

новесия под влиянием насыщенной соляной кислоты по реакциям гидролитической поликонденсации, значения  $K_x$  практически такие же, как и указанные выше (соответственно 0,17; 0,10; 0,034 и 0,008).

Таким образом, значение  $K_x$  не зависит от механизма реакций обмена связей Si—O, протекающих в равновесной системе, и подтверждается указанная в работах [1—3] независимость  $K_x$  от температуры процесса и  $\bar{M}_n$  линейной фракции (по крайней мере в пределах, указанных выше). Следовательно, у полидиметилсилоксанов равновесные мольные константы циклизации низших циклов характеризуют вероятность замыкания цепи, определяемую ее геометрией и конформационной статистикой.

Следует отметить, что процедура нахождения  $\bar{M}_n$  (и соответственно  $K_x$ ) в изучавшейся нами поликонденсационной системе значительно проще, чем в полимеризационных [1—5].

Смесь полидиметилцикло- и  $\alpha\omega$ -дихлорполидиметилсилоксанов, полученная гидролизом диметилдихлорсилана-реактификата (99,97% основного вещества) в среде насыщенной соляной кислоты, приводили в равновесное состояние перемешиванием реакционной смеси в течение 25 ч. при  $20 \pm 1^\circ$  и объемном соотношении силоксановой и водной фаз 1,0 : 2,8. Ход процесса контролировали газохроматографическим анализом силоксановой фазы на содержание циклов (погрешность  $\pm 5$  отн. %). Доля циклических молекул (до  $x = \infty$ ) при равновесии вычисляли, исходя из данных анализа и экстраполяционных данных работы [6],  $\bar{M}_n$  определяли по содержанию концевых атомов Cl в линейной части [7];  $K_x$  рассчитывали по формуле  $K_x = c_x(1 - 1/\bar{P}_n)$  ( $c_x$  — мольная концентрация цикла,  $\bar{P}_n = \bar{M}_n/74$  — среднечисленная степень поликонденсации линейных молекул).

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
7 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Carmichael, R. V. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
2. J. B. Carmichael, J. Heffel, J. Phys. Chem., 69, 2218, 1965.
3. J. B. Carmichael, J. Macromol. Sci., C1, 207, 1967.
4. J. A. Semlyen, P. V. Wright, Polymer, 10, 543, 1969.
5. P. V. Wright, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 51, 1973.
6. P. V. Wright, J. A. Semlyen, Polymer, 11, 462, 1970.
7. Б. И. Панченко, В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский. Высокомолек. соед., A11, 438, 1969.

УДК 541(64 + 24) : 539.55

#### ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗЛИЧНОЙ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ

Г. Д. Панова, Л. И. Мясникова, Д. Н. Емельянов,

А. В. Рябов

В зависимости от молекулярно-массового распределения (ММР) вязкостное поведение полимеров различно [1, 2]. Влияние характера ММР на реологические свойства полимеров наиболее подробно изучено для ПС, полиолефинов и т. д. [3, 4]. Однако подобные сведения для такого важного полимерного объекта как ПММА весьма ограничены [5, 6].

Ранее нами изучены некоторые реологические свойства расплавов ПММА, синтезированного в разных условиях, в зависимости от температуры, молекулярной массы и ММР [6]. Однако использование в работе [6]

качественной оценки ММР не позволило установить соотношения, описывающего взаимосвязь полидисперсности ПММА и вязкости его расплавов. Кроме того, представляло интерес изучить вязкостные свойства расплавов ПММА, обладающего разными величинами ММР при одинаковом среднем значении ММ.

Образцы ПММА с различной шириной ММР готовили смешением в растворе узких фракций полимера, синтезированного блочным и суспензионным методами в соответствии с методикой [6]. Для получения образцов с заданным ММР навески фракций ПММА смешивали в ацетоне. После растворения полимер высаживали гексаном и су-

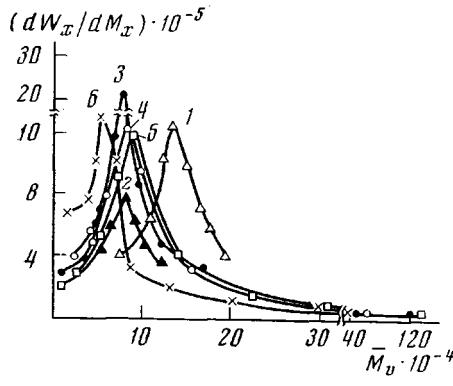


Рис. 1. Кривые ММР ПММА с  $\bar{M}_v \approx 1 \cdot 10^{-5}$  и значениями  $I = 1,05(1)$ ,  $1,6(2)$ ,  $1,9(3)$ ,  $3,0(4)$ ,  $4,3(5)$  и  $6,8(6)$

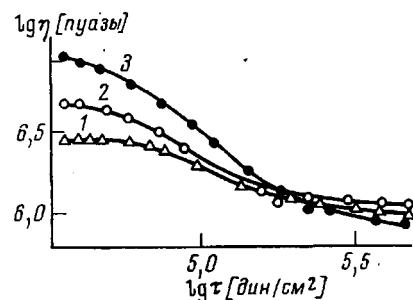


Рис. 2. Зависимость вязкости  $\eta$  расплавов ПММА с  $\bar{M}_v \approx 1 \cdot 10^{-5}$  от напряжения сдвига  $\tau$  при  $210^\circ$ ;  $I = 1,6$  (1),  $4,3$  (2) и  $6,8$  (3)

шили под вакуумом ( $30-40^\circ$ ) до постоянного веса. Ширину ММР полимера оценивали по величине индекса полидисперсности  $I = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ . ММР ПММА определяли фракционированием, используя метод дробного осаждения [7]. ММ полимера определяли вискозиметрически. Обработку результатов фракционирования проводили методом Шульца. На рис. 1 приведены кривые ММР исследуемых образцов ПММА с  $\bar{M}_v \approx 1 \cdot 10^{-5}$ .

