

Если объединить выражения (9) и (10), то с изменением l зависимость (9) смещается параллельно (по оси абсцисс на значение $l/4,5$) (рис. 7, I-III). При уменьшении l оптическая сторона характеристической диаграммы оптимизации турбидиметрического титрования [1] смещается вправо в область больших c^* , следовательно, и больших c_0 , что и требуется для оптимизации в смысле [1].

Следует отметить, что в системе циклогексан + октанол кривые осаждения ПМС не зависят от скорости добавления октанола в интервале $0,23 \text{ мл/мин} \leq w \leq 1,08 \text{ мл/мин}$ (рис. 6, кривая 3), в отличие от системы диоксан + октанол, где турбидиметрическое титрование необходимо проводить при постоянной скорости $w = 0,44 \text{ мл/мин}$.

Оптимальность системы циклогексан + октанол проявляется также в том, что для нее левая («термодинамическая») ветвь диаграммы оптимизации [1] смещена в область меньших концентраций (рис. 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2149.
2. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 300.
3. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 268.
4. Suh K. W. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 1, p. 253.
5. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 252.
6. Urwin J. R. In: Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M. B. N. Y.-L.: Acad. Press, 1972, p. 789.
7. Suh K. W., Clarke D. H. J. Polymer Sci., 1967, v. 5, № 7, p. 1671.
8. Кленин В. И., Подольский А. Ф., Щеголев С. Ю., Шварцбурд Б. И., Петрова Н. Е. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 974.
9. Беленький Б. Г., Виленчик Л. В. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 344.
10. Кленин В. И., Угланова Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
11. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1919.
12. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977, с. 177.
13. Рамазанов К., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. В кн.: Процессы структурообразования в растворах полимеров. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1980, с. 42.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.VI.1981

OPTIMIZATION OF THE PRECIPITATION TURBIDIMETRIC TITRATION OF POLY- α -METHYL STYRENE SOLUTIONS

Ramatyanov K. R., Khlebtsov N. G., Klenin V. I., Podol'skit A. F.

Summary

The general principles of the choice of the optimal pair of the solvent and precipitant are discussed in the framework of the Scott theory of indivisible liquid for the turbidimetric titration of polymer solutions. The optimal pair was shown to be the combination of the poor solvent ($\chi_{13} \approx 0.5$) with the precipitant with $\chi_{23} \sim \chi_{13} + \chi_{12}$, $\chi_{12} > 0$ (χ is a Flory-Huggins interaction parameter, 1, 2, 3, indexes correspond to the solvent, precipitant and polymer, accordingly). The proposed concepts were applied to the turbidimetric titration of poly- α -methyl styrene in two solvent+precipitant systems: cyclohexane+octanol and dioxane+octanol. The ways of the removal of the effect of the multiply scattered light for the turbidimeter FET are discussed.

УДК 541.64:532.77

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Макогон Б. П., Ваврух А. Т.

Описан простой метод определения чисел гидратации полимеров, основанный на различии в скоростях испарения свободной и связанный воды. Измеренные числа гидратации полиэтиленоксида и полиакриламида хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами.

Вопросы гидратации представляют значительный интерес не только в плане общей теории растворов полимеров, но и при решении практических задач, связанных с использованием их водных растворов (явление снижения гидродинамического сопротивления, флоккуляция и др.).

Известно, что растворение полимеров с полярными группами в полярных растворителях сопровождается положительными тепловыми эффектами, что соответствует уменьшению теплосодержания системы. Такое изменение теплосодержания обусловлено главным образом специфическим взаимодействием молекул полимера и растворителя, т. е. сольватацией. Растворитель в сольватной оболочке благодаря взаимодействию с полимером обладает меньшей упругостью пара, растворяющей способностью, диэлектрической постоянной, сжимаемостью, он труднее вымораживается, обладает большей плотностью и т. д. Изменение любого из этих свойств может быть использовано для определения степени сольватации.

Поскольку полимерные молекулы не испаряются из раствора, а их взаимодействия с молекулами воды сильнее взаимодействий молекул воды друг с другом, можно предположить, что для испарения определенного числа молей гидратной воды понадобится большее количество энергии, чем для испарения такого же количества свободной воды. Молекулы растворителя в гидратной оболочке обладают определенной продолжительностью жизни, и в процессе связывания и освобождения устанавливается статистическое равновесие. Из сказанного следует, что если процесс испарения растворителя из раствора проводить в изотермических условиях, то в первую очередь будет испаряться свободная вода, а затем медленнее вода из гидратных оболочек макромолекул и на зависимости веса раствора от времени должен наблюдаться перегиб.

