

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 200.
2. Брык М. Т., Чубарь Т. В., Караданов В. В. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1982, т. 17, с. 225.
3. В. кн.: Наполнители для полимерных полимеризационных материалов/Под ред. Каца Г. С., Милевски Д. В. М.: Химия, 1981, с. 107.
4. Андреева И. Н., Веселовская Е. В., Печенкин А. Д., Бухгалтер В. И., Поляков А. В. Сверхвысокомолекулярный ПЭВП. М.: Химия, 1982.

Институт химической физики
АН СССР
Научно-производственное объединение
«Пластик»
Научно-производственное объединение
«Норпласт»

Поступила в редакцию
24.VI.1985

УДК 541.64 : 536.7

ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В ПРОЦЕССЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙСЯ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Кожина В. А.,
Абенова З. Д.

Химическая модификация — эффективный способ придания материала требуемого комплекса свойств — широко распространена в химии и технологии полимеров. С этим связан большой интерес, проявляемый к кинетике реакций полимераналогичных превращений и свойству получаемых продуктов. В ряде случаев такие превращения приводят к существенным качественным изменениям и позволяют значительно расширить сферы применения традиционных полимерных материалов [1]. Осуществление реакций полимераналогичных превращений приводит к значительному изменению комплекса реологических свойств полимера, что имеет как общее теоретическое, так и прикладное значение. Между тем, насколько нам известно, систематические исследования этого вопроса в литературе отсутствуют. В этой связи цель настоящей работы — изучение вязкостных свойств реакционных систем в процессе кислотного омыления ПВА с образованием ПВС.

Исследовали раствор ПВА в этаноле. Содержание полимера во всех случаях составляло 20 вес. %. Использованный образец ПВА имел характеристическую вязкость $[\eta]$ в ацетоне 0,39 дL/g. ММ рассчитывается по формуле $[\eta] = 0,99 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ [2], что дает значение $6,3 \cdot 10^4$.

При добавлении к этому раствору серной кислоты (10% от веса полимера) происходит омыление ПВА до ПВС. При этом уменьшается интенсивность взаимодействия частично омыленного ПВА с растворителем, что приводит к уменьшению вязкости раствора. Однако параллельно усиливается межмолекулярное взаимодействие макромолекул, вплоть до того, что при некоторой критической степени омыления происходит переход раствор — гель. Следует заметить, что образующийся 20%-ный гель частично замещенного ПВА обладает весьма слабой структурной сеткой, так что приложенное напряжение, разрушая узлы физических связей, делает возможным течение такой системы.

В настоящей работе реакцию проводили в изотермических условиях непосредственно в рабочем узле ротационного вискозиметра постоянных напряжений (ВПН-01 с рабочим узлом цилиндр — цилиндр, разработанный в ИНХС АН СССР). Методика проведения эксперимента состояла в следующем: в колбу с нагретым до температуры опыта 20%-ным раствором ПВА добавляли серную кислоту (10% от веса полимера), смесь быстро перемешивали мешалкой и переливали в также нагретый до температуры опыта рабочий узел вискозиметра. Точность поддержания температуры $\pm 0,5^\circ$. Задавали нужное напряжение сдвига и фиксировали во времени изменение периода вращения ротора измерительного узла. По этим параметрам рассчитывали значение вязкости реакционной массы в данный момент времени.

Степень превращения контролировали по убыванию ацетатных групп, определяя их количество омылением спиртовым раствором KOH, и рассчитывали по формуле $\beta = (c_0 - c_t)/c_0$, где c_0 — концентрация ацетатных групп в исходном ПВА; c_t — концентрация оставшихся ацетатных групп после протекания процесса омыления в течение времени t . Эта запись предполагает, что при достаточно большой длительности омыления $c \rightarrow 0$ и $\beta \rightarrow 1$.

Изменение вязкости η исследуемого раствора и степени превращения в результате протекания реакции при одном напряжении сдвига τ (в качестве примера взято $\tau=8$ Па) приведены на рис. 1.

