

**Данные по кинетике полимеризации мономеров**  
(Мощность дозы 100 рад/сек, 25°)

Мономер	Скорость полимеризации $\times 10^{-1}$ , моль/л·сек	Радиационно-химический выход, молекул/100 эв	$M$
ВТЭС	1,230	130	6000
МВДЭС	0,576	61	4000
ДМВЭС	0,295	37	3000
ТМВС	0,013	1,9	400
ВТХС	0,920	148	5000
ДМВХС	0,300	34,8	3000
ТМАС	0,186	34	600
АТЭС	0,143	17,3	1000

ионному механизму. В пользу этого предположения свидетельствует более высокая реакционная способность ТМАС, по сравнению с ТМВС, что наблюдалось и при полимеризации этих мономеров с катализаторами ионного типа [14].

Научно-исследовательский  
институт пластических  
масс

Поступила в редакцию  
17 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, «Химия», 1967.
2. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 976.
3. E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 19, 455, 1956.
4. W. J. Burlant, C. Taylor, J. Polymer Sci., 41, 547, 1959.
5. J. Tabata, H. Kimura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 827, 1964.
6. К. С. Конобаевский, Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., 8, 553, 1966.
7. J. Tabata, H. Kimura, H. Sobue, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 620, 1964.
8. K. Hoyakawa, K. Kawase, H. Jamakita, S. Inagaki, J. Polymer Sci., B5, 1077, 1967.
9. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, А. В. Топчев, А. С. Фельдман, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., 3, 833, 1961.
10. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., 6, 2002, 1964.
11. Н. А. Чумагеский, Оптика и спектроскопия, 10, 69, 1961.
12. R. E. Scott, K. C. Fritsch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
13. R. Y. Mixer, D. L. Botley, J. Polymer Sci., 18, 573, 1955.
14. S. Murahashi, S. Nazakura, M. Sumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 670, 1959.

УДК 541.64:536.7

#### ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД — ВОДА

**И. А. Усков, А. М. Цыплакова, В. И. Кленин,  
В. С. Раевский**

Водорастворимые полимеры приобретают все большее значение в связи с их флокулирующей способностью [1] и гидродинамической активностью [2], проявляющейся в способности понижать сопротивление трения жидкости в турбулентном режиме течения. Большинство исследователей связывают эти явления с чрезвычайно высокой молекулярной массой поли-

меров, вводимых в воду или суспензию при весьма малых концентрациях [3].

Флокуляционные и гидродинамические свойства синтетических водорастворимых полимеров в большой степени зависят не только от концентрации и температуры системы, но и от способа получения и условий хранения образцов. В смеси с водой эти полимеры могут образовывать однофазные и двухфазные системы. В области однофазных состояний вблизи критических температур смешения происходит непрерывное изменение структуры раствора [4], влияющее на физико-химические свойства образцов.

В связи с этим нами исследована система высокомолекулярный полиэтиленоксид (ПЭО) — вода в широком концентрационном и температурном диапазонах методом спектра мутности [5], оценены размеры надмолекулярных образований ПЭО в растворе [6, 7], изучены фазовые превращения и получена диаграмма свойств системы.

Использован ПЭО марки WSR-301 с молекулярной массой  $\bar{M}_n = 2 \cdot 10^6$ , степенью кристалличности ~ 95% и т. пл. 78°, что согласуется с данными работы [8].

Растворы готовили на дистиллированной воде двумя способами: растворением при 25° в течение 2—10 суток или с предварительным плавлением полимера при 90° в течение 2—8 час., растворением при той же температуре и последующим охлаждением. Полученные растворы фильтровали через стеклянные фильтры. Измерения мутности  $\tau$  системы производили на высокотемпературном фотометре ВТФМ [9] при скорости изменения температуры 20 град/час. Все значения  $\tau$  приведены для длины волны 4 900 Å.

Зависимость начальных величин мутности и размера надмолекулярных частиц (НМЧ)  $\bar{r}_\lambda$  представлены на рис. 1. Растворы, приготовленные при 25°, дают высокий уровень мутности и содержат крупные НМЧ. Отметим, что для них характерна плохая воспроизводимость значений  $\tau$  и  $\bar{r}_\lambda$ .

