

ческих пиков при температуре до 250°. Для получения более полной информации в этом интервале температур было проведено исследование изменения элементного состава (табл. 2) и спектров поглощения в ИК-области для полимера, прогретого при температурах 80, 150 и 200°. Нагревание проводили в атмосфере аргона. Время выдержки образцов во всех случаях было 10 мин.

Из приведенных данных видно, что нагревание поливинилхлорметилкетона сопровождается уменьшением содержания в полимере хлора, по-видимому, за счет дегидрохлорирования. В то же время наблюдается уменьшение интенсивности поглощения карбонильной группы (1730 см^{-1}) и связи C—Cl (780 см^{-1}) при общем «сглаживании» спектра при прогревании, особенно заметном на образце, прогретом при 200°. Вероятно, это связано с общей карбонизацией полимера при нагревании.

Глубокие химические превращения поливинилхлорметилкетона, сопровождающиеся резкой потерей веса образца, начинаются при температуре выше 200°, а при 500° происходит полная деструкция полимера.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
30 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Н. С. Лялюшко, М. И. Штильман, Л. С. Полухина, Т. П. Залукаева, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 86, стр. 163.
2. Р. Байба, Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса, Атомиздат, 1969, стр. 76.
3. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 1043.
4. C. M. Hansen, J. Paint. Technol., 39, 104, 504, 1967.

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЦИАНЭТИЛОВОГО ЭФИРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Шульгина Э. С., Удер Е. Б., Гишиволинер М. И.,
Николаев А. Ф.

В связи с использованием ПВС и различных его производных для получения пленок и волокон представляется необходимым исследование молекулярных характеристик, которые в известной степени определяют механические свойства изделий из этих полимеров. Ранее были получены данные о молекулярно-массовых характеристиках ПВС и его ацеталей [1, 2]. В настоящей работе приводятся результаты определения молекулярных параметров цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦПВС).

ЦПВС получали реакцией ПВС с акрилонитрилом при 77,5° (т. кип. АН) в течение 1,5 час. в присутствии 5%-ной водной щелочи. Мольное соотношение компонентов составляло ПВС:АН*:NaOH=1:5:0,02. Об окончании реакции судили по гомогенизации реакционной смеси вследствие растворения образующегося ЦПВС в акрилонитриле. Перед выделением продукта в реакционную смесь вводили ДМФ, осаждали в подкисленную дистиллированную воду, дважды переосаждали из ацетонового раствора в воду и сушили в вакууме при 20°. ЦПВС имел $M_n=110\,000$ и являлся полным эфиrom ПВС, что устанавливали по данным элементного анализа на содержание азота (найдено, %: 14,20; вычислено, %: 14,43) и по результатам изучения спектров ЯМР ^{13}C , согласно которым в макромолекулах ЦПВС содержится около 8% свободных гидроксильных групп.

Фракционировали ЦПВС при 20° методом дробного осаждения из 1%-ного ацетонового раствора этиловым спиртом. Было выделено 9 фракций. Все фракции

* Акрилонитрил.

характеризовали химическим составом на содержание азота и величинами характеристической вязкости, измеряемой в вискозиметре Уббелоде. Для ряда фракций определяли среднемассовую и среднечисленную молекулярные массы методом свето-рассения (\bar{M}_w) и на мембранным осмометре модели 230 фирмы «Wescan Instruments». В качестве растворителя во всех опытах использовали осущененный и перегнанный метилэтилкетон (МЭК), т. кип. 79,5° и n_D^{20} 1,3789, что соответствует литературным данным. Все измерения проводили при 30°.

Малое содержание винилспиртовых звеньев в макромолекулах ЦПВС позволяет в первом приближении рассматривать его как гомополимер и проводить фракционирование осаждением по обычной методике [3]. Результаты фракционирования и исследования фракций представлены в табл. 1.

