

9. Гузеев В. В., Можухин В. Б., Нозрина Ф. Д., Малинский Ю. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 612.
10. Межиковский С. М. Олигомеры. М., 1983. С. 46.
11. Можухин В. Б., Гузеев В. В., Юшкова С. М. // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 28.
12. Межиковский С. М., Жильцова Л. А., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 42.
13. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 53.

Поступила в редакцию
31.VII.1986

THERMODYNAMIC METHOD FOR THE STUDY OF RADIATION-INDUCED CROSSLINKING OF FILLED OLIGOMER-CONTAINING COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYVINYL CHLORIDE

Chervyakov V. L., Guzeev V. V.

S u m m a r y

The method of quantitative evaluation of the action of various factors on efficiency of radiation-induced crosslinking of multicomponent PVC-systems is proposed based on application of DTA method of high temperature resolution ($\Delta T=10^{-4}$ ° per one degree of the change of process temperature). Influence of oligomer and (or) filler on the character of PVC-compositions crosslinking under the action of ^{60}Co irradiation has been studied. The contributions of oligomer and filler into total heat release during radiation-induced crosslinking and the effect of their interaction have been quantitatively determined. The error of the method is equal to $\pm 2.5\%$.

УДК 541.64:539.55:547.391

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И СОЛЕЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ОДНУМУ ЗНАЧЕНИЮ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ

Ицкович Л. А., Кабо В. Я.

Исследована возможность определения характеристической вязкости сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты в водно-солевых растворах по одному значению относительной вязкости. Предложен подход, позволяющий осуществлять эту процедуру для растворов в широкой области изменения термодинамического качества растворителя. Применимость предлагаемого подхода подтверждена на большом статистическом материале.

Существуют различные способы экстраполяции зависимости приведенной вязкости от концентрации c к $c=0$ для вычисления значений $[\eta]$ [1]. Интересным представляются способы аналитической экстраполяции по одному значению η_{rel} (так называемые одноточечные методы). Такие методы позволяют уменьшить объем экспериментальной работы, а в определенных случаях являются единственными возможными для определения $[\eta]$ макромолекул в растворе (например, некоторые случаи измерения $[\eta]$ в водно-солевых растворах полиэлектролитов, измерение $[\eta]$ вблизи области фазового разделения).

В настоящей работе анализируется возможность применения одноточечных методов к определению $[\eta]$ сополимеров акриламида с солями акриловой кислоты (I) в различных водно-солевых растворителях, когда качество растворителя меняется от хорошего до близкого к θ -растворителю.

Как показано в работе [2], выбор уравнения не может быть сделан априори, так как требуется знание величины константы Хаггинса K_1 , коэффициента в уравнении концентрационной зависимости вязкости разбавленных растворов полимеров

$$\eta = \eta_0 (1 + c[\eta] + K_1 c^2 [\eta]^2 + \dots),$$

а также знания того, как зависит K_1 от качества растворителя и условий проведения эксперимента (например, градиента скорости сдвига).

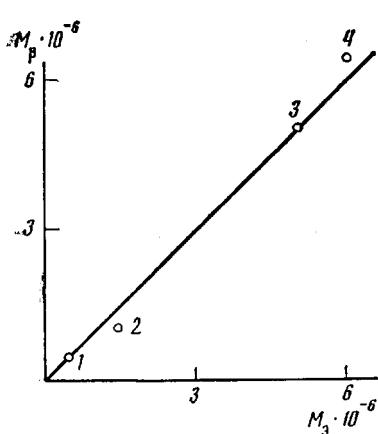


Рис. 1

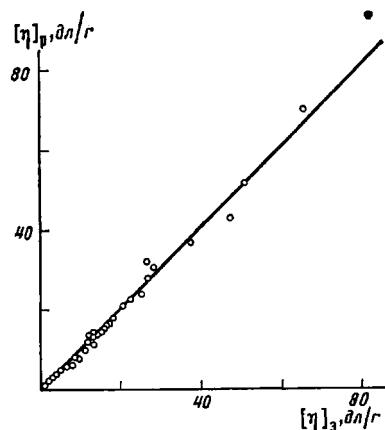


Рис. 2

Рис. 1. Значения ММ, определенные по данным светорассеяния и седиментации и рассчитанные в соответствии с процедурой, описанной в тексте: 1–4 – экспериментальные данные работ [7], [9], [10] и [8] соответственно; прямая – «идеальное» совпадение оцененных различным образом величин ММ

