

а также принимая во внимание приближения, сделанные при расчете $L/(\bar{h}_e^2)^{0.5}$ для 1,2-полибутадиена, такое совпадение значений этих двух параметров следует признать хорошим.

Установленная корреляция имеет принципиальное значение для понимания причин перехода расплавов полимеров с ростом напряжения или скорости деформирования из высокоэластического в стеклообразное состояние. Она также позволяет прогнозировать условия получения наиболее прочных материалов из данного полимера. Вместе с тем следует отметить, что прочность сформованных при условии $(l_e/l_0) = (l_e/l_0)_{\max}$ материалов из аморфных или слабокристаллических полимеров оказывается гораздо ниже прочности материалов, полученных из ориентированных хорошо кристаллизующихся полимеров. Отсюда следует, что высокопрочные материалы, содержащие выпрямленные цепи, могут быть получены лишь на основе хорошо кристаллизующихся полимеров.

Выражаем благодарность Б. В. Радушкевичу за помощь при обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
2. Vinogradov G. V., Radushkevich B. V., Napasnikov V. P., Fixman V. D. Rheol. acta, 1978, v. 17, № 3, p. 231.
3. Borisenkova E. K., Dreval V. E., Vinogradov G. V., Kurbanaliev M. K., Moiseev V. V., Shalganova V. G. Polymer, 1982, v. 23, № 1, p. 91.
4. Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Борисенкова Е. К., Курбаналиев М. К., Шалганова В. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 21, № 12, с. 2627.
5. Kamie E., Onogi S. Appl. Polymer Symp., 1975, № 27, p. 19.
6. Радушкевич Б. В., Напасников В. П., Фихман В. Д. В кн.: Новое в реологии полимера. Матер. XI Всес. симп. по реологии. Вып. II. М.: ИНХС АН СССР, 1981, с. 332.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Макромолекулы в растворе. М.: Наука, 1964. 719 с.
8. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1974. 350 с.
9. Krigbaum W. R., Kurz J. E., Smith P. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 11, p. 1984.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию:
24.V.1982:

УДК 541.64 : 539.2

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛАТЕКСНОГО ПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Хавкина Б. Л., Рымсов В. Б., Зайцева Н. А.,
Матвеева И. Я.

Изучение процесса формирования покрытий из латексов карбоксил-содержащих акриловых сополимеров показало, что структура и свойства покрытий изменяются в зависимости от pH латексов [1]. Однако представления о структуре покрытий, основанные на результатах электронно-микроскопических исследований, не позволяют оценить гетерогенность сополимера латексных частиц как по структуре и мономерному составу макромолекул, так и по их полидисперсности.

В данной работе для характеристики изменений, происходящих в структуре тройного сополимера латекса в зависимости от pH, использован известный метод турбидиметрического титрования растворов полимеров [2].

В качестве объектов исследования использовали латексы на основе бутилакрилата (БА), метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК). Соотношение БА и MMA сохранялось постоянным (58:42), а содержание MAK составляло 1, 3:

и 7 вес.%. Эмульсионную полимеризацию проводили в присутствии эмульгатора С-10 [3] и инициатора — персульфата аммония при прочих постоянных условиях.

Образцам латексов первоначально задавали определенные значения pH, а затем выделяли полимер осаждением его изопропиловым спиртом. Полимер тщательно промывали водой, сушили и растворяли в органическом растворителе.

Турбидиметрическое титрование проводили на приборе ФЭТ при 298 К в системе диоксан (растворитель) — вода (осадитель). Для титрования готовили раствор полимера концентрации 0,1 г/100 мл. Полученные данные представляли в виде интегральной зависимости относительного помутнения системы D от объемной доли осадителя γ [4] и в дифференциальной форме в виде зависимости $\Delta D/\Delta\gamma$ от γ .

