяется растворам полимеров в их мономерах [5]. Изучение деформационно-прочностных и вязкостных свойств таких систем позволяет оценить особенности структурообразования в процессе полимеризации.

С этой целью нами изучены 15%-ные растворы полиметилметакрилата (ПММА) в метилметакрилате (ММА). Растворы готовили из переосажденного (растворитель — ацетон, осадитель — метанол) и высущенного до постоянного веса ПММА. Образцы ПММА получали блочной полимеризацией MMA. Были синтезированы ПММА с молекулярным весом (M) от $5,6 \cdot 10^4$ до $2,8 \cdot 10^6$. Молекулярные веса ПММА определяли вискозиметрическим методом в ацетоне [6] при 25° . Расчет молекулярного веса ПММА производили по формуле $[\eta] = K \cdot M^a$, где $K = 7,5 \cdot 10^{-5}$, $a = 0,7$. Полидисперсность исследуемых образцов ПММА не определяли. Растворитель (ММА) очищали ректификацией под вакуумом. Его $d_4^{20} 0,943$ и $n_D^{20} 1,4446$. Для предотвращения полимеризации при растворении и в ходе измерений в растворы вводили 0,3 вес. % ингибитора (гидрохинона) к весу MMA. Растворение проводили в стеклянных ампулах при комнатной температуре в темноте. Вязкостные и деформационно-прочностные свойства растворов измеряли на комплексном эластовискозиметре-3 [7] в интервале скоростей деформации от $0,0000975 \text{ сек}^{-1}$ до 314 сек^{-1} при 25° . Относительная точность измерений составляла 5%.

* В выполнении эксперимента принимала участие В. К. Гордиенко, в оформлении работы — В. А. Хрулева.

Результаты и их обсуждение

Обнаружено, что вязкость η растворов ПММА в ММА в зависимости от молекулярного веса ПММА либо подчиняется закону Ньютона, либо переходит в область аномальной вязкости. Как видно из рис. 1, а, вязкость растворов ПММА ($M = 5,6 \cdot 10^4$ и $1,2 \cdot 10^5$) постоянна в изученном диапазоне напряжений сдвига (ニュートンовская вязкость). Растворы ПММА с $M = 9,8 \cdot 10^5$ и выше обладают аномалией вязкости. Кривые, описывающие зависимость вязкости этих растворов от напряжения сдвига P , имеют три характерные области (рис. 1, б): две с постоянными максимальной и минимальной ньютоновскими вязкостями и одна с переменной эффективной вязкостью. Влияние молекулярного веса ПММА на вязкость его растворов в ММА показано на рис. 2. Эта зависимость описывается в логарифмических координатах двумя пересекающимися прямыми, тангенсы углов наклона которых равны 1 и 3,4. Точка пересечения прямых соответствует значению критического молекулярного веса ($M_{кр}$), равного $4,6 \cdot 10^5$. При значениях M , меньших $M_{кр}$, наклон прямой не зависит от скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ (а тем самым и от напряжения сдвига). Влияние скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ на зависимость $\lg \eta - \lg M$ проявляется при значениях M , больших $M_{кр}$, тогда тангенс угла наклона прямой при $\dot{\varepsilon} \rightarrow \infty$ равен 1, а при $\dot{\varepsilon} \rightarrow 0$ равен 3,4. Реологические кривые, построенные на основе экспериментально определяемых при разных $\dot{\varepsilon}$ зависимостей P от величины деформации ε [8] изученных растворов, представлены на рис. 3. Из них также следует, что аномалия вязкости возрастает с увеличением молекулярного веса ПММА. Если для растворов ПММА $M = 1,2 \cdot 10^5$ зависимость $\dot{\varepsilon}(P)$ прямолинейная, то растворы с большим молекулярным весом ПММА проявляют аномалию вязкости. Кривые $\dot{\varepsilon}(P)$ имеют тем меньший наклон, чем выше молекулярный вес ПММА. Было обнаружено, что при повышении $\dot{\varepsilon}$ меняется форма кривых, описывающих зависимость $P(\dot{\varepsilon})$ растворов ПММА $M = 2,8 \cdot 10^6$. При малых $\dot{\varepsilon}$ величина P монотонно возрастает и достигает постоянного значения $P = P_s$, отвечающего стационарному течению. При достижении $\dot{\varepsilon}$ выше некоторой на кривой $P(\dot{\varepsilon})$ проявляется максимум $P = P_r$, характеризующий прочность структуры. Разность $P_r - P_s$ отражает прочностную тиксотропию, связанную с разрушением части связей, не успевающих отрелаксировать в процессе деформирования при данной $\dot{\varepsilon}$. Таким образом, область между кривыми $P_r(\dot{\varepsilon})$ и $P_s(\dot{\varepsilon})$ на рис. 3 дает представление о тиксотропных свойствах (прочностная тиксотропия) растворов ПММА $M = 2,8 \cdot 10^6$ [8].

