

Рис. 6. Зависимости величин $1/DM^{1/2} \cdot kT/P_0 \eta_0$ (1) и $[\eta]/M^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$ для фракций ПАЦН_т в бензоле

Однако это небольшое различие в оптических свойствах не может изменить выводы о конформации молекулярных цепей ПАЦН в растворе, сделанные в работе [1].

В заключение авторы благодарят В. Н. Цветкова за интерес к работе и помочь при обсуждении полученных результатов.

Выводы

Изучены гидродинамические и динамооптические свойства ряда фракций полиаценафтилена (ПАЦН), полученного в условиях твердофазной полимеризации. Показано, что по своим гидродинамическим и конформационным свойствам исследованный полимер весьма близок к ПАЦН, полученному в условиях жидкофазной полимеризации. Напротив, оптические свойства изученных образцов ПАЦН не одинаковы, что, вероятно, вызвано различием в их стереорегулярности, обусловленным разными условиями синтеза.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
7 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. Н. Захарова, Н. Ф. Гавриленко, Н. И. Стефановская, Высокомолек. соед., А13, 2532, 1971.
2. J. M. G. Cowie, S. Bwywater, Polymer, 6, 197, 1965.
3. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
4. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.

УДК 531.77:539.55

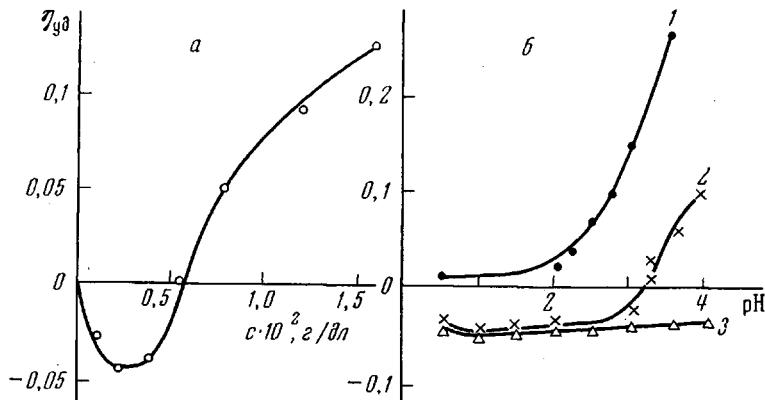
ОБ АНОМАЛЬНОЙ (ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ) УДЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙХЛОРИДА

*Л. А. Бояджиева, О. М. Меркушев, И. С. Лавров,
А. Ф. Николаев*

При исследовании вязкости водных растворов поли-2-метил-5-винилпиридинийхлорида (ПМВПХ) методом капиллярной вискозиметрии обнаружено, что очень разбавленные растворы, содержащие менее 0,005 г/дл полимера, проявляют аномальную (отрицательную) удельную вязкость, т. е. вязкость более низкую, чем вязкость воды (рисунок, а) и что отрицательная удельная вязкость в растворах указанных концентраций слабо зависит от pH-среды (рисунок, б, кривая I). При более высоких концентрациях ПМВПХ в растворе, например при $c = 0,0078$ г/дл, отрицательная удельная вязкость сохраняется лишь при pH, не превышающих $\sim 3,2$; выше этого значения pH удельная вязкость раствора ПМВПХ

больше нуля (рисунок, б, кривая 2). Удельная вязкость более концентрированных растворов (например, $c = 0,0156 \text{ г/дл}$) больше нуля при любых значениях рН (рисунок, б, кривая 3).

В растворах с отрицательной удельной вязкостью обнаружено резкое возрастание удельной электропроводности, например, от $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $c = 0,0078 \text{ г/дл}$ до $7,35 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $c = 0,0039 \text{ г/дл}$, что объясняется появлением свободной соляной кислоты в растворе вследствие гидролиза ПМВПХ [1, 2]. При этом гидролизованные макромолекулы ПМВПХ теряют растворимость в воде и образуют коллоидный раствор



Зависимость удельной вязкости водных растворов от концентрации ПМВПХ (а) и рН-среды при концентрациях ПМВПХ (г/дл): 1 — 0,0039; 2 — 0,0078; 3 — 0,0156

поли-2-метил-5-винилпиридинина. Судя по электронно-микроскопическим снимкам, коллоидные частицы имеют размер $\sim 100 \text{ \AA}$, т. е. примерно размер плотноупакованного клубка единичной макромолекулы. Со временем протекает процесс коагуляции коллоидных частиц и выпадение их в осадок. Вязкость растворов при этом становится равной вязкости раствора.

