

ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
2. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
3. Dine-Hart R. A., Wright W. W. J. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 5, p. 609.
4. Кардаш И. Е., Лихачев Д. Ю., Никитин Н. В., Ардашников А. Я., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1984, т. 277, № 3, с. 903.
5. Wallach M. L. J. Polymer Sci. A-2, 1968, № 6, p. 953.
6. Евстафьев В. П., Якубович В. С., Шалагин Г. Ф., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Браз Г. И., Якубович А. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2174.
7. Власова К. Н., Суворова Л. Н., Строганов В. С., Попов В. А. Пласт. массы. 1971, № 8, с. 85.
8. Du Pont Ind. Specifications Bull., AS-82-1, E-46074.
9. Рудаков А. П., Бессонов М. И., Котон М. М., Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 3, с. 617.
10. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
2.IX.1984

УДК 541(64+24)

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ БЕНЗИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТОВ НА ФОРМУ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Дьячков А. И., Когтева М. А., Овчинникова Ю. И.,
Колегов В. И., Фомин В. А., Зубов В. П.,
Кабанов В. А.

Ранее было показано, что скорость полимеризации ММА зависит от структуры применяемых инициаторов в области глубоких степеней превращения [1]. При практически одинаковых константах скорости распада инициаторов, одинаковой скорости инициирования и одинаковой начальной скорости полимеризации отношение максимальной скорости к начальной меняется от 16 до 7. ММ полимера при этом не только не уменьшается, как этого следовало ожидать при наличии эффектов ингибирования или передачи цепи [2, 3], а даже несколько повышается. Естественно было предположить, что в зависимости от примененного инициатора форма ММР будет по-разному зависеть от конверсии. Изучению зависимости ММР от конверсии и структуры инициатора посвящена данная работа.

Полимеризацию MMA, синтез и очистку инициаторов $[n\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCOO}]_2$ (I) и $[\text{o}\text{-}(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCOO}]_2$ (II) проводили, как описано ранее [1, 4]. Молекулярно-массовое распределение ПММА определяли методом ГПХ с использованием стирогелевых колонок с пористостью 10^5 , 10^4 , $3 \cdot 10^4$, 10^3 , 250 Å. В качестве элюента использовали ТГФ, выдержаный над КОН, очищенный от следов перекисей кипячением в присутствии 0,5% Cu_2Cl_2 в течение 30 мин и последующей перегонкой [5]. Для калибровки использовали узкодисперсные полистирольные стандарты фирмы «Waters». ММР рассчитывали с помощью принципа универсальной калибровки с использованием соотношений Марка – Куна для ПС и ПММА в ТГФ [6].

На рис. 1 приведены нормированные к конверсии гель-хроматограммы ПММА, полученного с инициаторами I и II. Как и следовало ожидать, в области конверсий до 10% наблюдаются одинаковые ММ и ММР (таблица). При конверсиях 25% и выше хроматограммы полимера, полученного с разными инициаторами, существенно отличаются (рис. 2). Так, при полимеризации с инициатором II уже при конверсии 25% отчетливо наблюдается бимодальное распределение, тогда как при полимеризации

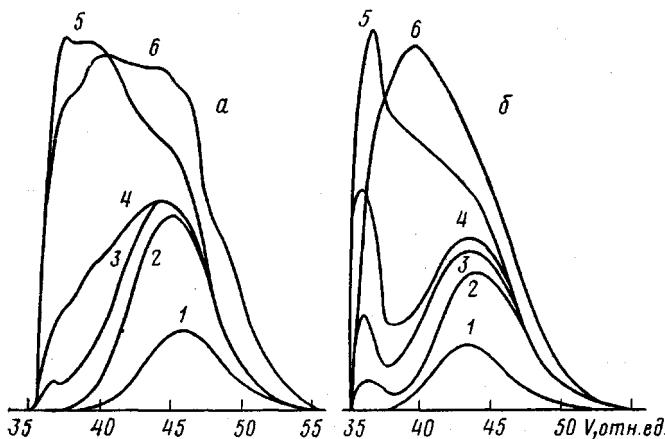


Рис. 1. Нормированные к конверсии хроматограммы ПММА, полученного с инициатором I (а) и II (б) при конверсиях 10 (1), 25 (2), 34 (3), 42 (4), 70 (5) и 80% (6)

с инициатором I бимодальность проявляется только при конверсии $\sim 40\%$. Особо следует отметить, что различия в форме ММР полимера с ростом конверсии до 50–70% нарастают, а после этого слаживаются. ММ полимера, полученного с инициатором II, возрастает в 4 раза, а с инициатором I в 3. При достижении предельной конверсии ММ и ММР полимера примерно одинаковы.

