

Экспериментальная часть

Мономеры и растворитель очищали и сушили по известным методикам [3].

Приготовление катализической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ — до-
и ор. В тщательно высушеннную под вакуумом при $300-350^\circ$ ампулу в токе сухого
аргона вводили рассчитанное количество $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и добавки. Через 1,5–2 часа туда
вводили 3 мл хлорбензола, а затем воду (микропипеткой). В случае добавки ТГФ,
воду вводили вместе с ним. Об окончании образования катализического комплекса
судили по прекращению выделения газа.

Процесс сополимеризации вели в бензole при $40-50^\circ$. Сополимеры
осаждали петролейным эфиром и переосаждали из бензола.

Реакции в цепях сополимеров ОЭ — ЭХГ осуществляли по методике
[1]. Реагенты брали в трехкратном избытке по отношению к хлору в сополимере
ОЭ — ЭХГ. Степень замещения хлора в сополимере оценивали по содержанию азота
и остаточного хлора в полученных продуктах.

Деструкцию ПЭО имидазолсодержащими полимерами проводили в сухом
бензole при 80° в токе сухого аргона. Продукт реакции осаждали петролейным эфи-
ром и сушили до постоянного веса. $[\eta]$ определяли в бензole при 25° . Концентрация
исходного раствора сополимера $\sim 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ растворителя.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Куренъгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед.,
A11, 1985, 1969.
2. Л. В. Алферова, Высокомолек. соед., **B14**, 895, 1972.
3. Т. Н. Куренъгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед.,
8, 293, 1966.

УДК 547.458.81:541.24:539.218

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*С. Н. Колесов, Н. П. Балабан, И. А. Кильдеев,
Н. С. Колесов*

Молекулярный вес является одной из важнейших характеристик ацетатов целлюлозы, и его величина оказывает существенное влияние на механическую прочность, растворимость и другие физико-химические свойства полимера [1]. Так как ацетаты целлюлозы широко используются в изоляционной технике и при этом степень полимеризации их может меняться у отдельных партий, представляет интерес изучить зависимость электрической прочности этого полимера от молекулярного веса. Для полимеромологических рядов винилацетата и стирола установлено [2, 3], что с увеличением степени полимеризации электрическая прочность возрастает. Однако в отличие от поливинилацетата и полистирола ацетаты целлюлозы являются жесткоцепными полимерами [1], поэтому с увеличением длины цепей плотность упаковки структурных элементов может быть иной, чем у гибкоцепных полимеров, иной может быть и зависимость электрической прочности от молекулярного веса. Для выяснения этого вопроса было проведено настоящее исследование.

Были изучены полимеромологи ацетатов целлюлозы с молекулярным весом $(20-160) \cdot 10^3$, полученные дробным фракционированием двух исходных образцов с молекулярным весом $70 \cdot 10^3$ и $142 \cdot 10^3$ и содержащих 55,1 и 54,9% связанный уксусной кислоты соответственно. Фракционирование проводили осаждением полимера водой из ацетоновых растворов [4]. Молекулярные веса определяли вискозиметрически в ацетоновых растворах при 25° : значения K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка брали равными $1,49 \cdot 10^{-4}$ и 0,82 соответственно [5]. Содержание связанный уксусной кислоты у исследованных полимеромологов изменялось в пределах ошибки

изменения и было равно 55%. Пленки для исследования формировали на стеклянных подложках из 2%-ных растворов в ацетоне и имели толщину 0,07 м.м. Высушивание образцов проводили при остаточном давлении 10^{-2} м.м в течение 25 час. при ступенчатом подъеме температуры до 115° . Высушенные образцы хранили в экскаторе над прокаленным CaCl_2 . Плотность образцов определяли флотационным методом из смеси растворов — четыреххлористый углерод и толуол. Пробой производили на фронте одиночных стандартных импульсов в среде касторового масла согласно методике, описанной ранее [6].

Были исследованы две партии образцов. Образцы первой партии перед пробоем хранили в экскаторе над прокаленным CaCl_2 , образцы второй — перед пробоем находились 1 час на воздухе при 20° с относительной влажностью 67 %. Полученные результаты представлены в таблице, из которой видно, что с увеличением молекулярного веса электрическая прочность и плотность ацетилцеллюлозы симбатно снижаются, особенно значительно в области низких молекулярных весов. При этом у увлажненных образцов электрическая прочность заметно ниже.