Рассматривая коллоидные частицы гидролизованного ПМВПХ как ионы с высокой валентностью, понижение вязкости воды можно объяснить, привлекая работы [3—6] по отрицательной гидратации растворов электролитов. Появление отрицательной вязкости эти авторы связывают с отрицательной гидратацией некоторых ионов (K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Cl^- , Br^- , I^- и др.), вызывающих появление более подвижных молекул воды с ослабленными (нарушенными) водородными связями. Основываясь на представлениях Самойлова [3], можно полагать, что повышенная концентрация ионов в двойном электрическом слое клубков макромолекул, по-видимому, разрыхляет ближний слой воды. С увеличением концентрации полимера, когда взаимное влияние макромолекул оказывается на гидродинамическом поведении их растворов, вклад слоя более подвижных молекул воды в макроскопическую вязкость раствора становится незаметным (рисунок, б, кривая 3).

Выводы

При изучении вязкости водных растворов поли-2-метил-5-винилпиридинийхлорида (ПМВПХ) методом капиллярной вискозиметрии в зависимости от концентрации полимера и рН-среды было обнаружено, что очень разбавленные растворы проявляют аномальную (отрицательную) удельную вязкость. Основываясь на представлениях Самойлова об отрицательной гидратации ионов, природу эффекта отрицательной удельной вязко-

сти авторы связывают с разрушающим действием на структуру воды противоионов двойного слоя коллоидных частиц, образованных гидролизованными макромолекулами ПМВПХ.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
7 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Верхоланцев, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 70.
2. D. O. Jordan, R. Krigbaum, R. L. Darstus, Polymer, 6, 303, 1965.
3. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957; Сб. Состояние и роль воды в биологических объектах, изд-во «Наука», 1967, стр. 31.
4. В. М. Вдовенко, Ю. В. Гуриков, Е. К. Легин, Ж. структ. химии, 10, 576, 1969.
5. Ju i H. Wang, J. Phys. Chem., 58, 686, 1954.
6. В. Н. Тихомиров, Ж. структ. химии, 10, 521, 1969.

УДК 541.64 : 547.221

ФРЕОНПРОНИЦАЕМОСТЬ РЕЗИН ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ ФРЕОНОВ

Э. Н. Голован, Г. М. Бартенев

Известно [1], что при переносе органических паров и жидкостей через полимерные материалы диффузионные процессы в этих системах сопровождаются набуханием полимера и характеризуются наличием зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и сорбции от концентрации диффундирующего вещества вследствие пластифицирующего действия малых молекул. Аналогичное явление имеет место и для систем резина — фреон. Концентрация паров в полимере находится в прямой зависимости от их парциального давления во внешней среде, поэтому, исходя из практической целесообразности, процессы переноса фреонов через резины были изучены в зависимости от внешнего давления фреонов, а не от их концентрации в резине. Кроме практической ценности, такие данные представляют интерес для установления закономерностей проникания паров через набухающие в них полимеры во всем диапазоне парциальных давлений, так как в широкой области изменения концентрации пенетранта диффузионные процессы в полимерах изучены недостаточно.

Изучали влияние давления фреонов 12 (ГОСТ 8501—57), 22 (ГОСТ 8502-57), 142 (ВТУ 10-144-62) в диапазоне от 1 ати до давления насыщенных паров при 20° на фреонпроницаемость стандартных ненаполненных резин на основе нескольких промышленных каучуков (СКМС-10, СКЭП, СКН-18, СКН-26, наирит Б). Резиновые смеси вулканизовали в оптимальных режимах. Фреоны 12, 22 и 142 при комнатной температуре являются кипящими жидкостями с давлением насыщенных паров 5,5; 8,9 и 2,5 ати соответственно. Использованные фреоны были получены в баллонах на заводах-изготовителях и дальнейшей очистке не подвергались. Диффузионную стойкость резин характеризовали коэффициентами проницаемости, диффузии и сорбции, полученными по способу совместного определения на приборе, схема и описание которого приведены в работе [2]. Коэффициенты проницаемости P рассчитывали по формуле $P = Q/tS\Delta p$, где Q — объем проникшего через резину пара фреона, приведенный к нормальным условиям, см^3 ; t — толщина образца резины, см ; S — поверхность образца, см^2 ; t — время измерения, сек; Δp — парциальное давление паров фреонов, ати. Коэффициенты диффузии D определяли по известному методу «отставания во времени» [3] и вычисляли по формуле $D = l^2/6t$, где θ — отрезок, отсекаемый на оси времени линейной частью кривой зависимости количества проникшего фреона от времени. Значения коэффициентов P и D получены как средние из трех-четырех изме-