В настоящей работе предложен метод определения чисел гидратации полимеров, основанный на различии в скоростях испарения свободной и связанной с полимером воды. Для его реализации необходимо иметь данные об изменении во времени веса раствора с известной концентрацией полимера. При этом необходимо, чтобы температура и поверхность испарения оставались постоянными, а объем, в который испаряется растворитель, был достаточно большим для того, чтобы пренебречь влиянием изменения давления паров растворителя над раствором на скорость испарения.

С помощью данного метода определены числа гидратации полизтиленоксида (ПЭО) и поликариламида (ПАА). Исследованы образцы ПЭО с $M=600, 1500, 40\,000$ (фирма «Union Carbide», США), а также линейные ПАА с $M=1,2 \cdot 10^5$ и 10^6 , синтезированные в ИВС АН СССР.

Зависимость веса раствора m от времени испарения в полулогарифмических координатах: 1 — вода, 2 — 10%-ный водный раствор ПЭО с $M=1500$

На рисунке представлены зависимости изменения веса от времени для воды и 10%-ного раствора ПЭО с $M=1500$ при температуре 20° в координатах логарифм веса раствора — время. В начальный момент времени вес раствора составлял $0,6559 \cdot 10^{-3}$ кг, следовательно, в растворе находилось $0,06559 \cdot 10^{-3}$ кг полимера. Точка перегиба на кривой соответствует весу раствора $0,115 \cdot 10^{-3}$ кг. Следовательно, $0,06559 \cdot 10^{-3}$ кг ПЭО удерживают в гидратных оболочках $0,04941 \cdot 10^{-3}$ кг воды, т. е. 1,84 молекулы воды на одно повторяющееся звено макромолекулы. Подобные кривые были получены для растворов других образцов ПЭО и ПАА. Оказалось, что в среднем каждое повторяющееся звено ПЭО взаимодействует с двумя молекулами воды, звено ПАА связывает 3,6 молекул воды независимо от ММ полимера. При многократном повторении экспериментов разброс в определенных таким образом числах гидратации составлял $\pm 10\%$.

Найденные числа гидратации для ПЭО и ПАА хорошо согласуются с данными, полученными другими методами. В работах [4–3] исследовали водные растворы ПЭО методом ЯМР. На основании анализа концентрационных зависимостей химического сдвига и температурных зависимостей интенсивности, химического сдвига и ширины линии ЯМР воды авторы делают вывод, что с каждым атомом кислорода цепи ПЭО образуют водородные связи две молекулы воды.

Нам не известны литературные данные о гидратации ПАА, но имеются сведения о гидратации полярных групп, входящих в мономерное звено ПАА [4]. Согласно этим данным, группа $>\text{C}=\text{O}$ связывает две, а группа $-\text{NH}_2$ две — три молекулы воды. Это значит, что каждое мономерное звено ПАА сольватировано четырьмя пятью молекулами воды.

Измерения скорости ультразвука [5] и плотности водных растворов ПЭО и ПАА позволили рассчитать числа гидратации по изменению адабатической сжимаемости. Обнаружено, что при 20° каждое повторяющееся звено молекулы ПЭО связывает две молекулы воды, а звено ПАА 3,8 молекул воды. Эти данные также хорошо согласуются с числами гидратации, полученными из зависимостей изменения веса раствора от времени.

Сравнение техники эксперимента данного метода и полученных результатов с существующими позволяет заключить, что предлагаемый метод отличается простотой и дает достоверные сведения о гидратации полимеров.

Необходимо отметить, что предлагаемый метод позволяет определять гидратацию не только полимеров, но и простых электролитов. Полученные с его помощью числа гидратации KCl, CsCl, CsI, CaCl₂ хорошо согласуются с литературными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баран А. А., Соломенцева И. М., Манк В. В., Куриленко О. Д. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 2, с. 363.
2. Манк В. В., Соломенцева И. М., Баран А. А., Куриленко О. Д. Укр. химич. ж., 1974, т. 40, № 1, с. 28.
3. Зинченко В. Д., Манк В. В., Мусеев В. А., Овчаренко Ф. Д. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 1, с. 30.
4. Касаточкин В. И., Пасынский А. Г. Физическая и коллоидная химия. М.: Медгиз, 1960, с. 254.
5. Макогон Б. П. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М.: Деп. № 4210-79.—Опубл. в библиограф. указателе «Депонированные рукописи», 1980, № 3, б/о 278.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
9.XI.1981

METHOD OF THE DETERMINATION OF HYDRATION NUMBERS OF POLYMERS IN SOLUTION

Makogon B. P., Vavrukha A. T.

Summary

The simple method of the determination of hydration numbers of polymers is described based on the difference in rates of the evaporation of free and bound water. The measured hydration numbers of polyethylene oxide and polyacrylamide are in good agreement with results obtained by other methods.