Для детального изучения процессов формирования ММР применяли метод разностных хроматограмм [7]. На рис. 3 представлены разностные хроматограммы полимера, полученного полимеризацией с инициаторами I и II для различных интервалов конверсий. Очевидно, что с ростом конверсии различия в форме хроматограмм увеличиваются. При этом доля высокомолекулярного полимера быстрее нарастает для образца, полученного с инициатором II. Обращает внимание то, что при конверсиях 70–80% на разностных хроматограммах появляются отрицательные области. Вероятно, при высоких степенях превращения высокомолекулярный полимер подвергается деструкции с превращением в низкомолекулярный, и именно это обстоятельство приводит к выравниванию ММ и ММР при предельной конверсии (таблица).

Таким образом, при полимеризации ММА с инициаторами I и II, обладающими одинаковыми параметрами инициирования, выявлено, что фор-

Молекулярно-массовые характеристики полимера, полученного в присутствии инициаторов I и II

Инициатор	Конверсия, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
I	10	135	246	1,821
	27	182	347	1,901
	34	197	540	2,745
	42	245	778	3,170
	75	357	1160	3,252
	81	292	1010	3,470
II	10	142	279	1,961
	25	224	592	2,648
	34	250	772	3,083
	42	310	1050	3,358
	70	450	1308	2,882
	80	390	1127	2,880

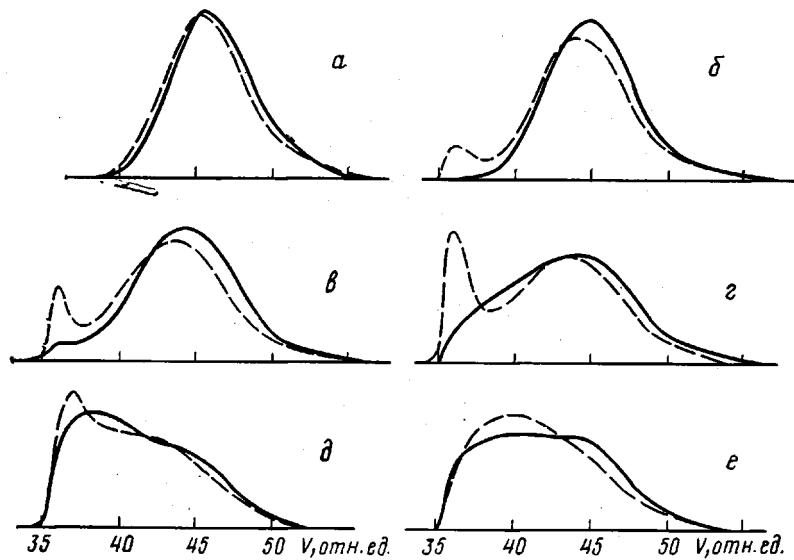


Рис. 2. Хроматограммы ПММА, полученного с инициаторами I (сплошные линии) и II (штриховые) при конверсиях 10 (а), 25 (б), 34 (в), 42 (г), 70 (д) и 80% (е)

