

вает пластифицирующее воздействие, и 60 вес. ч. тиокола понижают т. размягч. исходной эпоксидной смолы на 30° . Аналогичный пластифицирующий эффект оказывает свободный тиокол на понижение т. размягч. структурированной ЭТ (кривая 2).

Следовательно, введение тиоколовых звеньев в пространственную сетку химических связей приводит к эластификации, проявляющейся в понижении ЭТ систем. При значительном избытке свободного тиокола он оказывает пластифицирующий эффект, понижая т. размягч. структурированных отверженных систем.

Выводы

1. Показано, что с увеличением концентрации тиокола и внешних нагрузок снижается термическая устойчивость структурированных эпоксидотиоколовых систем.

2. Высказано предположение, что данный эффект обусловлен наличием в пространственной сетке слабых дисульфидных связей.

3. Установлено, что значительный избыток свободного тиокола в системе оказывает пластифицирующее действие, понижая температуру размягчения структурированных эпоксидотиоколовых систем.

Поступила в редакцию
2 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. G. G o r c z a c h, G. B e l i s l e, Indian Rubber World, 130, 66, 1954.
2. E. S o r g, L. B u g n e y, Mod. Plast, 34, 187, 1956.
3. M. D. S t e r g i n, A. V. T o b o l s k y, J. Chem. Phys. 41, 93, 1946.
4. Н. А. А п у х т и н а, Р. А. Ш л я х т е р, Ф. Т. Н о в о с е л о к, Каучук и резина, 1957, № 6, 7.
5. А. С. К у зь м и н с к и й, В. Ф. Ч е р т к о в а, Докл. АН ССР, 107, 424, 1956.

УДК 539.107 : 541.64

ОБ ОЦЕНКЕ ДЛИННОЦЕПНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Н. М. Домарева, В. П. Будтов

Исследование разветвленности полимерных молекул представляет интерес как для изучения процессов, приводящих к образованию боковых ветвей, так и для исследования структуры и свойств полимерных материалов. К сожалению, количественная оценка длинноцепной разветвленности в большинстве случаев невозможна. Применяемые в этом случае методы обычно основываются на модельных представлениях, проверка которых весьма затруднительна [1—3].

В связи с этим несомненный интерес представляет возможность оценки числа, длины и распределения ветвей в молекулах полимера (или привитого сополимера), боковые ветви которых могут быть отделены от основной цепи без удаления их из общей массы полимера. К таким полимерам относится, в частности, разветвленный по эфирным группам поливинилацетат (ПВА), который путем омыления и последующего реацетилирования может быть превращен в линейный ПВА. Увеличение числа молекул ведет к уменьшению среднечисленного молекулярного веса M_n , что дает воз-

можность применить [4] следующий метод оценки среднего числа g_n ветвей на молекулу:

$$g_n = \frac{M_n^p}{M_n^l} - 1, \quad (1)$$

где M_n^p и M_n^l — среднечисленные молекулярные веса разветвленного и линейного образцов соответственно — величины экспериментально определяемые.

Цель настоящей работы — показать, что определение средних значений молекулярных весов более высокого порядка может дать более полную информацию о разветвленности такого полимера.

Действительно, с превращением разветвленного ПВА в линейный меняется не только общее количество молекул, но и молекулярно-весовое распределение (МВР) образца. При этом, если изменение M_n связано только с количеством ветвей, независимо от их длины, то на молекулярные веса более высокого порядка (M_w , M_z и т. д.) оказывает влияние и размер ветвей. Поэтому сопоставление различных средних M разветвленного и линейного образцов дает сведения не только о количестве, но и о размере ветвей. Например, большое изменение M_n при небольшом изменении M_w свидетельствует о значительном количестве сравнительно коротких ветвей, наоборот, небольшое количество длинных (сравнимых с длиной основной цепи) ветвей приведет к значительному уменьшению M_w при относительно небольшом изменении M_n .

Монодисперсный полимер. Возьмем разветвленную молекулу, состоящую из основной цепи молекулярного веса M_a и g ветвей молекулярного веса M_b . Тогда молекулярный вес исходного (разветвленного) полимера равен

$$M_n^p = M_a + gM_b \quad (2)$$

После отделения боковых ветвей M_n^l и M_w^l получившегося линейного полимера оказываются равными

$$M_n^l = M_a \frac{1 + g \frac{M_b}{M_a}}{1 + g} \quad (3)$$

$$M_w^l = M_a^2 - \frac{1 + g \frac{M_b^2}{M_a^2}}{M_n^p} \quad (4)$$

Уравнения (2) — (4) представляют собой систему, которая может быть решена относительно g , M_a , M_b . Таким образом, определив экспериментально M_n^p , M_n^l и M_w^l , можно получить значения числа ветвей на молекулу и молекулярные веса основной цепи и боковых ветвей.

