

Возрастание скорости ацеталирования при введении NaCl может быть вызвано как изменением формы макромолекулы в растворе, так и увеличением поляризации гидроксильных групп. Полимерные цепи способны адсорбировать анионы и вести себя в этом случае подобно полианионам, у которых цепи вытянуты из-за электростатического отталкивания однотипно заряженных ионов [6]. Увеличение полярности гидроксильной группы в присутствии NaCl может быть вызвано образованием водородной связи между водородным атомом спиртовой группы и анионом хлора, что приводит к повышению основности спирта, играющей положительную роль в реакции ацеталирования. На возможность образования водородной связи между гидроксильной группой низкомолекулярного спирта и солью указано в [7].

Образование комплекса полимера с Cl-анионами подтверждается фактом понижения скорости реакции ацеталирования в присутствии NaCl при повышении температуры реакции от 40 до 50° (табл. 2).

Выводы

1. Присоединение к цепи поливинилового спирта, поливиниленгликоля и сополимеров винилового спирта и виниленгликоля оксистиловых групп приводит к понижению скорости реакции ацеталирования этих полимеров.

2. Введение в реакционную среду соединений, ослабляющих водородные связи гидроксилсодержащих полимеров, приводит к повышению скорости реакции ацеталирования.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
24 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Кузьмина, Диссертация, 1969.
2. Л. В. Кузьмина, Т. В. Крейцер, О. М. Климова, Высокомолек. соед., **B11**, 652, 1969.
3. О. М. Климова, А. М. Курас, В. В. Степанов, Н. И. Харламова, Ж. прикл. химии, 37, 1152, 1964.
4. М. Е. Вольпин, Современные проблемы физической органической химии, изд-во «Мир», 1967.
5. С. Итиро, Кобунси Кагаку, 21, 620, 1964.
6. S. Saito, Kolloid. Z., 98, 137, 1954.
7. И. С. Перелыгин, Оптика и спектроскопия, 13, 3, 1962.

УДК 541.64 : 678.744 : 539.4

О ДВОЙСТВЕННОМ ХАРАКТЕРЕ ВЛИЯНИЯ ЖИДКИХ СРЕД НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

A. E. Сошко

Анализ экспериментальных данных [1—5] позволяет считать, что понижение прочностных характеристик полимерных материалов, деформируемых в жидких средах, является результатом изменения свободной энергии системы и структуры материала в вершине трещины разрушения за счет последовательно протекающих процессов адсорбции, межструктурной и внутриструктурной диффузии среды. При взаимодействии поверхностно-активных сред с высокополимером изменение прочности является результатом адсорбционного понижения поверхностной энергии и межструктурной миграции среды, пластифицирующей материал. Вместе с тем, среды, вызывающие набухание полимерных материалов, изменяют их прочность как за счет адсорбции, так и вследствие межструктурной и внутриструктурной диффузии среды.

На примере аморфных стеклообразных полимеров было показано [6], что поверхностно-активные жидкые среды, проникая в материал у вершины трещины, разрушают межмолекулярные связи полимера и образуют более слабые связи полимер — жидкость — полимер, облегчая конформационные перемещения полимерных цепочек.

Поэтому в микрообъеме у вершины трещины более интенсивно происходит ориентация цепочек при деформировании материала в жидкой среде по сравнению с воздухом [3, 4]. Следовательно, при большой скорости роста трещины, когда молекулы жидкой среды не успевают проникать в объем у вершины растущей трещины, должно происходить понижение прочности материала за счет адсорбции. И, наоборот, при малой скорости молекулы жидкости мигрируют в материал у вершины трещины, способствуя, с одной стороны, появлению более слабых межмолекулярных связей, а с другой — протеканию ориентационных процессов. Из этого следует, что в зависимости от природы среды и полимера, а также уровня напряжения, определяющего скорость разрушения, прочность материала в жидких средах по сравнению с воздухом может либо понижаться, либо возрастать.

В связи с этим представляло интерес провести экспериментальную проверку предполагаемой возможности жидких сред не только понижать, но и повышать прочность полимерных материалов.

С этой целью испытывали предварительно выдержаные в жидких средах образцы полиметилметакрилата (ПММА) на ударную вязкость. Различный уровень напряжения в образцах имитировали величиной остаточных напряжений.