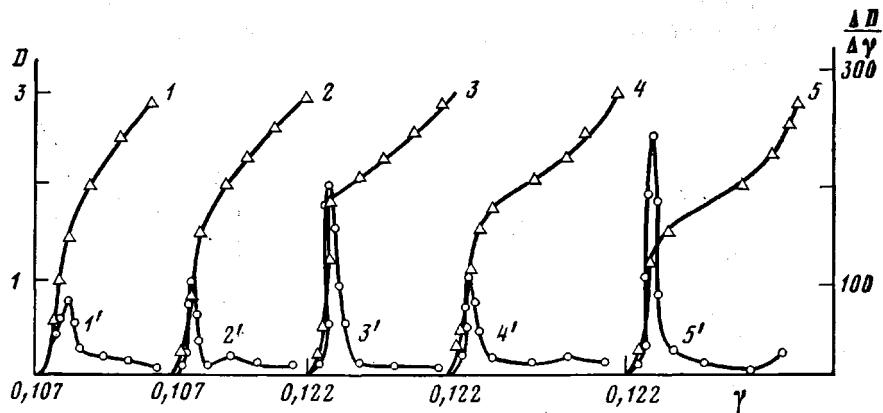


Рис. 1. Интегральные (1–5) и дифференциальные (1'–5') кривые турбидиметрического титрования полимера на основе БА, ММА и 1% МАК при pH 2,8
(1, 1'), 6,5 (2, 2'), 8,5 (3, 3'), 10,5 (4, 4') и 12,5 (5, 5')

На рис. 1 приведены результаты турбидиметрического титрования раствора сополимера, содержащего 1% МАК. Как видно, в процессе титрования наблюдается изменение характера кривых в зависимости от pH исходного латекса. При pH 2,8 (кривые 1, 1'), когда подавлена ионизация карбоксильных групп, турбидиметрическая кривая достаточно плавная и отражает зависимость растворимости от ММР нефракционированного полимера, а дифференциальная кривая 1' характеризуется наличием одного максимума. Большая скорость осаждения, выражаяющаяся в резком подъеме интегральной кривой 1, и высокие значения относительного помутнения указывают на то, что взаимодействие полимера с растворителем незначительно и он легко осаждается при введении в раствор воды. Наблюданное явление связано, по-видимому, с наличием в растворе ассоциированных макромолекул, в результате чего карбоксильные группы оказываются окруженными слабополярными участками цепей.

Увеличение pH до 6–6,5 (кривые 2, 2') приводит к ионизации и к возрастанию эффективного объема ионизированных областей. При этом отдельные участки цепи в зависимости от их полярности избирательно относятся к действию осадителя и осаждаются с разной скоростью, что оказывает влияние на суммарное поведение всей макромолекулы и приводит к появлению новой фракции и второго пика на дифференциальной кривой 2'.

При pH 8–8,5 увеличение числа ионизированных групп сопровождается раскрытием блоков молекулярных цепей и выходом их ионизированных областей на поверхность ассоциированных макромолекул. При этом, по-видимому, происходит перестройка структуры ассоциата и создаются более выраженные его гетерогенности в результате межмолекулярного взаимодействия однородных участков цепей. В этом случае введение осадителя в раствор сополимера оказывает неодинаковое действие на различные участки макромолекул сополимера, и осаждение происходит

Фракционно, что и проявляется на турбидиметрических кривых. Выделение фракций и уменьшение сил взаимодействия между ними приводит к тому, что при введении в латекс изопропилового спирта при pH 8–8,5 в одинаковых условиях осаждения происходит неполное выделение полимера. Об этом свидетельствует увеличение порога осаждения с 0,107 до 0,122, что соответствует кажущемуся снижению ММ растворенного сополимера.

При увеличении pH до 10,5 подавление ионизации углубляет процесс фракционирования и на кривых 4,4' явно проявляется наличие двух фракций. Двойственная природа сополимера четко выявляется при pH 12,5 (кривые 5,5'), когда происходит полное разделение фракций, сопровож-

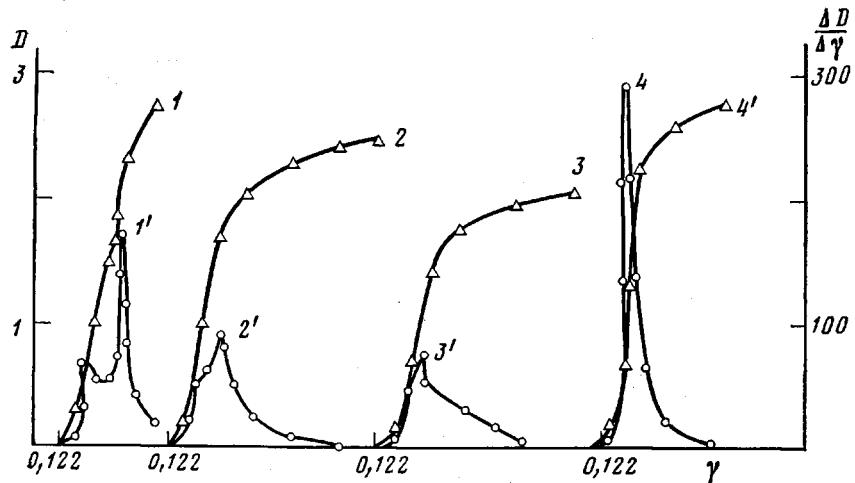


Рис. 2. Интегральные (1–4) и дифференциальные (1'–4') кривые турбидиметрического титрования полимера на основе БА, ММА и 3% МАК при pH 3,2 (1, 1'), 6,5 (2, 2'), 8,5 (3, 3') и 10,5 (4, 4')

