

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

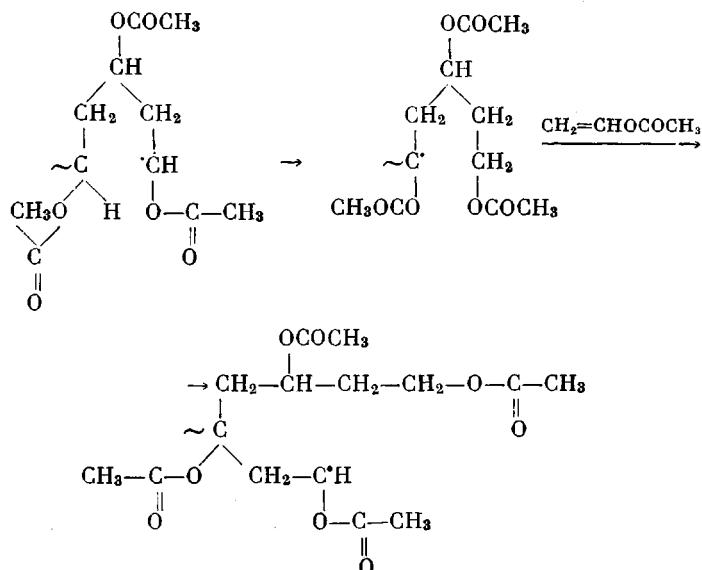
ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОТКОЦЕННОЙ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

*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

омыляемые разветвления — не представляет особой трудности. Гораздо сложнее оценить разветвленность макромолекул по основной цепи и короткоцепную разветвленность. В настоящей работе сделана попытка рассмотрения условий возникновения короткоцепных разветвлений.

Известно [1], что короткие разветвления возникают в результате внутримолекулярной передачи цепи. Как показано в работах [2, 3] на примере полиэтилена, этот процесс происходит в шестичленных кольцах, образующихся путем самозахвата при росте свободных радикалов. Образующиеся короткие боковые цепи содержат четвертичный атом углерода. Подобную модель можно представить и для ПВА [4].



Прямых доказательств наличия коротких боковых цепей в макромолекулах ПВА и соответствующего поливинилового спирта (ПВС) нет. Попытки Сакурада [5] превратить ПВС в полиэтилен с тем, чтобы определить содержание концевых метильных групп, к положительным результатам не привели. Мы сочли целесообразным определить условия, при которых в ПВА могут возникнуть короткоцепные разветвления. Исследования проводили на полимерах, полученных при сравнительно невысоких (до 25%) конверсиях мономера. Это позволяет, по-видимому, исключить ряд факторов, осложняющих объяснение экспериментальных результатов. К числу таковых следует отнести диффузионную контролируемость процесса при высоких степенях конверсии мономера и образование длинноцепных разветвлений по ацетильным группам [6, 7].

Для качественной оценки короткоцепной разветвленности ПВА и ПВС в приведенных ниже примерах мы использовали косвенные факторы.

1. Полимераналогичное превращение ПВА в ПВС должно заметно отличаться по характеру и скорости в зависимости от наличия или отсутствия в макромолекулах значительной короткоцепной разветвленности.

2. Короткоцепная разветвленность ПВА должна обусловливать в сравнении с неразветвленными макромолекулами пониженнюю величину плотности ПВС.

3. Ацеталирование в гетерогенной фазе ПВС, полученного из разветвленного ПВА, должно идти с большей скоростью.

4. Набухание разветвленного ПВС и ориентированных пленок из него должно быть большим.

Экспериментальная часть

Поливинилацетаты с различной степенью короткоцепной разветвленности получали полимеризацией до 25% конверсии при 65° винилацетата в среде различных растворителей. Данные об использованных растворителях приведены в табл. 1.