Для оценки вязкостных свойств расплавов ПММА использовали капиллярный вискозиметр ИИРТ — измеритель индексов расплава термоластов (капилляры имели отношение длины к радиусу более 25).

На рис. 2 приведены вязкостные кривые расплавов ПММА с  $\bar{M}_v \approx 1 \cdot 10^{-5}$  и значениями  $I = 1,6-6,8$  при  $210^\circ$ . Все образцы обладают аномалией вязкого течения, проявляющейся в понижении  $\eta$  при увеличении напряжения сдвига  $\tau$ . Из рис. 2 следует, что интенсивность понижения  $\eta$  тем больше, чем выше полидисперсность ПММА ( $\eta$  расплавов ПММА с широким ММР в области малых значений напряжения сдвига выше, чем  $\eta$  полимера с узким ММР). Необходимо также отметить, что для полимеров с более широким ММР переход в область аномалии вязкости происходит при меньших значениях напряжения сдвига.

Усиление аномалии вязкости расплавов при увеличении полидисперсности ПММА можно объяснить согласно [8] проявлением эластичности высокомолекулярных фракций при определенных значениях напряжения сдвига.

Использование метода приведения, предложенного Виноградовым и Малкиным [9], позволило построить обобщенные кривые течения расплавов ПММА с  $\bar{M}_v \approx 1 \cdot 10^{-5}$  и разными значениями  $I$ . Течение исследованных расплавов ПММА в приведенных координатах описывается рядом параллельных линий с тангенсом угла наклона  $\sim 0,8$  и может быть выражено уравнением

$$\eta/\eta_{\text{аб}} = 1/[1 + b (\dot{\gamma} \eta_{\text{аб}})^{0,8}]$$

Параметр  $b$  предложенного уравнения находится в зависимости от  $I$

ПММА, которая выражается следующим образом:

$$b = 2 \cdot 10^{-5} (\bar{M}_w / \bar{M}_n)^{1.35}$$

Для изученных расплавов ПММА величина отклонения расчетных значений вязкости от экспериментальных не превышает  $\pm 17\%$ .

Таким образом, изучено влияние ММР ПММА на вязкостные свойства его расплавов. Показано, что чем шире ММР, тем ярче выражена аномалия вязкости расплавов. Предложено уравнение, описывающее взаимосвязь вязкости и полидисперсности ПММА.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском  
государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
14 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, Высокомолек. соед., А14, 226, 1972.
2. Р. М. Файнштейн, Е. А. Корытова, И. Ф. Конюх, Г. В. Виноградов, Пласт. массы, 1964, № 17, 31.
3. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, В. П. Покровский, В. П. Шаталов, Е. К. Борисенкова, В. Г. Шалганова, В. В. Баранчевая, Пласт. массы, 1971, № 5, 1.
4. G. Kraus, J. T. Gruber, J. Polymer Sci., A3, 105, 1965.
6. T. Masuda, K. Kitagawa, Sh. Onogi, Polymer J., 1, 418, 1970.
5. А. В. Рябов, Г. Д. Панова, Л. И. Масникова, Д. Н. Емельянов, Пласт. массы, 1974, № 3, 42.
7. С. Р. Рафиков, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности полимеров, Изд-во АН СССР, 1963.
8. А. Я. Малкин, Н. К. Блинова, Г. В. Виноградов, М. П. Забугина, О. Ю. Сабсай, В. Г. Шалганова, И. Ю. Кричевская, В. П. Шаталов, Европ. Полимер J., 10, 445, 1974.
9. И. М. Сапожников, Н. Г. Павлов, В. А. Гречановский, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., Б14, 219, 1972.

---

УДК 541.64 : 537(313 + 322)

#### ОКИСЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛХЛОРИДОМ В ОТСУТСТВИЕ АНТИОКСИДАНТОВ

И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская,  
Ю. А. Шляпников

Замена части мономерных звеньев гомополимера ионородными звеньями при небольшой концентрации последних приводит к появлению в расплаве полимера участков локального нарушения ближнего порядка в расположении полимерных цепей, а при больших концентрациях — к общей перестройке структуры. Эти физические эффекты накладываются на химические, связанные с различием в реакционной способности звеньев сополимера, в результате чего реакционная способность сополимера в целом будет сложным образом зависеть от его состава. В работе [1] авторы наблюдали такую сложную зависимость параметров ингибиранного окисления сополимеров этилена с пропиленом от содержания в нем пропиленовых звеньев. Настоящая работа посвящена изучению связи между составом и кинетическими параметрами неингибиированного окисления сополимеров этилена с винилхлоридом (СЭВХ).