Как видно, по мере образования спиртовых групп в макромолекулах ПВА ослабляется взаимодействие между полимером и растворителем и вязкость раствора монотонно уменьшается вплоть до точки минимума. Такая экстремальная зависимость $\eta(t)$, возможно, связана с двумя причинами — с изменением качества растворителя по отношению к образую-

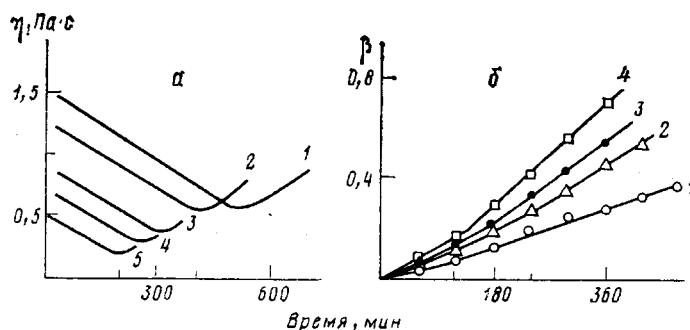


Рис. 1. Изменение вязкости реакционного раствора (а) и степени превращения (б) при кислотном омылении ПВА во времени при 50 (1), 55 (2), 60 (3), 65 (4) и 70° (5)

щемуся сополимеру или фазовому переходу раствор — гель. Однако прекращение реакции в момент достижения минимального значения вязкости и быстрая разгрузка вискозиметра позволили визуально зафиксировать образование двухфазной системы в виде резиноподобного геля.

С повышением температуры проведения реакции сокращается время достижения точки фазового перехода t^* . По изменению t^* в зависимости от температуры T рассчитана эффективная энергия активации реакции кислотного омыления ПВА, которая оказалась равной 48 кДж/моль. Эта величина практически совпадает с энергией активации, определенной на основе химико-аналитического исследования кинетики процесса омыления [3].

Сопоставление значений β и η в моменты времени, отвечающие минимумам на кривых рис. 1, а, позволяет найти величины β^* , отвечающие точкам перехода раствор — гель. В отличие от процессов отверждения в данном случае степень превращения в момент гелеобразования β^* является функцией температуры, и точки перехода получены при различных температурах. Результаты такого рода представляют специфический интерес как способ использования реологических методов для построения диаграмм фазового состояния систем, претерпевших полимераналогичные превращения, где роль осадителя выполняет концентрация замещенных групп. Фрагмент такой фазовой диаграммы системы ПВА — ПВС — этанол приведен на рис. 2. По существу фазовая диаграмма этой системы должна быть трехмерной, так что в действительности на рис. 2 представлено сечение полной диаграммы состояний, поскольку экспериментальные результаты получены в опытах, проводившихся при постоянной концентрации этанола.

Следует подчеркнуть одну любопытную особенность полученной диаграммы фазового состояния — она характеризуется практически симмет-

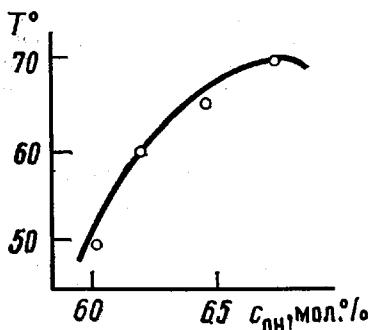


Рис. 2

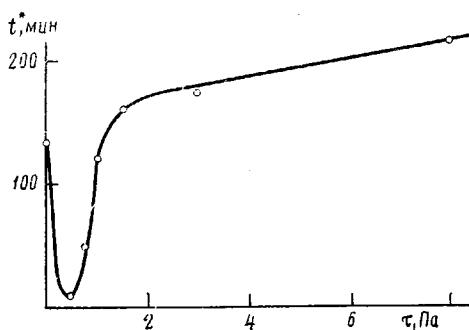


Рис. 4

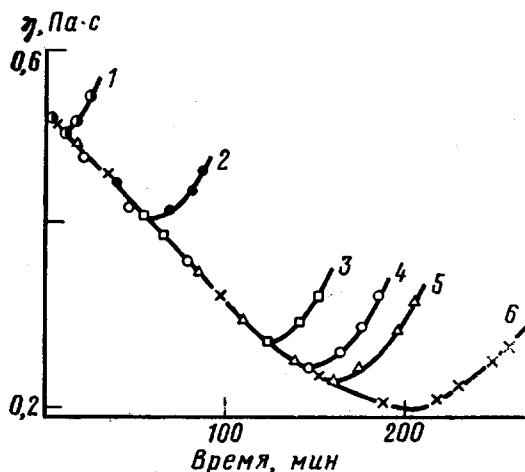


Рис. 3

Рис. 2. Фрагмент диаграммы фазового состояния системы ПВА – ПВС – этанол. Показана зависимость температуры фазового перехода от концентрации гидроксильных групп в сополимере сон. Концентрация полимера в растворе 20 вес. %