Физико-химические характеристики образцов ацетатов целлюлозы

$M \cdot 10^{-3}$	Электрическая прочность образцов, кг/м.м		Плотность, г/см ³	Коэффициент влагопроницаемости, г/см·час·мм рт. ст.	Относительная оптическая плотность прокрашенных образцов
	высущенных	увлажненных			
20 *	450	—	—	—	—
41 *	400	350	1,385	555	$6 \cdot 10^{-3}$
58 *	380	320	—	—	—
61	380	315	1,375	—	—
70 **	360	305	—	605	—
98 *	345	290	1,325	650	$5 \cdot 10^{-2}$
114	335	270	1,295	—	—
142 **	320	260	—	—	—
160	310	250	1,18	700	$2,7 \cdot 10^{-1}$

* Образцы, полученные путем фракционирования ацетатов целлюлозы с $M = 70 \cdot 10^3$.

** Нефракционированные (исходные) образцы ацетатов целлюлозы.

Такая зависимость изменения плотности образцов указывает на то, что с увеличением молекулярного веса ацетата целлюлозы возрастает рыхлость упаковки структурных элементов в пленке. Последнее приводит к увеличению длины свободного пробега электронов, в результате чего электрическая прочность снижается.

Для изучения влияния молекулярного веса ацетата целлюлозы на плотность полученных пленок образцы были испытаны на проницаемость через них водяных паров и интенсивность прокрашивания в 1%-ном метанольном растворе родамина основного. Определение влагопроницаемости пленок (диаметром 30 и толщиной 0,07 м.м) проводили путем помещения их в верхней части стеклянных стаканчиков, имевших борта, хорошо пришлифованные к дюралюминиевым кольцам, прижимаемым к бортам стаканчиков металлическими струбцинами. В стаканчики наливали дистиллированную воду, укрепляли образец, после чего стаканчики взвешивали и помещали в экскатор над P_2O_5 до установления равновесного состояния. Коэффициент влагопроницаемости P определялся по формуле

$$P = \frac{m \cdot h}{p} \cdot 10^9,$$

где m — количество проницавших за 1 час паров воды через 1 см^2 поверхности пленки, г; h — толщина пленки, см; p — упругость паров воды при температуре опыта, м.м рт. ст.

Измерения показали (таблица), что с увеличением степени полимеризации влагопроницаемость и интенсивность прокрашивания ацетилцеллю-

лозы возрастают. Следовательно, с увеличением молекулярного веса возрастает рыхлость упаковки структурных элементов ацетатов целлюлозы в пленке.

Эти результаты позволяют заключить, что электрическая прочность полимерных диэлектриков зависит от плотности упаковки полимерного тела, которая в свою очередь является функцией гибкости полимерной цепи.

Ташкентский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
16 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полимерных пленок, 1965.
2. С. Н. Колесов, Л. А. Введенская, Л. Н. Херасков, Пласт. массы, 1967, № 9, 12.
3. С. Н. Колесов, Г. И. Гейфман, Изв. ВУЗов, физика, 1968, № 5, 156.
4. В. А. Соколова, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1959, № 5, 46.
5. А. И. Шатенштейн, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
6. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., Б10, 582, 1968.

УДК 541.64:546.264-31:533.15

РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Г. Б. Оконишников, В. И. Скрипов

На свойства твердого тела могут существенно влиять присутствующие в нем примеси. Например, физико-механические характеристики полимеров значительно изменяются при насыщении в газовой среде [1]. Поэтому изучение процессов диффузии и растворения газов в высокомолекулярных соединениях является актуальной задачей.

Нами экспериментально изучена сорбция двуокиси углерода непластифицированным ПММА марки СТ-1-110. Технический газ использован в баллонах без дополнительной очистки. Опыты проводили при давлениях насыщающего газа $p=4-60$ атм в температурном интервале 20–80°.

Предварительные опыты показали, что ПММА набухает в среде двуокиси углерода. В специальной камере насыщения были измерены катетометром линейные размеры образцов при различных p (таблица). Набухание и размягчение материала мембран при высоких p затрудняют применение обычных методов измерения проницаемости P . Мы воспользовались изучением кинетики растворимости.

Коэффициент линейного расширения образца
вследствие насыщения двуокисью углерода

p , атм	Коэффициент линейного расширения α (%) при T , °C			
	20	40	60	80
10	0,8	0,5	0,3	0,2
30	3,0	1,7	1,1	0,8
50	5,6	3,1	2,0	1,4

Образцы толщиной 0,50 мм, вырезанные из листового ПММА, взвешивали в камере в процессе насыщения пружинными весами [2]. Чувствительность весов 780 мм/г, материал пружины – вольфрам диаметром 0,10 мм. Вес образцов до насыщения около 0,150 г. Измерения проводили катетометром КМ-6 через специальные окна. Перед начальным заполнением камера продувалась исследуемым газом.