дающееся появлением излома на кривой. Однако пределы измерения прибора в данных условиях не позволяют до конца проследить за этим процессом.

При изучении колloidно-химических свойств латекса данного сополимера обнаружено, что относительная вязкость латекса остается постоянной во всей области pH. Очевидно, это связано с тем, что pH среды изменяет лишь внутреннюю структуру латексных частиц.

Рассмотренная выше закономерность проявляется еще в большей степени при увеличении содержания МАК в сополимере. На рис. 2 приведены данные турбидиметрического титрования сополимера, содержащего 3 вес.% МАК. Характерно, что исследуемый сополимер в исходном латексе неоднороден по составу, о чем свидетельствуют как перегиб на турбидиметрической кривой, так и два пика фракций на соответствующей дифференциальной кривой 1'. С увеличением содержания МАК в сополимере рассмотренная чувствительность макромолекул к изменению pH проявляется в большей степени. На рис. 3 приведены данные турбидиметрического титрования сополимера, содержащего 7 вес.% МАК. Снижение относительного помутнения и увеличение наклона кривых в соответствии с теорией объясняются образованием макромолекул разветвленной формы и, как следствие, изменением растворимости. Наличие перегибов в разных областях кривой 1 указывает на образование сополимеров различного состава. Как видно из рис. 1–3, увеличение содержания МАК в сополимере, высаженном из латекса, смещает способность его к растворению в область более низких pH. Это связано с уве-

личением межмолекулярного взаимодействия в полимере при рН 10–12, приводящим к нерастворимости его в выбранном растворителе.

Как показано нами ранее [5], максимальная вязкость латекса изученного сополимера достигается при рН 10,5–11, тогда как максимальная вязкость раствора полиметакриловой кислоты вследствие разворачивания макромолекул наблюдается при рН 7–8 [6]. По-видимому, переход макромолекул из компактных структур в состояние статистического клубка затруднен вследствие пространственных ограничений, создаваемых адсорбционными слоями эмульгатора. В результате сильного межмолекулярного взаимодействия происходит ассоциация макромолекул.

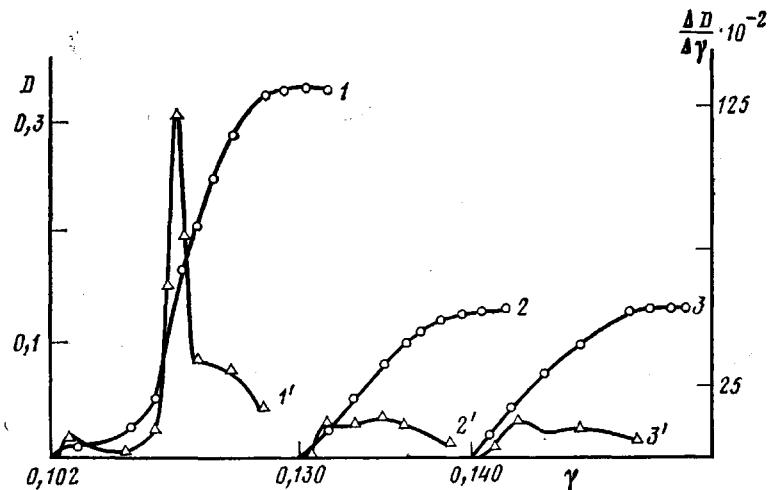


Рис. 3. Интегральные (1, 3) и дифференциальные (1', 3') кривые турбидиметрического титрования полимера на основе БА, ММА и 7% МАК при рН 2,9 (1, 1'), 6,5 (2, 2'), 8,5 (3, 3')

Полученные данные показывают, что в зависимости от содержания МАК в сополимере и, как следствие, от соотношения ионогенных и неполярных групп поведение сополимера при изменении рН латекса существенно меняется. Это связано, по-видимому, с тем, что при увеличении рН происходит избирательное изменение конформации макромолекул и структурообразование, приводящее к различной чувствительности отдельных участков ассоциатов к действию осадителя или растворителя. Это проявляется в кинетике осаждения. Такое поведение характерно для блок-сополимеров и зависит от соотношения полярных и неполярных мономеров. Наблюдаемая особенность обусловлена топохимией эмульсионной полимеризации мономеров разной природы.