Испытывали образцы двух партий: отожженные, свободные от остаточных напряжений, и закаленные. Одну партию образцов нагревали до 80° в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм, выдерживали в этих условиях 24 часа, а затем охлаждали со скоростью 5 град/час. Образцы второй партии выдерживали при 80° в течение 24 час. в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ мм, а затем быстро охлаждали на воздухе*.

Ударную вязкость определяли согласно ГОСТ 4647-49 на образцах ПММА, различное время выдержанных в растворителе (ацетон), среде, вызывающей плавление материала (этанольный спирт) и поверхностно-активной среде (гептан). При этом предполагалось, что совместное действие остаточных напряжений и среды при небольшом времени пребывания образцов в жидкости должно привести к прорастанию поверхностных микротрещин у закаленных образцов, в то время как в отожженных образцах следует ожидать межпачечного и внутрипачечного проникновения среды, понижающей остроту концентраторов напряжения.

Результаты испытаний, представленные на рисунке, показывают, что жидкие среды в зависимости от наличия в ПММА остаточных напряжений действительно понижают или увеличивают ударную вязкость a_h материала. Как отмечалось ранее, понижение a_h является следствием прорастания поверхностных дефектов, а увеличение a_h происходит в результате пластификации материала.

Эффективность повышения или понижения ударной вязкости зависит

* Электронно-микроскопическими исследованиями не установлено структурного различия закаленных и отожженных образцов.

сит от времени пребывания образцов в средах и активности жидкости.

С увеличением времени выдержки отожженных образцов в средах уменьшается объем материала, воспринимающий ударную нагрузку за счет растворения или набухания поверхностных слоев, что приводит к постепенному понижению величины a_k .

Характер зависимости a_k от t закаленного ПММА также носит экстремальный характер. В этом случае понижается запас упругой энергии из-за прорастания поверхностных дефектов. Поэтому, в дальнейшем рост дефектов замедляется, и происходит проникновение среды в объем материала у вершины трещины, пластифицирующей материал, что приводит к возрастанию a_k .

Таким образом, полученные данные показывают, что жидкие среды могут как понижать, так и повышать прочность ПММА. Понижение или увеличение механических характеристик ПММА зависит от условий эксплуатации изделий или условий проведения лабораторных испытаний.

Выводы

1. Исследовано изменение ударной вязкости полиметилметакрилата (ПММА) в зависимости от времени предварительной выдержки образцов в активных средах.

2. Установлено, что активные жидкие среды могут не только снижать, но и повышать прочностные характеристики полимерных материалов.

3. Показано, что снижение ударной вязкости образцов ПММА в активных средах по сравнению с воздухом есть результат одновременного действия остаточных напряжений и среды, действие которых локализовано на поверхностных дефектах материала. При этом роль активных сред сводится к снижению поверхностной энергии материала в результате адсорбции и ускоренному росту поверхностных дефектов. Увеличение ударной вязкости в средах связано с абсорбционными процессами, пластифициирующими материал и снижающими остроту поверхностных концентраторов напряжений.

Физико-механический институт
АН УССР

Поступила в редакцию
24 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. C. Hsiao, I. A. Saueg, J. Appl. Phys., 21, 1071, 1950.
2. C. A. Казакевич, П. В. Козлов, А. П. Писаренко, Физико-химич. механика материалов, 5, 75, 1969.
3. А. И. Сошко, Я. М. Спас, А. Н. Тынный, Физико-химич. механика материалов, 4, 578, 1968.
4. А. Н. Тынный, А. И. Сошко, Физико-химич. механика материалов, 1, 312, 1965.
5. B. Rosen, J. Polymer Sci., 44, 547, 1960.
6. F. Ranalli, Materie plast., 20, 429, 1954.

УДК 541.64 : 542.952/954

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОТКОЦЕННОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

*С. С. Мнацаканов, Л. Л. Еженкова, Э. С. Шульгина,
О. В. Пиастро, В. М. Островская, М. Э. Розенберг*

При исследовании свойств поливинилацетата (ПВА), получаемого радикальной полимеризацией винилацетата (ВА), значительный интерес представляет проблема разветвленности макромолекул. Определение степени разветвленности ПВА по ацетильной группе — так называемые