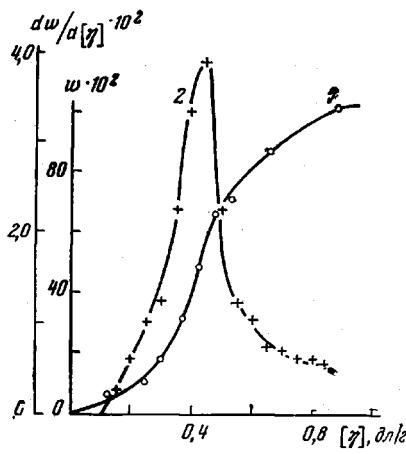


Рис. 1

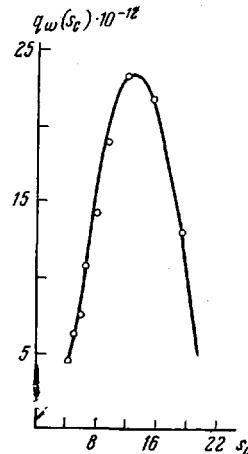


Рис. 2

Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые распределения по характеристическим вязкостям $[\eta]$ ЦПВС

Рис. 2. Расчет $q_w(s_c)$ для нефракционированного ЦПВС (точки соответствуют различным значениям времени)

Монотонное изменение $[\eta]$ от фракции к фракции при постоянстве содержания в них азота свидетельствует о корректном выборе пары осадитель — растворитель, которая является нечувствительной к составу макромолекул, обеспечивает хороший суммарный (96%) выход фракций и их малую полидисперсность ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,25$).

Интегральная и дифференциальная кривые ММР представлены на рис. 1. Из данных фракционирования следует, что ЦПВС имеет унимодальное ММР. Надежность установленного вида ММР проверена опытами по скоростной седиментации ЦПВС в ультрацентрифуге. Опыты проводили при конечной концентрации ЦПВС в МЭК, который в области 27—33,5°, как было установлено по отсутствию концентрационной зависимости приведенного осмотического давления растворов фракций, можно считать термодинамически идеальным растворителем для ЦПВС. Система ЦПВС — МЭК при концентрации 0,4 вес. % обеспечивает достаточную разрешающую способность ультрацентрифуги. Расчет ММР по данным одного седиментационного опыта проводили по методу «фиксированной координаты» [4]. Седиментограмма ЦПВС представлена на рис. 2. ММР в координатах $q_w(s_c) = f(s_c)$ является также унимодальным, а полидисперсность исходного ЦПВС составляет 1,69.

На рис. 3 представлены в логарифмическом масштабе зависимости $[\eta]$ от молекулярных масс фракций, из которых найдены значения постоян-

ных K и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка

$$[\eta] = 1,495 \cdot 10^{-3} \bar{M}_n^{0.5} \quad (1)$$

$$[\eta] = 1,39 \cdot 10^{-3} \bar{M}_w^{0.5} \quad (2)$$

Значение постоянной a находится в согласии с высказанным положением о том, что МЭК в области температур 27—33,5° является θ-растворителем для ЦПВС.

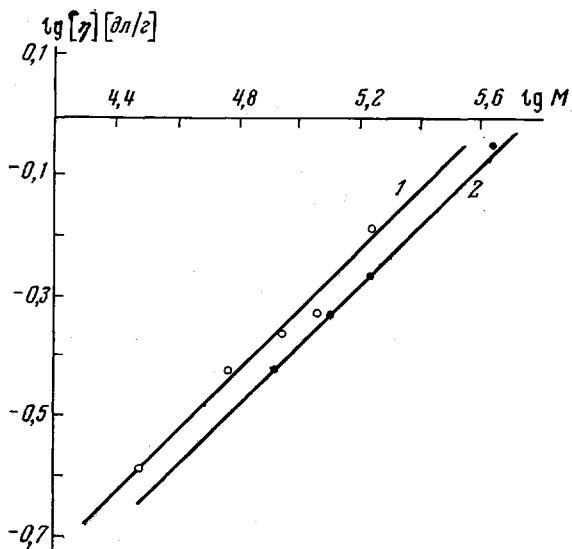


Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от \bar{M}_n (1) и \bar{M}_w (2) фракций ЦПВС

Практическое совпадение вычисленных значений среднечисленных коэффициентов полимеризации ПВС и ЦПВС ($\bar{P} \sim 1000$) свидетельствует об отсутствии деструкции макромолекул в ходе реакции полимераналогичного превращения.

