

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XV

1973

№10

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64 : 547.37

ОБ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ ЗАЩИТНЫХ КОЛЛОИДОВ

В промышленной практике получили широкое распространение поливинилацетатные и сополимерные с винилацетатом дисперсии, стабилизированные защитными коллоидами — водорастворимыми полимерами: поливиниловым спиртом (ПВС), оксиэтилцеллюозой (ОЭЦ) и др. Наиболее ценным свойством этих дисперсий является их морозостойкость (устойчивость к многократному замораживанию и оттаиванию).

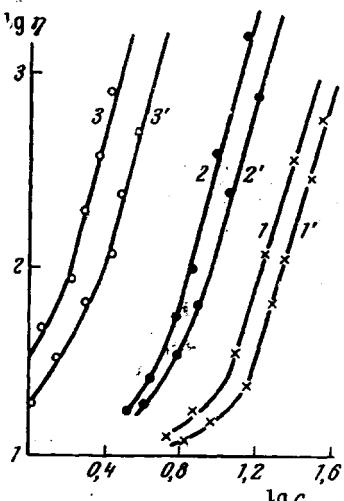
Условия получения таких дисперсий и их стабилизации определяются экспериментально. Главным в эксперименте является установление концентрации защитного коллоида. Если для случая ионогенных и неионогенных сравнительно низкомолекулярных эмульгаторов существуют довольно четкие количественные теоретически обоснованные представления [1], то для защитных коллоидов таковые отсутствуют.

Нами установлено, что образование частиц дисперсии и их стабилизация определяется «совершенством» пространственной решетки, образуемой макромолекулами защитного коллоида в растворе. Это «совершенство» определяется величиной критического значения $(c \cdot \bar{M}_w)_{kp}$, где c — концентрация полимера. Значение M_{kp} устанавливается по известному эмпирическому закону Бюхе [2]

$$\eta = KM^{3.4}$$

Очевидно, что в пределах одного полимергомологического ряда при фиксированной величине \bar{M}_w имеется некоторое значение c_{kp} . На кривых зависимости вязкости полимерных растворов от концентрации (рисунок) точки перегибов соответствуют c_{kp} для различных значений $[\eta]$ (приближенно ее можно принять за меру \bar{M}_w), при которых устанавливается зависимость $\eta \sim M^{3.4}$. Именно при этих концентрациях образуется характерная для полимеров пространственная решетка.

Кроме того, установлено практическое совпадение распределения частиц по размеру в готовой дисперсии полимера и исходного диспергиро-



Логарифмическая зависимость вязкости растворов защитных коллоидов от их концентрации:

1, 1' — поливинилпирролидон, 2, 2' — ПВС, 3, 3' — ОЭЦ; $[\eta] = 0,86$ (1); 0,93 (1'); 0,92 (2); 0,78 д.г./д.л. (2'); η динамическая 1%-ного раствора 80 (3) и 50 спуда (3')

ванного мономера, что дает основание предполагать, что процесс эмульсионной полимеризации происходит в дискретных частицах, образовавшихся при эмульгировании мономера.

Поступило в редакцию
11 XII 1972

С. С. Мнацаканов, С. Г. Рогова,
В. Т. Ширинян, С. С. Иванчев,
М. Э. Розенберг

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968, стр. 5.
2. F. W. Billmeyer, Physical properties of polymers, New York — London, 1962.

УДК 541.64 : 539.2

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

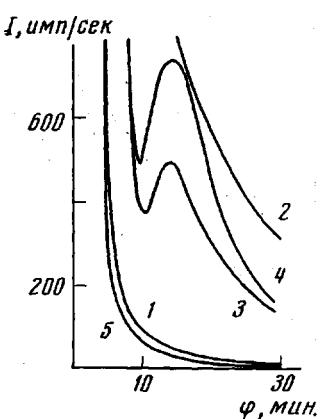
Нами обнаружено существование регулярной надмолекулярной структуры у аморфного полимера — атактического поливинилацетата, полученного полимеризацией в блоке. Концентрацию инициатора (перекись бензоила) варьировали в пределах от 0,05 до 3,0%; молекулярные веса полимеров были $3 \cdot 10^5$; $6 \cdot 10^5$; $1,5 \cdot 10^6$ и $2 \cdot 10^6$. После переосаждения полимера водой из раствора в ацетоне выпариванием готовили пленки толщиной $\sim 0,1$ мм. Остатки растворителя удаляли длительным вакуумированием.

На приборе КРМ-1, снабженном специально изготовленной термокамерой, изучали температурную зависимость малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Исследовали как исходные изотропные пленки, так и предварительно подвергнутые небольшой (до 10—30%) одноосной вытяжке при температурах ниже стеклования (36°). Для этого пленки растягивали со скоростью 3—5% /мин. в специальном устройстве. Угловое распределение малоуглового рассеяния рентгеновых лучей определяли как в плоскости, содержащей направление вытяжки, так и в плоскости, перпендикулярной ему.

У изотропных пленок наблюдало слабое диффузное рассеяние, симметричное по отношению к нормали плоскости пленки.

В растянутых пленках интенсивность рассеяния в плоскости, содержащей направление вытяжки, заметно возрастила, но сохраняла свой диффузный характер, монотонно падая с увеличением угла $\phi = 2\theta$ (рисунок, кривая 2).

Совершенно иной ход имело малоугловое рассеяние рентгеновых лучей в плоскости, перпендикулярной направлению растяжения. Начиная с весьма небольших степеней вытяжки 3—5% (кривая 3), на диаграмме появляется малоугловая рефлекс, интенсивность которого при дальнейшем деформировании пленок значительно увеличивалась (кривая 4). Большой период, соответствующий этому дискретному рассеянию, лежал в пределах 150—250 Å.



Кривые зависимости малоуглового рассеяния рентгеновых лучей от угла $\phi = 2\theta$:

1—изотропный образец; 2—рассеяние в плоскости, параллельной направлению растяжения, у пленки, растянутой на 15% при 18° ; 3—рассеяние в плоскости, перпендикулярной направлению растяжения, у пленки, растянутой на 5 и 4—15% при 18° ; 5— тот же образец после отжига при 35° .

724