Таким образом, методом турбидиметрического титрования при изменении рН латекса можно контролировать происходящие в сополимере изменения, связанные с его неоднородностью и перестройкой структуры. Полученные данные свидетельствуют о том, что структура сополимера, сформированная в процессе эмульсионной полимеризации внутри латексных частиц, сохраняется после повторного растворения. Это, по-видимому, обусловлено тем, что латексная частица (по своей структуре) представляет собой ассоциированные разветвленные блок-сополимерные макромолекулы с различным соотношением полярных и неполярных участков цепей.

ЛИТЕРАТУРА

- Сухарева Л. А., Стефанская Р. Г., Зубов П. И. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 3, с. 597.
- Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Аравикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молеку-

- лярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.—Л.: Химия, 1964.
3. Елисеева В. И. В кн.: Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980, с. 91.
 4. Коротков А. А., Шибаев Л. А., Пырков Л. М., Алдошин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., 1959, № 3, т. 1, с. 443.
 5. Хавкина Б. Д., Сухарева Л. А. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 2, с. 400.
 6. Цветков В. Н., Любина С. Я., Болевский К. Л. В кн.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 26.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
31.V.1982

УДК 541.64 : 547 (292+538.148)

ВЛИЯНИЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

*Южакова О. А., Фурман В. М., Герасимов Г. Н.,
Абкин А. Д.*

В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что растворители, а также некоторые добавки могут оказывать существенное влияние на скорость радикальных процессов. Однако имеющихся данных далеко не достаточно для полного понимания природы такого влияния, и, безусловно, большой интерес представляют дальнейшие исследования в этой области.

В данной работе мы приводим результаты исследования радикальной полимеризации стирола с небольшими добавками уксусной кислоты, а также рассматриваем возможные причины изменения кинетики процесса в присутствии таких добавок. Объясняя наблюдаемые эффекты, мы приходим к выводу о том, что неспаренные электроны растущего радикала участвуют в образовании комплексов за счет водородной связи, а комплексно-связанные радикалы имеют пониженную реакционную способность.

Полимеризацию стирола проводили в массе при 20° под действием света в присутствии ДАК. Уксусную кислоту (т. пл. 16,6°) добавляли к мономеру в количестве 12 об. %. Очистку стирола проводили, как в работе [1]. Скорость полимеризации определяли дилатометрически. Методика эксперимента приведена в работе [2].

Полимеризация протекает с постоянной начальной скоростью v_0 , при этом соблюдается зависимость

$$v_0 = k c_m c_i^{1/2},$$

где c_m — концентрация мономера, а c_i — концентрация инициатора ДАК. Константы скорости роста k_p и обрыва k_o были найдены из соотношений k_p/k_o и $k_p/k_o^{1/2}$. Величина $k_p/k_o^{1/2}$ определена из уравнения $k_p/k_o^{1/2} = v_0/v_i^{1/2} c_m$, где v_i — скорость инициирования. Для нахождения v_i использован метод ингибирования, при этом в качестве ингибитора был взят стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-N-оксил, k_p/k_o определяли из данных о времени жизни растущего радикала, найденного в свою очередь с помощью методики врачающегося сектора.

Далее приведен перечень величин $k_p/k_o \cdot 10^6$, $k_p/k \cdot 10^3$, k_p и $k_o \cdot 10^{-5}$: $1,93 \pm 0,19$; $5,01 \pm 0,3$; $12,9 \pm 1,7$; $67,0 \pm 0,9$ (получены при полимеризации стирола) и $10,0 \pm 0,05$; $4,24 \pm 0,07$; $1,8 \pm 0,1$; $1,8 \pm 0,1$ (при полимеризации стирола с добавкой 12 об. % уксусной кислоты). Лит. данные [3]: $k_p/k_o = 1,88 \cdot 10^{-6}$, $k_p/k_o^{1/2} = 8,1 \cdot 10^{-3}$.

Как видно из этих данных, k_p в присутствии 12 об. % уксусной кис-