

2. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Высокомолек. соед., 6, 2202, 1964.
3. Е. А. Мушкина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 170, 344, 1966.
4. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 140, 1967.
5. Е. А. Мушкина, Т. К. Выдрина, Е. В. Сахарова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 177, 361, 1967.
6. M. C. Gallazzi, L. Rogg, G. Natta, International Symposium of Macromolecular chemistry, Prague, 1965.
7. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.
8. И. А. Орешкин, Г. М. Черненко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 169, 1102, 1966.
9. И. А. Орешкин, И. Я. Островская, А. В. Яковлев, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 173, 1349, 1967.
10. C. Lefevre, J. Dawans, J. Polymer Sci., A2, 3277, 1964.
11. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.
12. D. A. Frey, M. Nagawa, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 2059, 1963.
13. C. Asao, T. Kunitake, J. Ishimoto, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1163, 1968.
14. E. O. Fischer, C. Bueger, Z. Naturforsch., 166, 77, 1961.

УДК 678.64:539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ АЦЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ МОНОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ

*A. С. Атавин, Т. Т. Минакова, Л. В. Морозова,
В. К. Кугелевичен*

Распределение по молекулярным весам оказывает большое влияние на физические и механические свойства полимеров и является важным фактором для характеристики высокомолекулярных соединений. Полидисперсность полимеров зависит от способа получения, а иногда и от обработки полученных продуктов.

Вопрос о молекулярно-весовом распределении олигомеров недостаточно освещен в литературе, несмотря на интерес, который представляют олигомеры для использования в различных отраслях промышленности.

Задачей данного исследования было установление характера молекулярно-весового распределения (МВР) олигомерных ацетоксипроизводных моновиниловых эфиров гликолов.

Экспериментальная часть

Получение полимеров. Полимеризацию 1-винилокси-2-ацетоксиэтана (т. кип. 62–65°/ 17 мм, n_D^{20} 1,4266, d_4^{20} 1,0060), полученного по методике, описанной в [1], осуществляли при перемешивании в присутствии $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при 20°. При внесении катализатора наблюдалось сильное разогревание реакционной массы. После 3,5 час. реакции катализатор дезактивировали пропусканием сухого газообразного аммиака. Олигомер выделяли осаждением из ацетона в петролейный эфир и высушивали в вакууме до постоянного веса. Получено 76,3% поли-1-винилокси-2-ацетоксиэтана с мол. весом 680.

Полимеризацию 1-винилокси-2-ацетоксиэтана под влиянием двуххлористого олова (3 вес. %) проводили при 20° в течение 5 час. Полученный продукт обрабатывали по описанной выше методике. Выделено 74,9% олигомера с мол. весом 730.

Для полимеризации взят 1-винилокси-3-оксо-5-ацетоксипентан (т. кип. 91°/4 мм, n_D^{20} 1,4383, d_4^{20} 1,0446), полученный по методике, описанной в [1]. Реакцию проводили при 20° в течение 3 час. в присутствии SnCl_2 . Образовавшийся олигомер выделяли осаж-

Таблица 1

Результаты фракционирования поли-1-винилокси-2-ацетоксистана, полученного в присутствии эфирата BF_3

Выход фракции $P, \text{г}$	Суммарная весовая доля $W \cdot 10^2$	Степень полимеризации, n	C, %	H, %	Выход фракции $P, \text{г}$	Суммарная весовая доля $W \cdot 10^2$	Степень полимеризации, n	C, %	H, %
0,1955	23,2	2	—	—	0,0294	64,3	5	55,74	8,02
0,0459	—	—	—	—	0,1367	—	—	55,11	7,82
0,1069	43,1	3	55,84	7,65	0,1000	86,9	7	55,28	7,79
0,0997	—	—	54,82	7,61	0,0417	90,9	10	—	—
0,1913	61,5	4	55,63	8,04	0,0529	96,0	11	—	—

Таблица 2

Результаты фракционирования поли-1-винилокси-2-ацетоксистана, полученного в присутствии SnCl_2

