

$=1,8 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л; время 10 мин; модуль 50; температура 30°).

$[XH_2] \cdot 10^3$, моль/л	1,82	4,54
P , % от массы целлюлозы	45,8	44
M	42 600	11 200
m	1,74	6,35
$w \cdot 10^4$, (моль)/(л·мин)	2,20	2,21

Как видно, увеличение концентрации гидрохинона в 2,5 раза приводит к уменьшению ММ привитого ПАН в 4 раза, что дает возможность сделать вывод об участии гидрохинона или продуктов его окисления в обрыве растущей привитой цепи.

Для определения количества гидрохинона, участвующего в реакции обрыва цепи (реакции (1) и (3)), привитые сополимеры ацетилировали по методике [3] для придания им растворимости в ДМСО. При этом в раствор переходила триацетилцеллюлоза (ТАЦ) и оставалась нерастворившаяся часть, т. е. ПАН. После высаживания ТАЦ в воду ее экстрагировали уксусной кислотой с целью отделения ТАЦ, не связанный с привитыми цепями ПАН. Привитые цепи ПАН выделяли из продукта привитой полимеризации по методике [4].

Полученную ТАЦ и привитые цепи анализировали на содержание в макромолекулах этих соединений связанных остатков гидрохинона с помощью УФ-спектрофотометра. Для анализа использовали растворы в ДМСО. Было установлено, что ТАЦ, выделенная из продукта привитой полимеризации, содержит ~5 молей гидрохинона на 1000 элементарных звеньев ТАЦ. В привитом ПАН содержалось ~0,5 молей гидрохинона на одну привитую цепь, т. е. каждая вторая цепь содержала в качестве концевого звена остаток гидрохинона.

Таким образом, можно сделать вывод, что гидрохинон является не только активным восстановителем $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, но и участвует в реакции обрыва привитых цепей и взаимодействует с макрорадикалами целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгополов Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972. 239 с.
2. Морин Б. П., Роговин З. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2147.
3. Тороповичева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 341.
4. Береза М. П., Морин Б. П., Роговин З. А. Хим. волокна, 1977, № 1, с. 42.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
24.V.1982

УДК 541.64:539(3+199)

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ДЕФОРМАЦИЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ И РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА ПРИ ИХ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Древаль Е. Е., Виноградов Г. В.

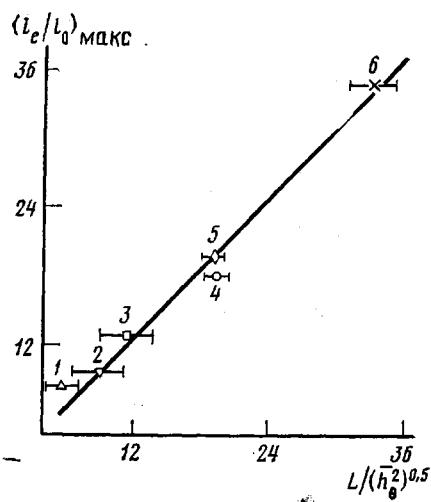
Одноосное растяжение расплавов линейных полимеров при высоких напряжениях и скоростях деформирования завершается их разрушением из-за перехода в изотермических условиях с ростом напряжения или скорости деформирования из текущего в высокоэластическое и стеклообразное состояние [1]. Разрушение таких полимеров определяется накопленной к моменту их разрыва высокоэластической деформацией. Ее величина с ростом напряжения или скорости деформирования достигает своего мак-

симального значения при переходе из высокоэластического в стеклообразное состояние. Это значение не зависит от режима деформирования [2, 3]. Величина накопленной полимером высокоэластической деформации определяет и прочность сформованного из него материала [1]. В работе [4] на основе предварительных сообщений было высказано предположение о том, что максимальные величины высокоэластических деформаций расплавов полимеров должны приближаться к значению деформации предельно распрямленных макромолекул. В настоящей работе представлены данные, доказывающие это положение. Они были получены обработкой собственных и приведенных в литературе результатов по разрушению при одноосном растяжении расплавов различных по химической природе и ММ полимеров: ПС [2, 5], полиакрилонитрила [6] и 1,2-полибутадиена [3].

В качестве меры высокоэластической деформации расплава полимера использовали величину l_e/l_0 , где l_0 — длина образца после разрыва и релаксации деформации, а l_e — конечная длина образца к моменту разрыва.