Из уравнений (1) — (4) следует, что определение g_n не предъявляет никаких требований к образцу полимера, а определение M_a и M_b возможно лишь тогда, когда полимер состоит из идентичных по M_a и M_b молекул. Поскольку столь однородные полимеры практически отсутствуют, применение уравнений (2) — (4) возможно лишь для предварительной приближенной оценки длины ветвей и основной цепи молекулы.

Полидисперсный полимер. Для полидисперсного по M и разветвленности полимера могут быть получены аналогичные, но более сложные соотношения. Пусть N_i — число молекул с молекулярным весом основной цепи M_{ai} , $M_{bi,k}$ — молекулярный вес k -ой ветви i -ой молекулы, p_{ik} — количество ветвей с $M_{bi,k}$. Тогда m — средний молекулярный вес исход-

ного разветвленного образца будет равен

$$M_m^p = \frac{\sum_i N_i \left(M_{ai} + \sum_k p_{ik} M_{bik} \right)^m}{\sum_i N_i \left(M_{ai} + \sum_k p_{ik} M_{bik}^{m-1} \right)} \quad (5)$$

А для линейного образца имеем

$$M_m^n = \frac{\sum_i N_i \left(M_{ai}^m + \sum_k p_{ik} M_{bik}^m \right)}{\sum_i N_i \left(M_{ai}^{m-1} + \sum_k p_{ik} M_{bik}^{m-1} \right)} \quad (6)$$

Рассмотрим значения M_n , M_w , M_z

$$M_n^p = M_{an} \left(1 + g_n \frac{M_{bn}}{M_{an}} \right), \quad (7)$$

$$M_n^n = M_{an} \frac{1 + g_n \frac{M_{bn}}{M_{an}}}{1 + g_n} \quad (8)$$

$$M_w^n = M_{aw} \frac{1 + g_n \frac{M_{bn}}{M_{an}} \frac{M_{bw}}{M_{aw}}}{1 + g_n \frac{M_{bn}}{M_{an}}} \quad (9)$$

$$M_z^n = M_{az} \frac{1 + g_n \frac{M_{bn}}{M_{an}} \frac{M_{bw}}{M_{aw}} \frac{M_{bz}}{M_{az}}}{1 + g_n \frac{M_{bn}}{M_{an}} \frac{M_{bw}}{M_{aw}}}, \quad (10)$$

где $M_{bm} = \frac{\sum_i N_i \sum_k p_{ik} M_{bik}^m}{\sum_i N_i \sum_k p_{ik} M_{bik}^{m-1}}$; $g_n = \frac{\sum_i N_i \sum_k p_{ik}}{\sum_i N_i}$.

В полученной системе уравнений (7) — (10) число неизвестных в связи с учетом полидисперсности превосходит число уравнений, поэтому для ее решения необходимо привлечение дополнительных сведений, которые можно почерпнуть как из данных по кинетике полимеризации, так и из предварительного анализа (уравнения (2) — (4)).

Фракционированный полимер. Задача значительно облегчается, если омылению и реацетилированию подвергались узкие по молекулярному весу основной цепи фракции разветвленного полимера, т. е.

$$M_{an} \cong M_{aw} \equiv M_a$$

Тогда

$$M_n^p = M_a (1 + \gamma_1) \quad (11)$$

$$M_n^n = M_a \frac{1 + \gamma_1}{1 + g_n} \quad (12)$$

$$M_w^n = M_a \frac{1 + \gamma_2}{1 + \gamma_1}, \quad (13)$$

где $\gamma_1 = g_n M_{bn}/M_a$ — среднечисленное отношение массы всех ветвей к массе основной цепи; $\gamma_2 = \gamma_1 M_{bw}/M_a = g_n M_{bn} M_{bw}/M_a^2$.

Полученные соотношения позволяют определить M_a , M_{bn} , g_n и оценить M_{bw}/M_{bn} .

Экспериментальные результаты и обсуждение

Мы исследовали три фракционированных образца ПВА, полученного эмульсионной полимеризацией до 84% конверсии, в которых была обнаружена разветвленность на основании измерения M_n^p и M_n^w [5]. Фракционирование было проведено дробным осаждением в системе ацетон — гексан. Линейные образцы были получены путем щелочного омыления и реацетилирования уксусным ангидридом.

M_n и M_w были определены методом осмометрии и светорассеяния, g_n подсчитано с помощью уравнения (1). Результаты приведены в таблице.