Рис. 3. Изменение вязкости реакционного раствора во времени при 70° и при напряжениях сдвига: 0,4 (1); 0,76 (2); 1,11 (3); 1,53 (4); 3,05 (5) и 8,08 Па (6)

Рис. 4. Зависимость времени достижения точки фазового перехода от напряжения сдвига при 70°

ричным расположением бинодали. Хорошо известно, что спецификой фазовых диаграмм для систем полимер – растворитель является их резкая асимметрия, обусловленная различием размеров молекул полимера и растворителя [4]. В данном случае этого не наблюдается, поскольку фрагменты полимерных молекул, растворяющихся в этаноле, по всей вероятности, близки по своим размерам к нерастворимым блокам. В литературе довольно большое внимание уделялось студням на основе ПВС, однако, как правило, растворителем служила вода. Кроме того, в данной работе речь идет о существовании студнях сополимера ПВА – ПВС, так что это весьма своеобразная система, видимо, ранее не описанная в литературе.

Остановимся еще на одном принципиальном моменте реохимии полимераналогичных превращений, а именно на влиянии на этот процесс механического воздействия. На рис. 3 приведены кривые изменения вязкости при кислотном омылении ПВА в растворе этанола при различных напряжениях сдвига τ . Как видно, характер изменения вязкости в процессе реакции до минимума кривой $\eta(t)$ не зависит от величины приложенного напряжения, так что в этой области механическое воздействие не влияет на ход протекания собственно химической реакции. В то же время положение точки фазового перехода, оцениваемой по моменту t^* перехода от ниспадающей к возрастающей ветви (рис. 3), в значительной степени определяется величиной приложенного напряжения. Здесь также прослеживается закономерность, которая наблюдалась ранее [5], а именно если химическая реакция протекает в гомогенной области (до точки перехода), то деформирование не влияет на ее скорость, а если она осложнена

яется процессом фазового расслоения, то в этом случае следует ожидать заметного влияния интенсивности механического воздействия на изменение реологических свойств.

Необходимо отметить, что в изучаемом процессе фазовое расслоение в реакционной системе практически не влияет на характер зависимости $\beta(t)$. Возможно, это объясняется структурой образующегося геля, при формировании которой макромолекулы сохраняют сегментальную подвижность и не возникает серьезных затруднений для контакта молекул низкомолекулярного реагента с функциональными группами полимера.

Зависимость t^* от приложенного напряжения сдвига приведена на рис. 4. При низких напряжениях приложение механической нагрузки приводит к сокращению времени перехода в состояние геля. Видимо, в этом случае изменение конформаций макромолекул, сопровождающее процесс течения, облегчает ориентацию фрагментов цепей, в которых произошла реакция замещения, приводя к микрорасслаиванию системы. При дальнейшем увеличении напряжения в потоке такие микрогелевые зародыши новой фазы разрушаются, что приводит к значительному ослаблению зависимости скорости гелеобразования от интенсивности деформирования. Такой характер зависимости положения точки фазового перехода от интенсивности приложенного механического воздействия, отражающий различные по сути и результатам аспекты влияния механического поля, по всей вероятности, имеет весьма общий характер, поскольку наблюдается для разных систем, распадающихся по различным механизмам [6–10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 255.
2. Matsutomo Ohyanagi Y. J. Polymer Sci., 1960, v. 46, № 148, p. 441.
3. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 226.
4. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, с. 363.
5. Малкин А. Я., Мержанов А. Г., Фрунзе Т. М., Довятян С. П., Куличихин С. Г., Столин А. М., Майзелия В. В., Волкова Т. В., Шлейфман Р. Б., Котельников В. А., Курашев В. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 2, с. 402.
6. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 701.
7. Ver Strate Y., Philippoff W. Polymer Letters, 1974, v. 12, p. 267.
8. Вишевков С. А., Комолова Н. А., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 278.
9. Иржак В. И., Столин А. М., Кузуб Л. И., Майзелия В. В., Розенберг Б. А., Мержанов А. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 239, № 4, с. 86.
10. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
25.VI.1985