В качестве меры деформации полностью вытянутой цепи было взято отношение $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$, где L — длина выпрямленной без нарушения валентных углов цепи, $(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи в невозмущенных условиях. Величину L определяли как $L=b(M/M_0)$, где M и M_0 — значения ММ полимера и звена цепи соответственно, b — длина проекции звена в направлении цепи, равная для виниловых полимеров $2,54 \cdot 10^{-10}$ м [7]. При этом пренебрегали тем, что 1,2-полибутадиен, использованный в работе [3], содержал $\sim 15\%$ групп, присоединенных в положении 1,4. Величину $(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ для ПС и полиакрилонитрила находили по табличным данным для параметра $\sigma = (\bar{h}_e^2/\bar{h}_{cb}^2)^{0.5}$, где $(\bar{h}_{cb}^2)^{0.5}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи со свободным вращением [7]. Согласно данным работы [8], для виниловых полимеров $(\bar{h}_{cb}^2) = 3,08 (M/M_0)^{0.5} \cdot 10^{-10}$ м. Величина σ для 1,2-полибутадиена отсутствует в литературе. В этом случае для нахождения $(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ было использовано значение σ для полибутена-1 [9]. Мы полагали это достаточным приближением для оценочного расчета, так как из лит. данных [7] следует, что для большинства виниловых полимеров без громоздких боковых заместителей величины σ различаются на $10\text{--}20\%$.

На рисунке приведена зависимость максимального значения разрывной высокоэластической деформации $(l_e/l_0)_{\max}$ от параметра $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ для рассматриваемых полимеров. Так как при расчете использовали средние значения σ , на рисунке указаны границы изменения $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$, обусловленные расхождением значений σ по данным разных авторов, приведенным в монографии [7]. Видно, что увеличение $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ с ростом ММ полимера или при переходе от одного полимера к другому сопровождается увеличением $(l_e/l_0)_{\max}$. В первом приближении зависимость $(l_e/l_0)_{\max}$ от $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ может быть аппроксимирована прямой с тангенсом угла наклона, равным единице. Так как $(\bar{h}_e^2)^{0.5} \sim M^{0.5}$ [7], $(l_e/l_0)_{\max} \sim M^{0.5}$. Из рисунка видно, что значения $(l_e/l_0)_{\max}$ и $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ совпадают в пределах $\sim 10\text{--}20\%$. Учитывая, что в работах [2—4] исследовали полидисперсные образцы,



Зависимость максимальной обратимой деформации при разрыве от величины $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ для полиакрилонитрила $M \cdot 10^{-4} = 2$ (1), 5 (2), 8 (3), 1,2-полибутадиена с $M = 1,7 \cdot 10^5$ (4) и ПС с $M \cdot 10^{-5} = 3,0$ (5) и 9,0 (6)

а также принимая во внимание приближения, сделанные при расчете $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ для 1,2-полибутадиена, такое совпадение значений этих двух параметров следует признать хорошим.

Установленная корреляция имеет принципиальное значение для понимания причин перехода расплавов полимеров с ростом напряжения или скорости деформирования из высокоэластического в стеклообразное состояние. Она также позволяет прогнозировать условия получения наиболее прочных материалов из данного полимера. Вместе с тем следует отметить, что прочность сформованных при условии $(l_e/l_0) = (l_e/l_0)_{\max}$ материалов из аморфных или слабокристаллических полимеров оказывается гораздо ниже прочности материалов, полученных из ориентированных хорошо кристаллизующихся полимеров. Отсюда следует, что высокопрочные материалы, содержащие выпрямленные цепи, могут быть получены лишь на основе хорошо кристаллизующихся полимеров.

Выражаем благодарность Б. В. Радушкевичу за помощь при обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
2. Vinogradov G. V., Radushkevich B. V., Napasnikov V. P., Fixman V. D. Rheol. acta, 1978, v. 17, № 3, p. 231.
3. Borisenkova E. K., Dreval V. E., Vinogradov G. V., Kurbanaliev M. K., Moiseev V. V., Shalganova V. G. Polymer, 1982, v. 23, № 1, p. 91.
4. Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Борисенкова Е. К., Курбаналиев М. К., Шалганова В. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 21, № 12, с. 2627.
5. Kamie E., Onogi S. Appl. Polymer Symp., 1975, № 27, p. 19.
6. Радушкевич Б. В., Напасников В. П., Фихман В. Д. В кн.: Новое в реологии полимера. Матер. XI Всес. симп. по реологии. Вып. II. М.: ИНХС АН СССР, 1981, с. 332.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Макромолекулы в растворе. М.: Наука, 1964. 719 с.
8. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1974. 350 с.
9. Krigbaum W. R., Kurz J. E., Smith P. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 11, p. 1984.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию:
24.V.1982:

УДК 541.64 : 539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛАТЕКСНОГО ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Хавкина Б. Л., Рымсов В. Б., Зайцева Н. А.,
Матвеева И. Я.

Изучение процесса формирования покрытий из латексов карбоксил-содержащих акриловых сополимеров показало, что структура и свойства покрытий изменяются в зависимости от pH латексов [1]. Однако представления о структуре покрытий, основанные на результатах электронно-микроскопических исследований, не позволяют оценить гетерогенность сополимера латексных частиц как по структуре и мономерному составу макромолекул, так и по их полидисперсности.

В данной работе для характеристики изменений, происходящих в структуре тройного сополимера латекса в зависимости от pH, использован известный метод турбидиметрического титрования растворов полимеров [2].

В качестве объектов исследования использовали латексы на основе бутилакрилата (БА), метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК). Соотношение БА и MMA сохранялось постоянным (58:42), а содержание MAK составляло 1, 3: