

ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Л. К. Белякова, Г. И. Шилов, В. В. Гузев

Ранее вискозиметрическим методом было обнаружено специфическое взаимодействие и образование ассоциатов при повышении концентрации растворов смеси ПВХ с одним из бутадиен-нитрильных сополимеров с содержанием нитрила акриловой кислоты 36,9% [1]. Нам представлялось целесообразным использовать для оценки взаимодействия ПВХ с бутадиен-нитрильными каучуками различной полярности метод турбидиметрического титрования с обработкой полученных данных по способу, предложенному в работе [2]. Авторы этой работы получали зависимость логарифма объема осадителя, прибавленного до начала помутнения раствора $\lg \gamma$, от логарифма концентрации полимера в растворе $\lg c$. Основываясь на анализе видоизмененного уравнения Флори — Хаггинса, авторы работы [2] показали, что величина, полученная экстраполяцией линейной зависимости $\lg \gamma - \lg c$ на чистый полимер, характеризует энергию межмолекулярного взаимодействия полимера.

В настоящей работе исследованы суспензионный ПВХ с $M_n = 90 \cdot 10^3$, бутадиен-нитрильные каучуки СКН-26 и СКН-18 и смеси ПВХ с каждым каучуком в весовом соотношении 4 : 1. Смеси готовили совместным вальцеванием ПВХ и каучука при 170—175° в течение 9—10 мин. с последующим прессованием. Перед вальцеванием ПВХ тщательно смешивали со стабилизаторами — основным карбонатом свинца и стеаратом кальция в количестве соответственно 5 и 1 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ, а каучуки обрабатывали на вальцах — пластицировали при 70° в течение 15 мин. Кроме того, смеси полимеров получали смешением растворов индивидуальных полимеров, вальцованных в тех же условиях, что и смеси.

Турбидиметрическое титрование проводили с использованием аппаратуры, описанной в работе [3]. Для титрования готовили растворы исследуемых образцов концентраций от 0,004 до 0,1 вес. % в ТГФ. Для каждого раствора определяли объемную долю осадителя (*n*-гептана) γ , при которой происходило начало помутнения раствора. Кроме того, в отдельных случаях определяли полную кривую турбидиметрического титрования раствора метанолом.

На рис. 1 представлена полученная экспериментально линейная зависимость $\lg \gamma - \lg c$ для ПВХ, СКН-26 и их смеси. Экстраполяцией этой зависимости на чистый полимер определяли критическую точку осаждения γ_{kp} для исследованных полимеров и их смесей, полученных различными способами (таблица).

Значения γ_{kp} для полимеров и их смесей

Полимеры	γ_{kp}	Полимеры	γ_{kp}
ПВХ	24,0	ПВХ	24,0
СКН-26	45,7	СКН-18	36,9
Смесь вальцованная	29,5	Смесь вальцованная	24,0
Смесь из растворов	34,3	Смесь из растворов	24,0

Из таблицы видно, что в выбранной системе растворитель — осадитель значения γ_{kp} для полимеров различной химической природы (ПВХ и бутадиен-нитрильных каучуков) существенно отличаются, что и позволило применить γ_{kp} для исследования смесей полимеров. Известно, что с увеличением количества нитрильных групп в сополимере бутадиена и акрилонитрила возрастает межмолекулярное взаимодействие и увеличивается плотность энергии когезии [4]. Из приведенных в таблице значений γ_{kp} видно, что для индивидуальных полимеров одинаковой химической природы в исследованной системе растворитель — осадитель с увеличением в

каучуках содержания нитрильных групп значения γ_{kp} увеличиваются, это подтверждает вывод авторов работы [2] о том, что чем больше значение γ_{kp} при получении θ -раствора, тем большее взаимодействие типа полимер — полимер. Из таблицы видно также, что независимо от способа получения γ_{kp} смеси ПВХ с СКН-26 занимают промежуточное положение между γ_{kp} для индивидуальных полимеров, а γ_{kp} смеси ПВХ — СКН-18 равна γ_{kp} для ПВХ.

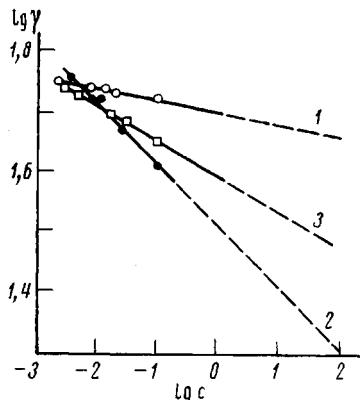


Рис. 1

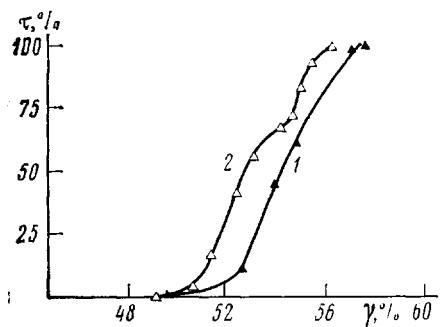


Рис. 2

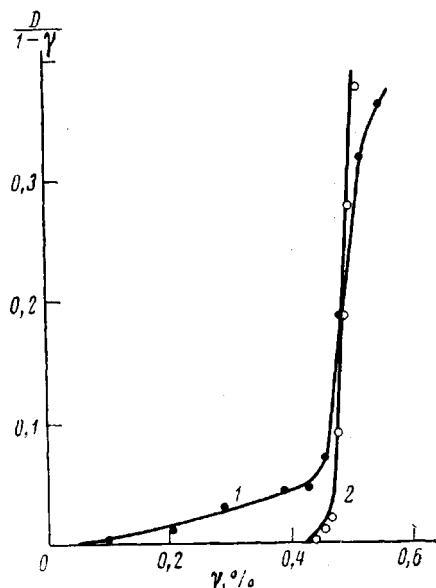


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость концентрации осадителя от содержания полимера в растворе для СКН-26 (1), ПВХ (2) и вальцованная смесь ПВХ — СКН-26 (4 : 1) (3)

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования для вальцовых смесей полимеров ПВХ — СКН-26 (1) и ПВХ — СКН-18 (2). Растворитель ТГФ, осадитель *n*-гептан, концентрация исходных растворов полимеров 0,03%, τ — относительная мутность

Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования смесей ПВХ с СКН-26, полученных совместным вальцеванием полимеров (1) и смешением растворов (2); растворитель ТГФ, осадитель метанол, концентрация исходных растворов 0,04%, D — оптическая плотность

Рассмотрим результаты исследований вальцовых смесей полимеров. При исследовании структуры, электропроводности и температуры стеклования смесей было показано [5], что при вальцевании ПВХ с СКН-26 получаются смеси, гомогенные на микроскопическом уровне, в которых полимеры не проявляют своих индивидуальных свойств. Было показано, что СКН-26 является пластификатором для ПВХ. Из полученных значений γ_{kp} смеси следует, что взаимодействие ПВХ с СКН-26 достаточно велико, вследствие чего при добавлении осадителя образуются совместные ассоциаты ПВХ и СКН-26. Из совместных ассоциатов состоит выпадающая в осадок полимерная фаза, что подтверждается кривой турбидиметрического титрования (рис. 2, кривая 1): при добавлении осадителя к ра-

створу смеси ПВХ — СКН-26 мутность изменяется по плавной кривой, характерной для одного полимера.

В отличие от смесей ПВХ — СКН-26 в смесях ПВХ с менее полярным СКН-18 γ_{cp} смеси равна γ_{cp} ПВХ. Это можно объяснить следующим образом. Поскольку γ_{cp} определяется по началу помутнения раствора, из равенства γ_{cp} ПВХ и смеси следует, во-первых, что при добавлении осадителя из смеси сначала осаждается ПВХ, и, во-вторых, осаждение ПВХ идет независимо от присутствия СКН-18. В этой смеси взаимодействие ПВХ — каучук не проявляется. Кривая турбидиметрического титрования (рис. 2, кривая 2) также подтверждает, что осаждение полимеров идет ступенчато. Ранее [5] были найдены другие подтверждения малого взаимодействия ПВХ с СКН-18, приводящего к двухфазности вальцовых смесей: наличие двух температур стеклования и гетерогенность микроструктуры.

Рассмотрим далее результаты исследований смесей, полученных из растворов индивидуальных полимеров. При смешении полимеров в разбавленных растворах обеспечивается гомогенность, близкая к молекулярной. Однако при добавлении осадителя в смесь, полученную из растворов ПВХ и СКН-18, осаждение происходит при том же значении γ_{cp} , что и в растворе ПВХ. По-видимому, при ухудшении качества растворителя в смесях ПВХ с СКН-18, приготовленных разными способами (вальцеванием и смешением растворов), ассоциаты образуются из одноименных макромолекул, и выделение ПВХ в отдельную фазу происходит независимо от СКН-18. Необходимо отметить, что для смеси ПВХ — СКН-18 не наблюдается и ухудшения качества растворителя к одному из полимеров в присутствии другого [6].

Для смеси ПВХ — СКН-26, приготовленной из растворов полимеров, γ_{cp} (таблица) значительно больше γ_{cp} для вальцованной смеси тех же полимеров, т. е. взаимодействие полимеров в растворе проявляется более сильно, чем при смешении на вальцах. Этот факт можно объяснить, как уже отмечено, большей гомогенностью смесей, полученных смешением растворов, и возможностью образования ассоциатов из разнородных макромолекул при ухудшении качества растворителя.

При титровании растворов вальцовых смесей образованию совместных ассоциатов, вероятно, препятствуют частично спитые продукты, значительное количество которых образуется при совместном вальцевании вследствие механодеструкции и последующей рекомбинации макрорадикалов [7]. Из рис. 3 видно, что кривая турбидиметрического титрования вальцованной смеси ПВХ и СКН-26 (кривая 1) является неоднородной и состоит из двух участков. Участок, соответствующий интервалу 0,1—0,45 объемных долей осадителя, можно, вероятно, отнести к выпадению в осадок частично спитых продуктов.

Поступила в редакцию
6 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Волецкий, А. Д. Зайончковский, Р. А. Резникова, Коллоидн. ж., 18, 515, 1956.
2. C. F. Cornet, H. van Ballagooijen, Polymer, 7, 293, 1966.
3. Г. И. Шилов, Труды по химии и химической технологии, Горький, 32, 164, 1973.
4. А. Г. Шварц, Б. Н. Динабург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, «Химия», 1972.
5. Л. К. Белякова, В. В. Гусев, Ю. М. Малинский, Пласт. массы, 1973, № 12, 39.
6. В. Н. Кулевчев, Л. С. Крохина, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 26, 475, 1964.
7. Л. К. Белякова, В. В. Гусев, Э. Г. Померанцева, Э. Я. Константинова, Высоко-молек. соед., A18, № 8 1976.