#### Изменение во времени структуры 2%-ного раствора ПЭО в воде

$T, ^\circ\text{C}$	Время, сутки	$\tau, \text{см}^{-1}$	$\bar{r}_\lambda, \text{\AA}$	$T, ^\circ\text{C}$	Время, сутки	$\tau, \text{см}^{-1}$	$\bar{r}_\lambda, \text{\AA}$
25	0	0,761	10 650	70	0	0,761	10 650
	30	0,511	10 150		0,5	0,618	10 350
	60	0,363	10 000		1,0	0,495	10 200
	90	0,131	9550		4,0	0,106	8750

Наблюдается медленное изменение структуры таких растворов во времени, что проявляется в постоянном падении мутности и уменьшении размеров НМЧ (таблица). Если выдерживать растворы при температуре, близкой к точке плавления полимера, данный процесс ускоряется, и мутность растворов значительно уменьшается. Это показывает, что растворы, полученные растворением при 25°, чрезвычайно медленно приближаются к равновесию. Получить этим способом растворы с концентрацией с выше 5% не удается.

Растворение, включающее предварительное плавление полимера, происходит значительно быстрее. Полученные растворы характеризуются минимальным уровнем мутности, который несколько увеличивается с ростом концентрации (рис. 1), но не изменяется во времени.

Уменьшение размера НМЧ в растворах второго типа с повышением концентрации связано, по-видимому, с различным характером плавления кристаллитов исходного образца ПЭО при двух способах приготовления раствора.

Система ПЭО — вода характеризуется нижней критической температурой смешения (НКТС)  $100 \pm 1^\circ$  (рис. 2), что согласуется с данными работ

[1, 4, 10]. При температуре порядка 210–240° в области сравнительно низких концентраций система вновь становится однофазной.

На рис. 3, А представлены кривые изменения  $\tau$  и  $\bar{r}_\lambda$  от температуры для 1%-ного раствора ПЭО, которые характерны для концентрированных растворов, приготовленных с предварительным плавлением полимера. В об-

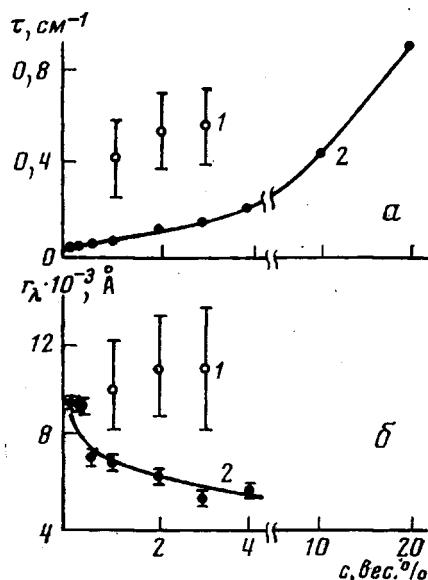


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость мутности (а) и среднего размера НМЧ (б) от концентрации  $c$  растворов ПЭО в воде, приготовленных растворением при 25° (1) и с предварительным плавлением полимера (2)

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПЭО – вода

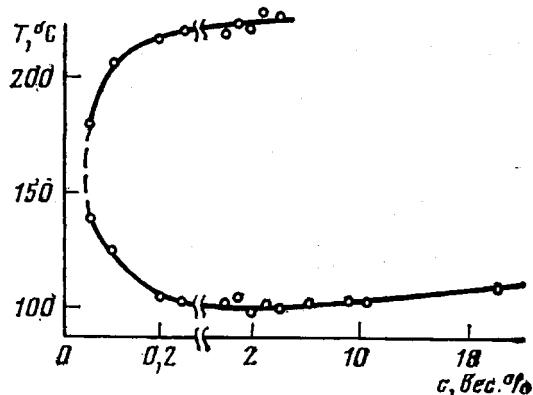


Рис. 2

ласти температур ниже НКТС мутность практически остается постоянной, затем происходит резкий скачок  $\tau$ , и система расслаивается. В области фазового расслоения система очень чувствительна к изменению температу-

