

Экспериментальная часть

ВН очищали многократной фракционной перегонкой в вакууме.

ПБ переосаждали из хлороформа этанолом и хранили под этанолом. Перед употреблением сушили в вакууме.

Этилацетат использовали специально очищенный, перегнанный в атмосфере азота с т. кип. 75—76°.

Выходы

1. Изучена кинетика полимеризации и полимеризационная способность трех новых мономеров — виниловых эфиров мононитрилов дикарбоновых кислот.

2. Показано, что виниловые эфиры мононитрилов дикарбоновых кислот являются более активными мономерами, чем виниловые эфиры моноамидов и винилалкиловые эфиры дикарбоновых кислот.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт мономеров

Поступила в редакцию
24 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Фрейдлин, Н. В. Фомина, Авт. свид. 205005, 1963; Бюлл. изобретений 1967, № 23.
- Г. Н. Фрейдлин, И. Д. Гордонов, З. И. Эйффель, М. Н. Адамова, Авт. свид. 169784, 1963; Бюлл. изобретений 1965, № 7.
- Г. Н. Фрейдлин, Л. И. Воронова, В. И. Бушинский, Ж. прикл. химии, 41, 1570, 1968.
- Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов, Высокомолек. соед., 7, 1060, 1965; 8, 1151, 1966; А10, 521, 1968.
- Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов, Укр. химич. ж., 35, 1102, 1969.
- С. Б. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд-во АН СССР., 1960, стр. 108.

УДК 541.64:539:547.313.2

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕДИМЕНТАЦИИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА С ЭТИЛЕНОМ

В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель

Концентрационная зависимость коэффициента седиментации S в разбавленных растворах линейных полимеров исследовалась достаточно подробно [1]. Однако практически отсутствуют работы, в которых изучалась зависимость S от концентрации c в растворах разветвленных макромолекул, а также сополимеров различного состава.

Экспериментальная часть

Седиментацию в растворах поливинилацетата (ПВА) и сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) изучали с помощью ультрацентрифуги Г-110, снабженной оптикой Фильпotta — Свенсона. Скорость вращения ротора $\omega = 42\ 800\ об/мин$ (центробежное ускорение 130 000 g). Измерение коэффициентов седиментации проводили в ацетоне при $20 \pm 0,5^\circ$.

Получение образцов, фракционирование, определение состава сополимера и другие характеристики описаны в работе [2]. С помощью реакций омыления и реацетилирования можно отделить боковые ветви и получить линейные макромолекулы ПВА и СЭВА. Определяя среднечисленный и средневесовой молекулярные веса исходного и реацетилированного образцов, можно оценить число и длину боковых разветвлений в ПВА и СЭВА [3]. Нами было показано, что СЭВА, полученный в массе, практически имеет линейное строение, в то время как число ветвлений в СЭВА, полученным полимеризацией в эмульсии, в среднем равно 4–5 на молекулу сополимера.

В области малых концентраций зависимость S от c можно описать соотношением

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + Kc[\eta] + \dots), \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, K — параметр данной системы полимер — растворитель, характеризующий гидродинамическое взаимодействие при поступательном движении макромолекул.

На рис. 1 приведена зависимость S_0 / S от c для некоторых образцов ПВА и СЭВА, полученного полимеризацией в массе.

Некоторые характеристики фракций исходного и реацетилированного СЭВА

Фракции	Этилен, мол. %	$[\eta]$, дл/г	S_0 , ед. сед-берга	K
Реацетилированные	28	0,36	5,0	0
	26	0,46	7,4	1,55
	23	0,61	9,0	1,1
Исходных образцов	31	0,27	6,89	2,5
	30	0,88	20,0	2,7
	30	0,97	16,7	2,1
	27	0,82	14,3	2,2
	21	0,64	14,7	2,7

В изученной области концентраций наблюдается линейная зависимость $1/S$ от c , причем наклон прямых на графиках является ярко выраженной функцией мольного содержания \bar{x} этилена в сополимере.

Как видно из таблицы, для исходного СЭВА значения K лежат в области 2,4–3,0, в то время как для реацетилированного, а также блочного СЭВА (рис. 2), $K \sim 0,2$ –1,5 (20% $< \bar{x} < 30\%$).

На рис. 2 приведены все значения K для фракций ПВА и СЭВА. В то время как для линейного ПВА наблюдаются величины $K \sim 1,6$ (что характерно для системы полимер — растворитель в хороших растворителях [1]), для блочного СЭВА с ростом \bar{x} наблюдается закономерное уменьшение K до пуля ($\bar{x} \sim 0,4$). Для эмульсионного СЭВА не наблюдается корреляции коэффициента K с составом сополимера.