Рис. 2. Значения $[\eta]$, рассчитанные по одному значению $\eta_{\text{отн}}$ ($[\eta]_p$) и полученные с использованием экстраполяции по Хаггинсу $[\eta]_s$. Точки – экспериментальные данные; прямая – «идеальное» совпадение оцененных различным образом величин $[\eta]$

В работе [3] рассмотрен вопрос о зависимости величины K_1 от термодинамического качества растворителя. Показано, что для K_1 вязкостные данные, полученные на полимерах со слабой градиентной зависимостью вязкости, хорошо согласуются с термодинамической теорией [4]

$$K_1 = 0,5 - 4,0 \left\{ \ln \left(1 + 5,274 \frac{z}{\alpha^3} \right) - \ln \left(1 + 5,73 \frac{z}{\alpha^3} \right) \right\} \quad (1)$$

$$\alpha^3 = 1 + 1,914z,$$

где α^3 – коэффициент набухания, z – параметр исключенного объема. Таким образом, величина K_1 может быть рассчитана из данных по α_η^3 ($\alpha_\eta^3 = \alpha^{2,5}$). Поскольку $\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0$, то для оценки K_1 необходима априорная оценка величин $[\eta]$ и $[\eta]_0$, где $[\eta]_0$ – характеристическая вязкость в θ -условиях.

Преодолеть трудность, обусловленную тем, что для выбора уравнения расчета $[\eta]$ необходимо значение K_1 , можно, используя метод последовательного приближения расчета $[\eta]$ без учета K_1 . В частности, возможность такого подхода может быть реализована при использовании группы уравнений для расчета $[\eta]$ по одному значению $\eta_{\text{отн}}$ [1]

$$[\eta] = \ln \eta_{\text{отн}}/c \quad 0,55 < K_1 < 0,75 \quad (2)$$

$$[\eta] = \frac{1}{2} \left(\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} + \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{\text{отн}} - 1 - \ln \eta_{\text{отн}}} \right) \quad 0,4 < K_1 < 0,55 \quad (3)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{\text{отн}} - 1 - \ln \eta_{\text{отн}}} \quad 0,2 < K_1 < 0,4 \quad (4)$$

Первая оценка $[\eta]$ может быть сделана по одному из уравнений (2)–(4). Последующие уточнения в выборе уравнения расчета $[\eta]$ сделаны на основании расчета α_η^3 и K_1 .

Расчет α_η^3 возможен только при наличии значения $[\eta]_0$. Анализ литературных данных по значениям $[\eta]_0$ и величин K_0 ($[\eta]_0 = K_0 M^{0,5}$, где M – молекулярная масса полимера), а также K_0 , рассчитанных по аддитивной схеме [5], показывает [6], что для растворов полиакриламидов и сополимера I и в воде и в водно-солевых растворах величин $[\eta]_0$ при известной ММ может быть рассчитана по уравнению

$$[\eta]_0 = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{0,5} \quad (5)$$

В случае отсутствия независимых данных по величине M , она может быть определена вискозиметрически

$$[\eta] = 3,43 \cdot 10^{-4} M^{0,66} \quad (6)$$

Уравнение (6) выведено для полиакриламидов, но может быть использовано и для сополимера I при условии, что измерения $[\eta]$ проводятся в растворителе, где величина $\alpha_\eta^3 \approx 2,5$ такая же, как у полиакриламидов в водно-солевых растворах [7].

Это условие связано с тем, что величины K_η и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинса ($[\eta] = K_\eta M^a$) зависят друг от друга и значение a является функцией α_η^3 [5]. Для сополимера I α_η^3 зависит от состава сополимера и растворителя. Однако, как показано в работах [7, 8], величина $[\eta]$ сополимера I в водных растворах NaNO_3 , экстраполированная на $c_c \rightarrow \infty$ (c_c – концентрация NaNO_3 , моль/л) в координатах $[\eta] - c_c^{-0.5}$, дает значение α_η^3 , близкое к значению для полиакриламида независимо от состава сополимера. При этом экстраполяцию необходимо проводить в области $c_c < 1$ моль/л. Поскольку зависимость $[\eta] - c_c^{-0.5}$ для полиакриламида линейна [3, 6–8], для определения $[\eta]$ при $c_c \rightarrow \infty$ достаточно измерения $[\eta]$ при двух концентрациях NaNO_3 (например, 0,5 и 1,0 моль/л; при этом величина $[\eta]$ рассчитывается по одной точке с применением уравнения (4, так как для указанных растворителей $K_1 = 0,3$) и определения $[\eta]_\infty = \lim_{c_c \rightarrow \infty} [\eta]$, по которому рассчитывается M .