Выделенные полимеры отмывали от растворителей и остаточного мономера и переосаждали из ацетоновых растворов в гексан. Омыление ПВА проводили методом щелочного (NaOH) метанолиза в 20%-ных метанольных растворах при 30°. Ацетилирование ПВС масляным альдегидом осуществляли в их 10%-ных водных растворах в присутствии соляной кислоты по специальному температурному режиму. Начальная температура ацетилирования составляла 7°, конечная — 55°. Степень набухания определяли как отношение веса образца, выдержанного в воде в течение 30 мин., к весу исходного сухого образца.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зависимость среднего коэффициента полимеризации ПВА от глубины превращения мономера, характеризующая все исследованные полимеры. Совпадение кривых, характеризующих исходный и последовательно омыленный и реацетилированный ПВА, свидетельствует об отсутствии разветвленности макромолекул по ацетильной группе в выбранном интервале конверсии мономера (25%). Однако присутствие коротких разветвлений в этом интервале превращения мономера можно обнаружить при исследовании временной зависимости нарастания вязкости реакционной среды при омылении ПВА различного происхождения в ПВС (рис. 2). Изменение вязкости среды связано с переходом растворимого в ней ПВА в частично или совсем нерастворимый ПВС. Это изменение различно для образцов разного происхождения. Из рис. 2 следует, что вязкость реакционной массы уменьшается в соответствии с уменьшением констант передачи цепи на используемый растворитель (табл. 1). В такой же последовательности меняется и плотность выпадающего полимерного осадка ПВС. Эти наблюдения позволяют допустить, что большее количество короткоцепных разветвлений содержит макромолекулы ПВА метилацетатного происхождения. Рассмотренное явление имеет существенное прикладное значение, так как изменение вязкости и состояния выпадающего осадка ПВС при омылении ПВА налагивает условия на выбор вида и мощности перемешивающих устройств.

Таблица 1

Характеристика использованных растворителей

Растворитель	Величина константы передачи цепи на растворитель $C_s \cdot 10^{-4}$, $\text{г}\cdot\text{моль}/\text{л}$	Литера-тура	Образец	Степень набухания в воде, %		
				ПВС	плен-ка ПВС	Плот-ность, $\text{г}/\text{см}^3$
Метанол (M)	6,0	[8]	ПВС (M)	370	350	1,279
Этилацетат (ЭА)	2,6	[9]	ПВС (Э)	450	430	1,277
Азеотропная смесь метилацетата и метанола (МА — М)	2,0—2,1		ПВС (MA)	570	550	1,270
Метилацетат (МА)	1,6	[9]	ПВС (MA)	585	570	1,262

Таблица 2

Плотность и степень набухания образцов ПВС различного происхождения

Образец	Степень набухания в воде, %		Плот-ность, $\text{г}/\text{см}^3$
	ПВС	плен-ка ПВС	
ПВС (M)	370	350	1,279
ПВС (Э)	450	430	1,277
ПВС (MA)	570	550	1,270
ПВС (MA)	585	570	1,262

Примечание. Средний коэффициент полимеризации P_n ПВА = 1300.

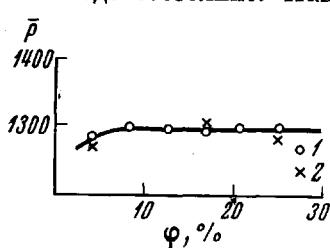
На рис. 3 приведены кинетические кривые ацетилирования различных образцов ПВС масляным альдегидом. При выбранном режиме реакция начиналась в гомогенных условиях с последующим переходом в гетерогенные при степени замещения около 20 мол. % OH-групп для всех образцов. Скорости ацетилирования v_a различных ПВС, близкие в началь-

ный момент времени, когда реакционная среда практически гомогенна, становятся заметно различными после перехода полимеров в нерастворимое в воде состояние. Направление их изменения противоположно направлению изменения констант скоростей передачи цепи на полимер в исследованных растворителях (табл. 1), т. е. скорость гетерогенного ацетилирования ПВС метил-ацетатной природы наибольшая. По всей видимости, это тоже связано со значительным короткоцепным разветвлением макромолекул ПВС данного типа, что обеспечивает большую доступность для атаки его гидроксильных групп, а также создает благоприятные пространственные условия для образования винилбутиральных циклов.

В табл. 2 приведены величины плотностей d разных образцов ПВС и степеней набухания пленок из них. Экспериментальные результаты не противоречат предположению, что из всех изученных образцов ПВА (ПВС) метил-ацетатной природы наиболее разветвлен.