Результаты и их обсуждение

Существующие теории [4–9] концентрационной зависимости коэффициента поступательного трения f позволяют связать концентрационную зависимость коэффициента седиментации с объемной долей полимера в растворе. Для разбавленных растворов полимеров получаем [4–6, 9]

$$\frac{f}{f_0} = \frac{S_0}{S} = 1 + K_\phi \cdot \varphi + \dots, \quad (2)$$

где φ — объемная доля эквивалентных сферических частиц радиуса a

$$\varphi = c \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4\pi a^3}{3} \quad (3)$$

Объемная доля макромолекул в растворе связана со значением $[\eta]$ соотношением

$$\varphi = \kappa \cdot c \cdot [\eta], \quad (4)$$

причем величина κ равна 0,25 [10], если использовать соотношения $f = 6\pi\eta_0 a$ ($f = P\eta_0 h^2$)^{1/2}, $[\eta] = \Phi \frac{(h^2)^{3/2}}{M}$, $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23}$.

Используя соотношение Эйнштейна для вязкости растворов сферических частиц ($[\eta] = 2,5\bar{v}$, где \bar{v} – парциальный удельный объем), получим $\kappa = 0,4$. Таким образом, переход от величины K_ϕ к K (уравнения (1) и (2)) является неоднозначным. Например, для невзаимодействующих сферических частиц [4, 6] $K_\phi = 7,15$, и в зависимости от выбора величины κ $K = 1,79$ или 2,86. Обычно [10] для растворов линейных полимеров выбира-

Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента седиментации ПВА (1) и СЭВА, содержащего 20 (2), 30 (3) и 40% этилена (4)

Рис. 2. Зависимость K от \bar{x} для фракций блочного (1), эмульсионного (2), омыленного и реацетилированного эмульсионного СЭВА (3) и фракций линейного ПВА (4)

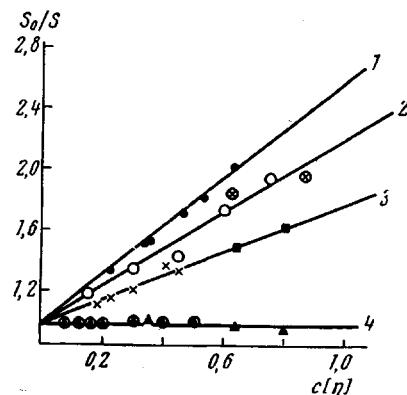


Рис. 1

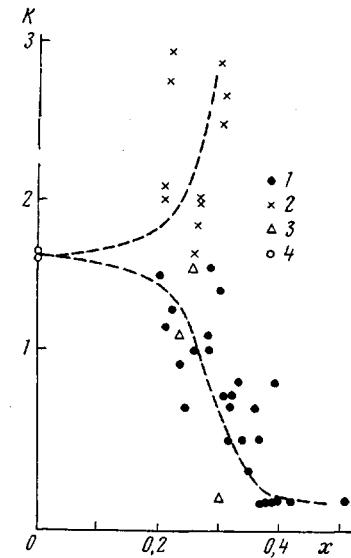


Рис. 2

ют $\kappa = 0,25$, так как значение K , равное 1,79, наиболее близко к экспериментальным значениям.

Зависимость K от молекулярных параметров системы дана в работах [5, 6, 9]. Однако выводы этих работ отличаются в связи с некоторым различием [7, 8] в предпосылках о межмолекулярном гидродинамическом взаимодействии [6].

В работе [6] учтено взаимопроникновение гауссовых цепных молекул, облегчающееся при ухудшении качества растворителя, и получено соотношение [6, 11]

$$K = (7,16 - b)\kappa + \frac{A_2 M \kappa}{[\eta] \cdot 0,25}, \quad (5)$$

где A_2 – второй вириальный коэффициент, а

$$b = \frac{3}{a^3} \int_0^{2a} \left[\frac{v_2}{v_1} - 1 \right] r^2 dr, \quad (6)$$

где v_2 , v_1 – скорости движения агрегата из двух макромолекул и единичной полимерной цепи. При хаотическом перекрывании макромолекул $b = -4,93$ [6] и величина K в идеальном растворителе равна 0,56. При дальнейшем ухудшении качества растворителя величина K уменьшается.

Если макромолекулы только пришли в соприкосновение, но не проникают друг в друга, $b = 4,03$; если макромолекулы полностью проникли друг в друга, то $b = 8$. Таким образом, b является величиной, характеризующей

агрегацию частиц; при сильном взаимодействии частиц величина K может быть отрицательной, так как $b > 7,16$.

В работах [4, 6] рассматривается только изменение скорости движения макромолекул при изменении качества растворителя, т. е. только второе слагаемое в соотношении (5). Этот расчет проводится с помощью тензора гидродинамических взаимодействий Озеена — Стокса [4, 6]. В идеальном растворителе $K = 0$.

На рис. 3, а приведены зависимости K (при $\kappa = 0,25$) от Z/α^3 по результатам работ [5, 6], где Z , α — параметры, используемые в теории исключенного объема [1]. Сопоставление кривых 1 и 2 позволяет прийти к выводу, что обе теории практически одинаково передают влияние изменения качества растворителя на межмолекулярные гидродинамические взаимодействия.

Таким образом, теории гидродинамического поведения в разбавленных растворах гибких полимерных цепей позволяют качественно описать изменения K с ростом \bar{x} .