На рис. 1 представлены данные по сопоставлению величин M , определенных по данным светорассеяния и седиментации и рассчитанными по $[\eta]_\infty$ в соответствии с описанной процедурой. В области $M = 10^5 - 10^7$ наблюдается удовлетворительное соответствие величин, полученных разными способами.

Возможность определения $[\eta]$ по одному значению $\eta_{\text{отн}}$ в соответствии с рассмотренным подходом была проанализирована на основании литературных [9–19] и собственных экспериментальных данных. Результаты анализа представлены на рис. 2. Как видно, во всей области $[\eta]$ для полиакриламидов и сополимера I наблюдается удовлетворительное соответствие величин, рассчитанных по одному значению $\eta_{\text{отн}}$ и полученных традиционно, путем графической экстраполяции. Несколько больший разброс наблюдается в области высоких $[\eta]$, что связано со сложностью проведения точных измерений на высокомолекулярных образцах, а также с тем, что часть данных получена при сильно различающихся градиентах скоростей сдвига.

В целом описанная процедура позволяет определять $[\eta]$ по одному значению $\eta_{\text{отн}}$ для полиакриламида и сополимера в растворителях различного состава.

В заключение следует отметить, что, поскольку заложенные в основу предлагаемого подхода принципы носят общий для полимеров характер, этот подход может быть распространен и на другие системы полимер – растворитель, включая полиэлектролиты.

Авторы выражают благодарность В. П. Будтову за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Юдахина Л. А., Кузьмина А. В. Методы определения предельного числа вязкости. Фрунзе, 1980. 103 с.
- Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 12. С. 2765.
- Изкович Л. А., Кабо В. Я., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 610.
- Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 6. С. 1353; Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 15.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 241.
- Кабо В. Я., Изкович Л. А., Масленников В. А. // XXII Конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 147.
- Кабо В. Я. Дис. ... канд. хим. наук Уфа: Ин-т химии БФ АН СССР, 1984. 158 с.
- Масленников В. А., Кабо В. Я. // II Конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1982. С. 77.
- Vilcu R., Leca M., Olteanu M. // Rev. Romaine Chim. 1978. V. 23. № 3. Р. 1171.
- Кленина О. В., Лебедева Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2053.
- Silberberg A., Eliassaf J., Kathalsky A. // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. Р. 259.
- Scholtan V. W. // Macromolek. Chem. 1954. B. 14. S. 169.
- Алдошин В. Г., Савицкая М. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1960. Т. 11. № 3. С. 347.
- Dey N. C., Srivastava A. K. // Hung J. Ind. Chem. Vesprém. 1980. V. 8. Р. 325.
- Durst F., Haas R., Kaczmarz B. U. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. P. 3125.
- Klein J., Heitzmann R. // Makromolek. Chem. 1978. B. 179. S. 1895.
- Kulicke W.-M., Klein J. // Angew. Makromolek. Chemie. 1978. B. 69. S. 169.
- Klein J., Conrad K.-D. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. S. 227.
- Kulicke W.-M., Kniewske R. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. S. 823.

Государственный институт по проектированию
и исследовательским работам
в нефтяной промышленности

Поступила в редакцию
29.VIII.1986

DETERMINATION OF INTRINSIC VISCOSITY OF POLYELECTROLYTES ON THE BASIS OF ACRYLAMIDE AND ACRYLIC ACID SALTS FROM ONE VALUE OF RELATIVE VISCOSITY

Itskovich L. A., Kabo V. Ya.

Summary

The possibility of determination of intrinsic viscosity of copolymers of acrylamide with acrylic acid salts in water-salt solutions from one value of relative viscosity has been studied. An approach permitting to realize this procedure for solutions in the wide range of change of thermodynamic quality of a solvent is proposed. The validity of proposed approach is confirmed for the large statistical material.