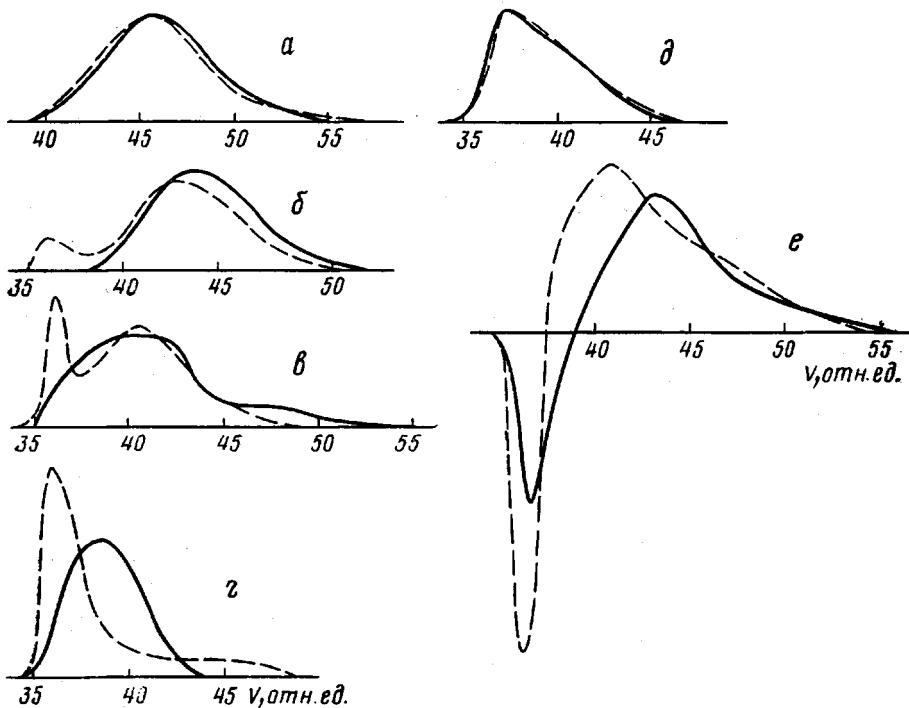


Рис. 3. Разностные хроматограммы ПММА, относящиеся к областям конверсий 0–10 (а), 10–25 (б), 25–34 (в), 34–42 (г), 42–70 (д) и 70–80% (е)

мирование ММР и ММ при глубоких степенях превращения происходит по-разному в зависимости от структуры инициатора. При этом для инициатора, вызывающего снижение скорости в области автоускорения, раньше формируется бимодальное ММР и быстрее нарастает доля высокомолекулярного полимера. В области конверсий 70–80% полимера происходит заметная деструкция его высокомолекулярной части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинникова Ю. И., Дьячков А. И., Фомин В. А., Радбиль Т. И., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 76.
2. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 148.
3. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 34.
4. Овчинникова Ю. И., Фомин В. А., Дьячков А. И., Эглис В. С. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, № 10, с. 2355.
5. Рачинский Ф. Ю., Рачинская М. Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1982, с. 124.
6. Powder T., Woodbrey J. C., Clark J. H. Separat. Sci., 1971, v. 6, № 1, p. 109.
7. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1643.

Поступила в редакцию
2.IX.1984

УДК 541.64:532.78

ВЛИЯНИЕ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

**Бучнева Т. М., Болгов С. А., Кипин И. А.,
Бегишев В. П., Малкин А. Я.**

В настоящее время часто стремятся регулировать степень разветвленности макромолекул, что позволяет варьировать технологические свойства материала, повышать ударную прочность, окрашиваемость и другие характеристики изделий. В других случаях появление боковых ответвлений является неизбежным следствием особенностей технологического процесса. Присутствие боковых цепей в кристаллизующихся полимерах особенно существенно, так как они обычно препятствуют процессам регулярной укладки, снижая скорость кристаллизации и содержание кристаллической фазы [1]. Однако в ряде работ [2, 3] отмечалось, что наличие боковых ответвлений в макромолекуле ускоряет процесс кристаллизации.

Существующие представления о влиянии разветвленности макромолекул на кристаллизацию основаны главным образом на качественном анализе экспериментальных данных. Это объясняется тем, что кинетика кристаллизации в данном случае не подчиняется уравнению Аврами [1] и поэтому отсутствует сопоставимая система констант, по которым можно сравнивать различные полимеры между собой.

По-видимому, большое значение для выяснения действительной картины явления должны иметь результаты исследований полимеров с регулируемой степенью разветвленности, начиная с линейного.

Цель настоящей работы — исследование влияния степени разветвленности макромолекул на кинетику кристаллизации ПЭТФ, изготовленного по обычной технологической схеме из диметилтерефталата и этиленглико-

Некоторые характеристики исследованных образцов ПЭТФ

<i>c</i> , мол.%	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	<i>g</i>	α_0	$K \cdot 10^{-11},$ мин ⁻¹	$[\eta]$, дл/г
—	22	11	—	0,59	57	0,72
0,41	24	11	0,89	0,61	13	0,68
0,82	36	12	0,70	0,64	1,4	0,67
1,17	48	16	0,53	0,68	0,7	0,64