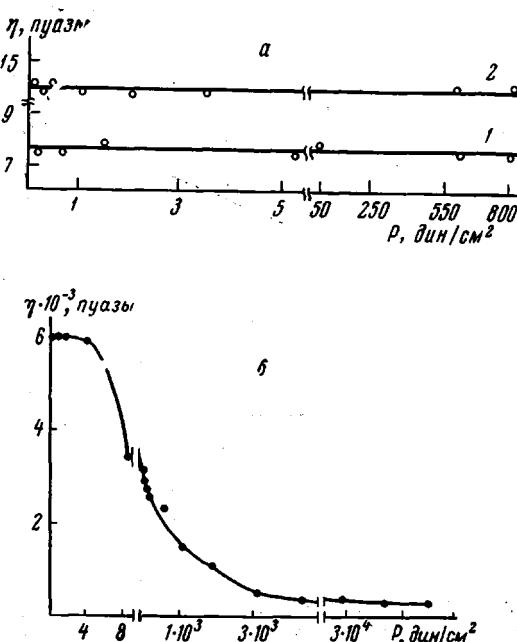


Рис. 1. Влияние напряжения сдвига P на вязкость η 15%-ных растворов ПММА в ММА; молекулярный вес ПММА:
а — $5,6 \cdot 10^4$ (1); $1,2 \cdot 10^5$ (2); б — $1,3 \cdot 10^6$

изученных растворов, представлены на рис. 3. Из них также следует, что аномалия вязкости возрастает с увеличением молекулярного веса ПММА. Если для растворов ПММА $M = 1,2 \cdot 10^5$ зависимость $\dot{\varepsilon}(P)$ прямолинейная, то растворы с большим молекулярным весом ПММА проявляют аномалию вязкости. Кривые $\dot{\varepsilon}(P)$ имеют тем меньший наклон, чем выше молекулярный вес ПММА. Было обнаружено, что при повышении $\dot{\varepsilon}$ меняется форма кривых, описывающих зависимость $P(\dot{\varepsilon})$ растворов ПММА $M = 2,8 \cdot 10^6$. При малых $\dot{\varepsilon}$ величина P монотонно возрастает и достигает постоянного значения $P = P_s$, отвечающего стационарному течению. При достижении $\dot{\varepsilon}$ выше некоторой на кривой $P(\dot{\varepsilon})$ проявляется максимум $P = P_r$, характеризующий прочность структуры. Разность $P_r - P_s$ отражает прочностную тиксотропию, связанную с разрушением части связей, не успевающих отрелаксировать в процессе деформирования при данной $\dot{\varepsilon}$. Таким образом, область между кривыми $P_r(\dot{\varepsilon})$ и $P_s(\dot{\varepsilon})$ на рис. 3 дает представление о тиксотропных свойствах (прочностная тиксотропия) растворов ПММА $M = 2,8 \cdot 10^6$ [8].

Полученные данные позволяют оценить влияние величины M растворенного ПММА на вязкостные и деформационно-прочностные свойства, характеризующие особенности структурообразования изучаемой системы.

В области M ниже критического M_{kp} прирост вязкости пропорционален длине цепи макромолекул. Величина вязкости не зависит от скорости деформации и заметного структурообразования не наблюдается. Течение этих растворов подчиняется закону Ньютона. При M , больших M_{kp} , начинает проявляться аномалия вязкости, вязкость растворов становится функцией напряжения сдвига. В области малых напряжений

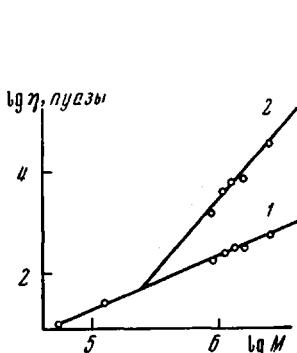


Рис. 2

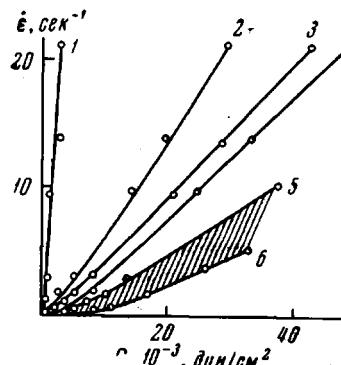


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость наибольшей (1) и наименьшей (2) предельных вязкостей (η_0 и η_∞) от молекулярного веса ПММА