Рис. 1. Зависимость среднего коэффициента полимеризации исходного (1) и реацетилированного (2) ПВА от степени превращения мономера

Таким образом, применение при синтезе ПВА растворителей с раз-



буханием пленок из них. Экспериментальные результаты не противоречат предположению, что из всех изученных образцов ПВА (ПВС) метил-ацетатной природы наиболее разветвлен.

Таким образом, применение при синтезе ПВА растворителей с раз-

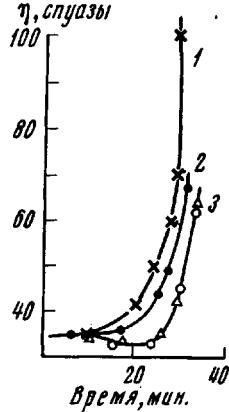


Рис. 2

Рис. 2. Изменение вязкости реакционной массы во времени при омылении ПВА, полученного в разных растворителях:

1 — метанол, 2 — этилацетат, 3 — метилацетат и его азеотропная смесь с метанолом

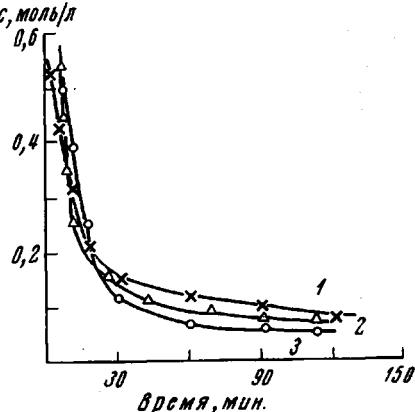


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика реакции ацетилирования масляным альдегидом образцов ПВС в метаноле (1), этилацетате и азеотропной смеси метанола и метилацетата (2) и метилацетате (3)

личным значением констант передачи цепи позволяет использовать их косвенное влияние на степень разветвленности макромолекул. Значительная короткоцепная разветвленность ПВА появляется, по-видимому, в тех случаях, когда существенно различаются скорости процессов передачи цепи на полимер и растворитель.

Выводы

Исследованы плотность, кинетика ацеталирования поливинилового спирта и набухание его пленок. Обнаружено, что плотность поливинилового спирта d , степень набухания его пленок α и скорость ацеталирования v в зависимости от вида растворителя, применяемого при синтезе поливинилацетата, изменяются в следующем порядке:

$$d_{MA} \leq d_{MA-M} < d_{\alpha A} < d_M$$

$$\alpha_M < \alpha_{\alpha A} < \alpha_{MA-M} < \alpha_{MA}$$

$$v_M < v_{\alpha A} < v_{MA-M} \leq v_M$$

Полученные результаты объясняются, по-видимому, существованием короткоцепной разветвленности макромолекул ПВА, наиболее сильно проявляющейся у образцов, синтезированных в метилацетате.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Roedel, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6110, 1953.
2. K. Casey, C. T. Ilston, M. K. Phibbs, J. Polymer Sci., **B2**, 1053, 1964.
3. J. C. Woodbury, P. Ehrlich, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1580, 1963.
4. H. N. Friedlander, H. E. Harris, J. G. Pritchard, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 649, 1966.
5. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, 80.
6. В. М. Островская, В. Л. Тризин, С. С. Мнацаканов, М. Э. Розенберг, Высокомолек. соед., **B10**, 685, 1968.
7. Матсумото, Маэда, Кобунси Кагаку, **12**, 156, 1955.
8. М. Окадо, Т. Норо, Котаку Косё, **13**, 723, 1962.
9. Матсумото, Имай, Кобунси Кагаку, **14**, 151, 1957.

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛПРОПИЛЕНСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, Г. Гарзо, Т. Секей,
М. Блажо, Л. М. Волкова, Н. В. Делазари,
И. Тамаш*

Гетероцепные полимеры при термической деструкции весьма чувствительны к присутствию ионных примесей. Например, полидиметилсилоксаны (ПДМС) [1] и поликарбосилоксаны [2, 3] в присутствии катализитических количеств щелочи деструктируют с образованием циклических