Характеристика разветвленности ПВА

$M_n^p \cdot 10^{-3}$	$M_n^w \cdot 10^{-3}$	$M_w^p \cdot 10^{-3}$	g_n	γ_1^0	γ_1	γ_2	$M_a \cdot 10^{-3}$	$M_{bn} \cdot 10^{-3}$	M_{bw}/M_{bn}	M_a/M_{bn}	M_a/M_{bw}
1440	360	600	3,65	0,635	0,700	0,200	850	162	1,53	5,2	3,4
850	340	550	1,50	0,270	0,273	0,048	670	120	0,97	5,6	5,8
585	295	500	0,97	0,090	0,085	0,007	549	47	0,94	11,4	12,4

Там же приведены значения параметров разветвленности, вычисление которых проводили следующим образом. С помощью уравнений (2)–(4) можно произвести предварительную оценку γ_1^0 :

$$\gamma_1^0 = \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{M_n^p}{M_w^p} - 1\right)\left(1 - \frac{M_n^p}{g_n M_w^p}\right) - 1}{1 - \frac{M_n^p}{g_n M_w^p}}}$$

Полученные значения γ_1^0 , равные 0,64–0,09, позволяют предположить, что $\gamma_2 \ll 1$. Для применения формул (11)–(13) требуется наличие функциональной зависимости между M^p и M_a (или M^p и $g_n M_b$), что соблюдается для исследуемых образцов. Тогда с помощью уравнений (11), (13) можно определить γ_1 (первое приближение)

$$\gamma_1 = 0,5 \left(\frac{M_n^p}{M_w^p} - 1 \right)$$

Зная γ_1 , можно оценить γ_2

$$\gamma_2 = \frac{M_w^p}{4M_n^p} \left(1 + \frac{M_n^p}{M_w^p} \right)^2 - 1$$

Вычислив γ_1 и γ_2 , значения M_a , M_{bn} , и M_{bw}/M_{bn} определили с помощью уравнений (11)–(13). В таблице приведена также оценка M_a/M_b .

Из полученных результатов видно, что исследуемые фракции различны по разветвленности: с ростом молекулярного веса увеличивается количество и относительная длина боковых ветвей. При этом высокомолекулярная фракция ($M \sim 1,5 \cdot 10^6$) имеет $M_{bw}/M_{bn} > 1$, что свидетельствует о полидисперсности ветвей молекулы по молекулярным весам. (Значения $M_{bw}/M_{bn} < 1$ вызваны неточностью определения малых значений γ_2 .)

Произведенная оценка разветвленности трех фракций ПВА указывает на возможность количественной характеристики разветвленных полимерных молекул, однако для оценки разветвленности полидисперсного полимера необходима дальнейшая конкретизация соотношений (7)–(10).

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. В. Громову и Л. Н. Веселовской за предоставление образцов и проведение осмометрических измерений.

Выводы

1. Показана возможность оценки разветвленности поливинилацетата, разветвленного по эфирным группам, на основании измерения средних молекулярных весов полимера до и после реакций омыления и реацетилирования.

2. Произведена оценка среднего числа ветвей на молекулу, длины основной цепи и боковых ветвей и полидисперсности ветвей фракционированных образцов поливинилацетата.

Научно-производственное
объединение «Пластополимер»

Поступила в редакцию
3 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Бектуров, Труды Института химических наук АН КазССР, **20**, 128, 1967.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 42, 136, 298, 345.
3. W. W. Greasley, H. M. Mittelhauser, J. Polymer Sci., **5**, A-2, 431, 1967.
4. F. Pataat, J. A. Potchinkov, Makromolek. Chem., **23**, 54, 1957.
5. В. В. Громов, С. С. Мнацаканов, Т. И. Перлова, Г. А. Шириков, Тезисы докладов I научно-технической конференции по синтезу, технологии, свойствам и переработке полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1968.

УДК 539.3 : 541.64

НЕЛИНЕЙНАЯ УПРУГОСТЬ И СИЛОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

M. И. Бессонов, | A. П. Рудаков

Исследования упругих свойств твердых тел при конечных деформациях, а также их тепловых характеристик являются основой нелинейной теории упругости и микроскопических теорий, учитывающих ангармонизм межчастичных взаимодействий. В последние годы эти исследования распространены и на полимерные твердые тела. Отметим некоторые из них.

В работах Хьюджеса [1, 2] путем определения изменений скорости ультразвуковых (УЗ) продольных и поперечных волн при нагружении разными способами были, очевидно, впервые экспериментально проверены основные уравнения нелинейной теории упругости изотропных тел. Для полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) были определены все константы упругости первого и второго порядка. В работах Вады [3, 4] и Баркера [5, 6] изменения упругих характеристик и скорости УЗ, а также другие эффекты анализировали с молекулярной точки зрения. В работе [3] были определены для полиэтилена (ПЭ) (по собственным измерениям скорости УЗ) и для ПС и ПММА (по данным работ [1, 2]) коэффициенты γ Грюнайзена по соотношению

$$\gamma = \frac{1}{3} + \left(\frac{\partial \ln u}{\beta \partial P} \right)_T , \quad (1)$$

где u — скорость УЗ, P — давление, β — объемная сжимаемость. Численные значения γ оказались $\approx 4-6$ и слабо или почти не зависящими от температуры T . Для тел с ионными и металлическими связями $\gamma \approx 2$ [7].

Напомним, что γ является основной характеристикой ангармонизма потенциалов внутренних взаимодействий. В теории решеток он определяется, как

$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} , \quad (2)$$