Исходя из значений \bar{M}_n и $[\eta]$ фракций, оценивали среднеквадратичное расстояние между концами цепи и равновесную жесткость $\sigma =$

Таблица 1
Результаты фракционирования и характеристика фракций ЦПВС *

Фракция, №	Выход фракции, г	Весовая доля фракции $w \cdot 10^2$	Кумулятивная доля $w \cdot 10^2$	Содержание азота $\alpha, \%$	$[\eta], \text{дл/г}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
9	0,1601	5,55	5,55	—	0,13	—	—	—
8	0,1741	6,04	11,59	14,25	0,26	—	29,5	—
7	0,1936	6,71	18,30	14,30	0,31	—	—	—
6	0,3702	12,85	31,15	14,30	0,37	72,5	59,6	1,22
5	0,4517	15,78	46,93	14,20	0,43	—	87,5	—
4	0,5269	18,30	65,23	14,28	0,46	135,5	117,6	1,15
3	0,1501	5,20	70,43	14,14	0,54	192,2	—	—
2	0,4045	13,70	84,13	14,18	0,67	—	176,0	—
1	0,4515	15,80	99,93	14,20	0,87	426,0	—	—

* Исходный ЦПВС: $\alpha = 14,20\%$; $[\eta] = 0,49 \text{ дл/г}$; навеска для фракционирования 3,0003 г; recuperировано: 2,8827 г (96%); $[\eta] = \sum_{i=1}^9 w_i \cdot [\eta]_i = 0,50 \text{ дл/г}$.

$= (\bar{h}_\theta^2 / \bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ ЦПВС, используя уравнение Флори (см. в работе [5]), принимая константу Флори равной $\Phi_\theta = 2,84 \cdot 10^{21}$.

Полагая, что строение цепей ЦПВС подобно строению этиленовых [6], рассчитывали $(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2} = 3,08 \cdot P^{1/2}$, где P — степень полимеризации.

Моделируя цепи ЦПВС статистическим клубком, рассчитывали сегмент Кунга A по соотношению

$$A = \bar{h}_\theta^2 / 2bP, \quad (3)$$

где

$$b = 1,54 \cdot \sin \frac{109,5}{2} \text{ \AA}.$$

Все значения гидродинамических параметров для фракций ЦПВС приведены в табл. 2.

Таблица 2
Значения гидродинамических параметров макромолекул ЦПВС

Фракция, №	$\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$	P	$(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$(\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	σ	$A, \text{ \AA}$	m^*
2	176	1820	347	131	2,6	26	10,4
4	117,6	1210	268	107	2,5	24	9,3
5	87,5	900	237	92	2,6	25	9,8
6	59,6	610	198	76	2,6	25,5	10,1
8	29,5	310	139	50	2,8	25	9,8

* Число мономерных звеньев в сегменте Кунга.

Равновесная жесткость ЦПВС близка к таковой ПЭ [5]. Величина A составляет 25—26 Å, что соответствует 10 мономерным звеньям.

Следовательно, макромолекулы ЦПВС можно отнести к гибкоцепным полимерам [5].

Авторы выражают благодарность Е. Г. Эренбург за помощь в работе.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Шульгина, В. Л. Тризно, А. Ф. Смирнов, С. С. Мицаканов, В. М. Островская, М. Э. Розенберг, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 43, 1321, 1970.
2. Э. С. Шульгина, Н. И. Тяжло, М. В. Кирпичева, Ф. О. Позднякова, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б13, 493, 1971.
3. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 157.
4. В. М. Беляев, М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Пласт. массы, 1974, № 1, 63.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
6. H. Benoit, J. Polymer Sci., 3, 376, 1948.