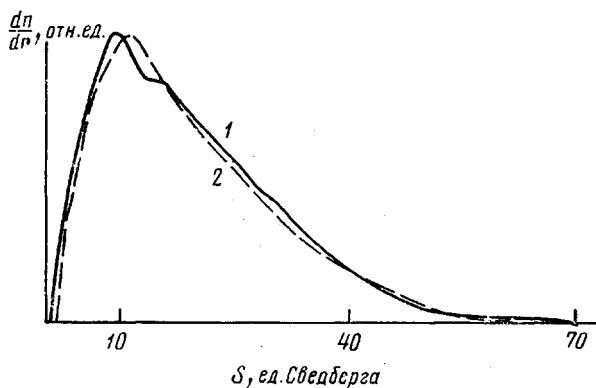


**О ФОРМЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Самарин А.Ф., Дъячков А.И., Штаркман Б.П.

Имеются разноречивые сведения о форме ММР полиметилметакрилата, полученного полимеризацией в массе: по некоторым данным, оно унимодально [1–5], бимодально [6–10], тримодально [11]. Для выяснения условий образования полимера с различным типом ММР была проведена радикальная полимеризация MMA в массе при 40°, инициатор — дициклогексилпероксидкарбонат. Было обнаружено, что средневязкостная молекулярная масса \bar{M}_v в области автоускорения резко возрастала, достигая примерно постоянной величины при степени конверсии мономера в полимер ~74%. Методом скоростной седиментации было также показано, что



Распределение ПММА по коэффициентам седиментации: 1 — до прогревания; 2 — после прогревания 2 ч при 130°; S — кажущийся коэффициент седиментации; dn/dr — инкремент показателя преломления

на начальном участке формируется унимодальное ММР, в области автоускорения появляется второй максимум с ММ, в несколько раз превышающими ММ полимера, образующегося на начальной стадии. Аналогичные качественные данные были получены и раньше методом ГПХ [10].

В промышленных условиях при получении ПММА для полного исчерпания мономера полимеризат прогревают при температурах, близких к температуре стекловидности. Моделируя эту стадию в лабораторных условиях,

Влияние прогревания на молекулярную массу ПММА

Температура прогревания, °C	Время прогревания, ч	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	
		до прогревания	после прогревания
130	2	3,6	3,0
135	2	4,6	3,7
145	2	4,6	2,9

мы обнаружили, что при дополнительной полимеризации в течение 2 ч при 130° (выше $T_g \approx 120^\circ$) бимодальное ММР, сформированное на первой стадии полимеризации, снова становится унимодальным (рисунок), при этом \bar{M}_v уменьшается. Снижение ММ при прогревании наблюдается и для 100%-ного полимера (таблица).

Уменьшение \bar{M}_n нельзя объяснить только увеличившимся вкладом полимера с пониженной ММ, формирующегося при повышенной температуре. Как показал расчет, наблюдаемое снижение ММ не достигается даже после конверсии всего оставшегося мономера в полимер со степенью полимеризации, равной единице. Отсюда следует вывод: при прогревании ПММА, содержащего в значительных количествах мономер, при 130–145° наблюдается наряду с дополнительной и заметная термодеструкция наиболее крупных макромолекул, что и приводит к наблюдаемым изменениям. По всей вероятности, именно это обстоятельство и привело к весьма разночтительным сведениям о форме ММР полиметилметакрилата [1–11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mula A., Chinellato L. *Europ. Polymer J.*, 1970, v. 6, № 1, p. 1.
2. Lai J. H., Shepherd L. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1976, v. 20, № 9, p. 2367.
3. Stickler M., Meyerhoff G. *Makromolek. Chem.*, 1978, B. 179, № 11, S. 2729.
4. Kim S. L., Janiszewski J., Skibo M. D., Manson J. A., Hertzberg R. W. *Polymer Engng Sci.*, 1979, v. 19, № 2, p. 145.
5. Казанская В. Ф., Беляев В. М., Смирнова С. В., Иванова Э. Е. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 6, с. 448.
6. Давыдова Е. Г., Бектурров Е. А., Береза С. В. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1966, № 3, с. 55.
7. Надь Л., Тесля Л. Н., Козинский В. И. Вестник Харьк. политехн. ин-та, 1973, № 83, вып. 1, с. 50.
8. Smith W. B., May J. A., Kim C. W. *J. Polymer Sci. A-2*, 1966, v. 4, № 3, p. 365.
9. Poláček J., Schulz L., Kössler I. *J. Polymer Sci. C*, 1967, v. 16, № 3, p. 1327.
10. Balke S. T., Hamielec A. E. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1973, v. 17, № 3, p. 905.
11. Eriksson A. F. V. *Acta chem. scand.*, 1949, v. 3, № 1, p. 1.

Поступила в редакцию
4.II.1982

УДК 541.64 : 547(538.141+39)

О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК ИЗ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

*Николаев А.Ф., Шульгина Э.С., Хрусталева Л.К.,
Морозова И.И., Шакина Т.В., Лебедев В.В.*

При формировании полимерных пленок из органических растворителей скорость начального процесса пленкообразования определяется летучестью растворителей, а удаление их остаточного количества связано со структурными особенностями макромолекул и их возможным взаимодействием с растворителями [1, 2]. Полное удаление остаточного растворителя из пленок осуществляют специальными технологическими приемами — термообработкой или инклюидированием (постепенным вытеснением растворителя нерастворителем). Эти операции могут нарушать требуемую оптическую однородность пленок, поэтому формирование таких пленок из растворов полимеров рационально осуществлять изотермическим испарением растворителей при невысоких температурах.

Сополимер стирола с акрилонитрилом (САН), получаемый в массе при термическом инициировании, до сих пор не изучен в качестве пленкообразующего вещества, хотя он и образует оптически прозрачные пленки.

Данная работа посвящена изучению кинетических зависимостей удаления остаточного количества различных растворителей из пленок САН и в связи с этим исследованию их структуры и свойств.