$P, \text{г}$	$W \cdot 10^2$	n	$P, \text{г}$	$W \cdot 10^2$	n	$P, \text{г}$	$W \cdot 10^2$	n
0,0814	2,9	3	0,1060	—	—	0,2008	—	—
0,3262	—	—	0,1297	—	—	0,4089	—	—
0,1595	20,8	4	0,1405	—	—	0,1421	—	—
0,2062	36,8	5	0,1466	81,7	6	0,1422	95,5	7
0,1341	—	—	0,2278	—	—	0,0939	—	—
0,0999	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 3

Результаты фракционирования поли-1-винилокси-3-оксо-5-ацетоксистана, полученного в присутствии SnCl_2

$P, \text{г}$	$W \cdot 10^2$	n	C, %	H, %	$P, \text{г}$	$W \cdot 10^2$	n	C, %	H, %
0,0620	—	—	—	—	0,1642	54,7	4	55,03	7,79
0,0888	13,3	2	—	—	0,2151	—	—	—	—
0,1400	—	—	54,73	8,02	0,3729	—	—	54,80	8,02
0,1300	—	—	55,28	7,94	0,1758	79,6	5	—	—
0,0409	26,9	3	—	—	0,0610	—	—	54,98	8,05
0,1295	—	—	55,07	8,12	0,2655	94,3	8	—	—
0,2313	—	—	—	—	—	—	—	—	—

дением из хлороформа в диэтиловый эфир. Получено 56,7% олигомера с мол. весом 618.

Фракционирование указанных олигомеров осуществляли методом дробного осаждения 2–3%-ного раствора в ацетоне добавлением петролейного эфира в приборе, описанном в [2,3]. Выделено 10–14 фракций, последние низкомолекулярные фракции выделяли выпариванием маточного раствора. Потери при фракционировании составляли 6,7–6,8%. Данные по фракционированию образцов приведены в табл. 1–3.

Молекулярный вес выделенных фракций определяли изопиестическим методом [4] в салазках, капилляры которых градуированы с точностью до 0,01 мл. В качестве эталона применяли бензольный раствор азобензола с начальной концентрацией 0,001 г/мл.

Результаты и их обсуждение

Для фракционирования нами использованы следующие образцы: поли-1-винилокси-2-ацетоксистан, полученный в присутствии эфирата BF_3 (образец 1); поли-1-винилокси-2-ацетоксистан, синтезированный под

влиянием двуххлористого олова (образец 2); поли-1-винилокси-3-оксо-5-ацетоксипентан, полученный при действии SnCl_2 (образец 3).

Выбор системы растворитель — осадитель осуществляли с помощью кривых турбидиметрического титрования (рис. 1). В качестве растворителей испытывали ацетон и хлороформ, в качестве осадителей — петролейный и диэтиловый эфиры. Наиболее подходящей системой является ацетон — петролейный эфир. Кривые 2 и 2' близко расположены друг к другу, что

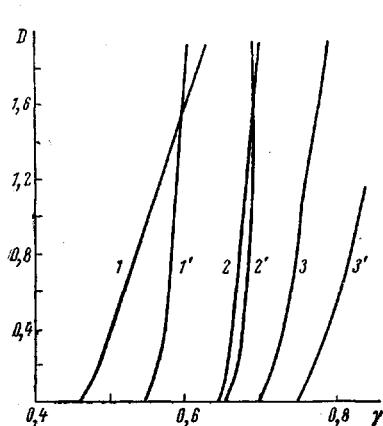


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования двух проб образца 2:

1, 1'-ацетон — петролейный эфир, 2, 2' — хлороформ — петролейный эфир, 3, 3' — хлороформ — диэтиловый эфир

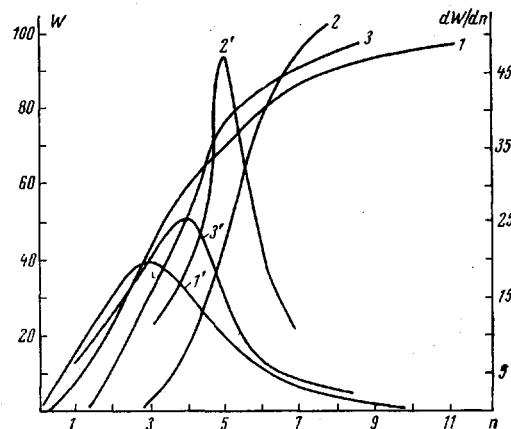


Рис. 2. Интегральные (1, 2, 3) и дифференциальные (1', 2', 3') кривые МВР (номера на кривых соответствуют номерам образцов)

указывает на недостаточно четкое разделение образцов. В случае пары хлороформ — диэтиловый эфир конечный объем системы слишком велик, что создает неудобства в работе. Кроме того, низкомолекулярные фракции выделяются неполностью.

На основании данных фракционирования были построены интегральные кривые распределения молекулярных весов. Исходя из интегральных кривых, графическим дифференцированием получены дифференциальные кривые, дающие наиболее наглядное представление о характере МВР. Из рис. 2 видно, что дифференциальные кривые унимодальны, максимум их расположен в области низких степеней полимеризации ($n = 3—6$) и близок к среднему значению n нефракционированных образцов.

Образцы 1 и 3 обладают более широким МВР. Дифференциальная кривая, принадлежащая образцу 2, характеризуется крутым подъемом и довольно узким пиком, что указывает на высокую монодисперсность данного олигомера. Из табл. 2 видно, что указанный образец представляет собой смесь полимергомологов, где в основном преобладают фракции, содержащие гексамеры.

Различие в МВР образцов поли-1-винилокси-2-ацетоксипентана, полученных под влиянием эфирата BF_3 и SnCl_2 , объясняется, очевидно, условиями проведения процесса. Гладкое течение реакции, отсутствие разогрева при использовании SnCl_2 в качестве катализатора приводят к менее полидисперсному продукту.

Для количественной оценки полидисперсности на основании интегральной кривой были рассчитаны средневесовые \bar{M}_w и среднечисловые \bar{M}_n молекулярные веса. Используя уравнение Шульца [5], была найдена степень неоднородности $U = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ для исследуемых образцов: $U = 0,54$ (образец 1), $0,04$ (образец 2), $0,26$ (образец 3). Рассчитанные вели-

чины подтверждают выводы, сделанные на основании дифференциальных кривых.

Данными спектрального и элементарного анализов была установлена идентичность химической структуры полученных фракций в отдельных образцах.

Выводы

Фракционированием по методу дробного осаждения изучено молекулярно-весовое распределение (МВР) олигомерных ацетоксипроизводных моновиниловых эфиров гликолей. Показано, что данные образцы имеют унимодальный характер МВР.

Поли-1-винилокси-2-ацетоксистан, полученный в присутствии SnCl_2 , имеет более узкое МВР, чем олигомер, синтезированный под влиянием эфирата BF_3 .

Иркутский институт
органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
23 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, С. Е. Орлова, Ж. органич. химии, 2, 14, 1966.
2. Методы исследования полимеров, под ред. П. В. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 47.
3. А. И. Шатеништейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмиников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения, изд-во «Химия», 1964, стр. 144.
4. И. И. Твердохлебова, Успехи химии, 27, 990, 1958.
5. G. W. Schulz, M. Maak, Makromolek. chem., 14, 52, 1954.

УДК 620(17+183):678.742:539.4

О СВЯЗИ МЕЖДУ КРАТКОВРЕМЕННОЙ И ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ЕГО СТРУКТУРОЙ

Л. Ф. Плиско, В. Л. Вакула, Е. Я. Сепиашвили,
В. В. Лаврентьев

Исследование долговечности полимеров позволяет не только получить информацию о силах, ответственных за их прочность, но и прогнозировать поведение полимеров в различных условиях эксплуатации.

Многочисленные эксперименты показали [1], что статическая усталость полимеров удовлетворительно описывается уравнением Журкова. Было показано [2, 3], что это уравнение применимо и для описания долговечности сварных соединений полимерных пленок. Однако, поскольку эти исследования проводились в режиме заданной нагрузки, была использована формула с несколько иным подэкспоненциальным выражением

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \nu P}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right) \right], \quad (1)$$

где P — нагрузка; T — температура эксперимента; ν — константа, аналогичная константе γ уравнения Журкова для одноосного растяжения;