Ранее было показано [2], что при увеличении \bar{x} в СЭВА качество системы сополимер — растворитель ухудшается: зависимость $[\eta] = kM^\alpha$ для растворов изученных фракций в логарифмических координатах выражается прямыми с наклонами $\alpha = 0,5$ ($\bar{x} = 0,1—0,2$) и $\alpha < 0,5$ ($\bar{x} = 0,3$), а при $\bar{x} = 0,5$ вообще не происходит растворения сополимера. Ухудшение качества системы сополимер — растворитель при увеличении содержания в сополимере этилена приводит к уменьшению величины K .

Действительно, при $\bar{x} = 0$ для линейного ПВА в ацетоне $K = 1,6$, что соответствует теоретическим ($K = 1,79$) и литературным данным [10], в то время как при $\bar{x} = 0,4 K = 0$. Такое изменение K с ростом \bar{x} (ухудшение растворителя) качественно описывается теорией [5, 6] и, вероятно, связано с взаимоперекрыванием макромолекул, причем с ростом \bar{x} способность к взаимоперекрыванию для линейного (блочного) сополимера увеличивается.

Исследование концентрационной зависимости S показывает, что значения K для разветвленных цепей значительно больше и уменьшаются при омылении и реацетилировании. Большие значения K наблюдаются для растворов графт-сополимеров [12], причем в последней работе наблюдалась зависимость K от ω .

Исследование зависимости коэффициента K от скорости вращения ротора для фракции эмульсионного сополимера показало, что с уменьшением скорости K уменьшается (рис. 3, б), оставаясь, однако, выше 1,79. При омылении и реацетилировании величина K понижается (таблица). Таким образом, величина K может служить качественным критерием разветвленности полимерной цепи.

Выводы

1. Исследована концентрационная зависимость коэффициентов седиментации S для фракций блочного и эмульсионного сополимера этилена с винилакетатом различного состава. Показано, что для блочного сополимера существует связь между составом сополимера и коэффициентом K ($S_0/S = 1 + Kc[\eta]$), причем с ростом содержания этилена K уменьшается.

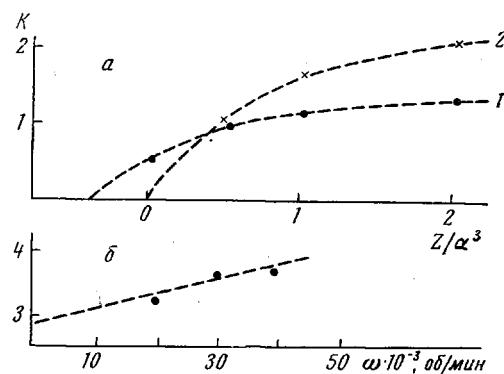


Рис. 3. Зависимость K от Z/α^3 по теории Пюна и Фиксмана [6] (1) и Ямакава [5] (2) (а) и от скорости вращения ротора для растворов фракции эмульсионного СЭВА (б)

2. Для эмульсионного сополимера этилена с винилацетатом значения K значительно выше, чем для блочного сополимера одинакового среднего состава. Омыление и реацетилирование фракций эмульсионного сополимера понижает наклон концентрационной зависимости, что свидетельствует о влиянии разветвленности полимерной цепи на величину K .

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель, Н. В. Даниэль, Высокомолек. соед., А14, 2335, 1972.
3. Н. М. Домарева, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., Б13, 505, 1971.
4. J. Burgers, Proc. Ned. Acad. wet., 44, 1045, 1941.
5. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 36, 2995, 1962.
6. C. Ruysh, M. Fixman, J. Chem. Phys., 41, 937, 1964.
7. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1969, № 4, 78.
8. В. П. Будтов, В. М. Беляев, Высокомолек. соед., А12, 1909, 1970.
9. S. Smaji, J. Chem. Phys., 50, 1141, 1969.
10. M. Wales, K. van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
11. J. U. Billick, J. Phys. Chem., 66, 1941, 1962.
12. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осипова, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., А10, 1349, 1968.

УДК 541.64:539.2:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ ПОЛИАМИДОВ НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

A. B. Квиклис, A. N. Мачюлис, Э. Э. Торнау

Для полиамидов (ПА) существует несколько молекулярных структур с различными типами и плотностью их упаковки, часто находящихся в термодинамически неравновесном состоянии [1, 2]. В большинстве случаев при обычно применяемых условиях формирования изделий из ПА в поверхностных слоях образуется метастабильная кристаллическая модификация [3, 4].

В процессе термоокисления внешняя поверхность образца полимера окисляется в большей степени, чем внутренние области [5] и, наряду с общими факторами чисто физико-химического характера, окисление лимитируется конформационными особенностями микроструктуры ПА. Предполагалось, что различные кристаллические формы ПА обладают неодинаковой стабильностью к термоокислению, под действием которого также возможно превращение одних форм в другие.

В настоящей работе представлены некоторые данные о полиморфных переходах и поведении отдельных молекулярных форм ПА при термоокислении.