Рис. 3. Реологические кривые зависимости скорости деформации $\dot{\epsilon}$ от напряжения сдвига P для 15%-ных растворов ПММА в MMA:

1, 2, 3, 4, 5 — P_s для ПММА с мол. весом соответственно: $1,2 \cdot 10^6$; $9,8 \cdot 10^6$; $4,1 \cdot 10^6$; $2,8 \cdot 10^6$; 6 — P_r для ПММА с $M = 2,8 \cdot 10^6$

сдвига наблюдается релаксационное течение системы с практически не-разрушенной (вернее, успевающей отрелаксировать в ходе течения) структурой. Затем с ростом напряжения сдвига имеет место резкое уменьшение вязкости, структура системы разрушается. При последующем увеличении напряжений сдвига происходит течение системы с разрушенной структурой, и прирост вязкости опять пропорционален длине цепи макромолекул. Таким образом, можно предположить, что M_{kp} является тем критическим M , начиная с которого появляются первичные надмолекулярные образования — структурные элементы типа пачек. При малых напряжениях сдвига течение системы обусловлено перемещением отдельных макромолекул и их пачек и не сопровождается разрушением структуры. При больших сдвиговых напряжениях структура системы разрушается и течение происходит в результате перемещения отдельных макромолекул и простейших надмолекулярных образований друг относительно друга. Дальнейший рост молекулярного веса растворенного ПММА приводит к появлению в системах прочностной тиксотропии. Это позволяет предположить о возникновении в растворах ПММА сетки вторичных надмолекулярных структур более сложного характера. По-видимому, развивающаяся структурная сетка захватывает объем системы.

Выводы

1. Исследованы деформационно-прочностные и вязкостные свойства 15%-ных растворов полиметилметакрилата разного молекулярного веса (M) в метилметакрилате в интервале скоростей деформации от $0,0000975 \text{ сек}^{-1}$ до 314 сек^{-1} .

2. Установлено, что свойства и степень структурированности растворов полиметилметакрилата значительно зависят от величины его *M*. Высказано предположение о существовании критического молекулярного веса полиметилметакрилата, соответствующего начальной стадии структурообразования полимерной системы.

3. Оценено влияние условий деформирования на зависимость вязкости растворов от молекулярного веса растворенного полиметилметакрилата.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
14 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лопеш. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 508; T. Fox, J. Polymer Sci., C9, 35, 1965.
2. R. Porter, J. Johnson, Chem. Revs., 66, 1, 1966.
3. А. А. Тагер, В. Е. Древаль. Успехи химии, 36, 888, 1967; В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963; А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 200; изд-во «Химия», 1968, стр. 241.
4. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, J. Polymers Sci., B2, 671, 1964.
5. А. В. Рябов, О. Г. Тараканов, Д. Н. Емельянов, Л. Д. Бубис. Труды по химии и химической технологии, Горький, вып. 2, 1964, стр. 293.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
7. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 6, 70, 1960.
8. Д. Н. Емельянов, А. А. Трапезников, И. А. Шабалина, Т. Г. Басова, Коллонидн. ж., 30, 216, 1968.

УДК 541.64:678.742

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

3. Вирпша

Известно, что изоциановая кислота весьма реакционноспособна и самопроизвольно полимеризуется при комнатной температуре. Однако ее сополимеры до сих пор удавалось получить только при облучении с триоксаном и кетеном. Попытки радикальной сополимеризации изоциановой кислоты с олефинами, например стиролом, с целью получения полиамидов не увенчались успехом [1].

В данной работе исследована возможность катионной сополимеризации изоциановой кислоты с изобутиленом, который легко полимеризуется при низких температурах, когда изоциановая кислота относительно нереакционноспособна.

В принципе возможны два направления реакции при катионной полимеризации изобутилена в присутствии изоциановой кислоты: а) сополимеризация с образованием полиамидной связи, б) обрыв цепи при присоединении изоциановой кислоты к катиону полизобутилена с образованием на конце цепи изоцианатной группы. По имеющимся в патентной литературе сведениям [2], при реакции изобутилена с изоциановой кислотой в кислой среде образуется третичный бутилизоцианат.