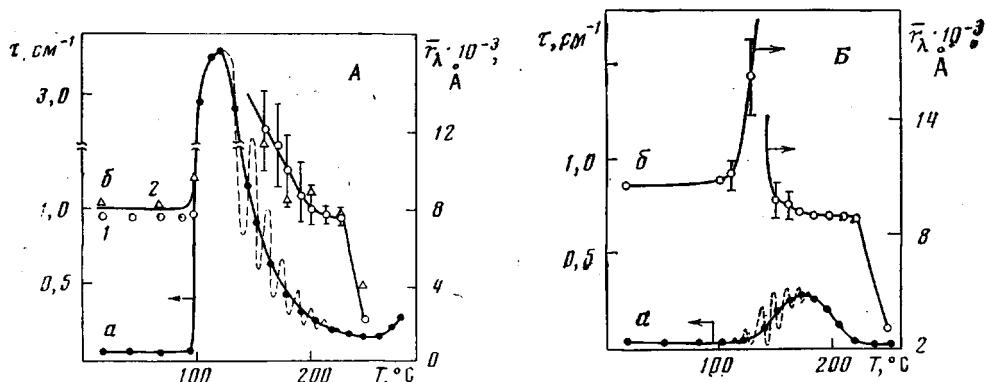


Рис. 3. Зависимость мутности (а) и среднего размера НМЧ (б) от температуры для 1% (А) и 0,1%-ного (Б) растворов ПЭО, приготовленных растворением с предварительным плавлением полимера; скорость повышения температуры 20 град/час; А: 1, 2 — результаты параллельных опытов

ры (пунктир на рис. 3, А, кривая а). При 220° уровень мутности устанавливается и приближается к исходному. Эта температура отмечена на фазовой диаграмме (рис. 2) как точка бинодали с верхней критической температурой смешения (ВКТС). В случае разбавленных растворов ПЭО с концентрацией 0,1% и ниже (рис. 3, Б) мутность системы в двухфазной

области изменяется более плавно, причем колебания  $\tau$  отмечаются вблизи бинодали с НКТС и отсутствуют при подходе к ВКТС.

Средний размер НМЧ в обоих случаях (рис. 3) при приближении к бинодали с НКТС сначала медленно, а затем скачком возрастает, а при подходе к бинодали с ВКТС из гетерогенной области плавно уменьшается, достигая исходных размеров. Увеличение размера НМЧ, определенного методом спектра мутности, при приближении к бинодали из гомогенной области наблюдали Тагер и сотр. [11] как в системе с ВКТС (олигомерные полиоксипропилендиолы — гексан), так и в системах с НКТС (олигомерные полиоксипропилендиолы — вода).

Для концентраций ПЭО 5—20% в области расслоения образуются сгустки, не исчезающие при нагревании вплоть до деструкции полимера, и ВКТС не достигается. По-видимому, для невысоких концентраций при  $T >$  НКТС система находится в метастабильном состоянии, о чем свидетельствуют сильные колебания мутности в ходе повышения температуры. При этом ни осадка, ни образования сгустков не происходит.

Кривые  $\tau - T$  в интервале 20—250° хорошо воспроизводимы, что указывает на отсутствие заметной деструкции полимера. Действительно, при понижении молекулярной массы вследствие деструкции температура расслоения должна смешаться, как это наблюдалось авторами работы [4]. Кроме того, при деструкции значение размера НМЧ резко падает. Например, для 1%-ного раствора ПЭО при переходе от 240 до 250°  $\tau_\lambda$  изменилось скачком от 7000 до 2000 Å; затем раствор приобретал желто-зеленый оттенок. Далее из-за наличия истинного поглощения раствора рассчитывать размеры НМЧ методом спектра мутности уже нельзя.

Киевский государственный  
университет им. Т. Г. Шевченко  
Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
18 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. E. Bailey, Jr., J. V. Koleske, Nonionic Surfactants, N. Y., 1967, p. 794.
2. J. W. Hoyt, J. Polymer Sci., B9, 851, 1971.
3. R. C. Little, M. Wiegard, J. Appl. Polymer Sci., 15, 1515, 1971.
4. А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. В. Секачева, Высокомолек. соед., A16, 9, 1974.
5. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
6. В. И. Кленин, Н. К. Колниболович, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 32.
7. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A13, 2809, 1971.
8. R. W. Warfield, B. Hartman, J. Appl. Phys., 44, 708, 1973.
9. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов, Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A16, 2351, 1974.
10. J. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 53, 921, 1957.
11. С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Н. В. Ланцева, Л. Логинова, Сб. Процессы ступенеобразования полимерных систем, Изд-во Саратовского ун-та, 1976, стр. 3.