

7. Brather A. // Diss. Tech. Friedrich-Alexander-Univ.: Erlangen-Nurmberg, 1982. B. 5. S. 89.
8. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1978. С. 288.
9. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянова Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
10. Стецовский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1991.
11. Мазурин О. В. // Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 20.
12. Rao K. J., Rao C. N. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 10. P. 1337.
13. Мойнихем К., Масадо П. // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 5. С. 120.
14. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 535.
15. Сантигов Д. С., Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 882.
16. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л., 1945. С. 424.
17. Kovacs A. J., Aklonis J., Ramos A. R. // J. Polymer Sci. 1979. V. 17. № 7. P. 1097.
18. Миллер А. П. // Журн. прикл. химии. 1955. № 10. С. 1077.
19. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Acta Polymerica. 1982. № 5. Р. 305.
20. Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Оганян В. А. // Полиолефины, получение, модификация, переработка и применение. М., 1987. С. 23.
21. Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Мамедов А. А., Оганян В. А. // Докл. АН АзССР. 1983. Т. 39. № 2. С. 37.
22. Сантигов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. С. 256.
23. Паттерсон Дж. // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Кенига Дж. М., 1982. С. 148.
24. Tonaka H. // Polymer. 1980. V. 21. № 6. P. 645.
25. Реддиши У. // Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М., 1968. С. 138.
26. Rochan J. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 4. P. 1871.
27. Кобеко П. П., Шишгин Н. И. Журн. техн. физики. 1947. № 1. С. 27.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по получению и переработке олефинов

Поступила в редакцию
6.V 1987

УДК 541.64 : 532.77

ПРИВИВКА АКРИЛАМИДА К ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДУ В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Макогон Б. П., Ступникова Т. В., Вышкина Т. В.

Цель работы — изучение механизмов, ответственных за нестабильность водных растворов ПЭО при воздействии гидродинамического поля.

Использовали образцы ПЭО WSR-301 («Union Carbide», США) и акриламида («Reanal», Венгрия). Растворы готовили в дистиллированной воде. Перемешивание осуществляли на мешалке [1] при 30° и скорости вращения 2100 об/мин. Вязкость растворов измеряли на вискозиметрах Зимма и ВПЖ-2 при напряжениях сдвига, равных нулю и 0,025 Па соответственно. Элементный анализ образцов проводили с помощью газометрического метода Дюма. УФ-спектры снимали на приборе «Specord UV-VIS».

При перемешивании 0,1%-ного водного раствора ПЭО в течение 2 ч его характеристическая вязкость $[\eta]$, определенная на капиллярном вискозиметре, падает с 9,5 до 6,0 дL/g. В соответствии с уравнением $[\eta] = -12,5 \cdot 10^{-5} M^{0,78}$ [2] средневязкостная ММ образца уменьшается с $1,8 \cdot 10^6$ до $1,0 \cdot 10^6$.

Методом радикальной ловушки, в качестве которой использовали 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил, в процессе перемешивания обнаружено образование в среднем одного радикала на 40 мономерных звеньев ПЭО. Если считать, что в результате разрыва основной цепи образуется

два радикала, молекулярная масса ПЭО должна была бы уменьшиться до $3,5 \cdot 10^3$.

Привлечение метода светорассеяния показало, что \bar{M}_w ПЭО при перемешивании раствора не только не уменьшается, а даже увеличивается с $2,4 \cdot 10^6$ до $10 \cdot 10^6$, а A_2 падает с $18,5 \cdot 10^{-4}$ до $5,2 \cdot 10^{-4}$ см³/г²·моль [3].

Наблюдаемые несоответствия в изменениях ММ, полученных разными методами, можно объяснить, предположив, что большая часть радикалов появляется в результате отрыва атомов водорода от основной цепи, что в некоторых случаях доказано [4]. Дальнейшие превращения макрорадикалов способствуют образованию внутри- и межмолекулярных сшивок, вследствие чего уменьшение $[\eta]$ сопровождается увеличением ММ.

При наличии в растворе ПЭО достаточного количества какого-либо мономера, например акриламида, появление радикалов на цепях ПЭО может инициировать его прививку. Это приведет к модификации ПЭО и уменьшению отрицательного влияния на него гидродинамического поля.

Действительно, при перемешивании в тех же условиях 0,1%-ного раствора ПЭО с добавкой 10% акриламида $[\eta]$ уменьшилась лишь до 8 дL/g, что можно связать с прививкой акриламида по месту образования радикалов и предотвращением таким образом зашивания ПЭО. После тщательной очистки раствора от свободного акриламида путем диализа (отсутствие акриламида во внешней воде контролировали реакциями с Br₂ и KMnO₄) в выделенном полимере методом элементного анализа обнаружили 2,67% азота. Это значит, что к цепи ПЭО в месте образования каждого радикала привилось в среднем четыре молекулы акриламида.

Это подтверждают данные УФ-спектроскопии, свидетельствующие о появлении в спектре раствора полосы поглощения при 200 нм, которая характерна для полиакриламида [4] и отсутствует у ПЭО.

Привитое количество акриламида невелико и не приводит к существенному отличию свойств сополимера (СП-1) от свойств ПЭО. Так, турбидиметрическое титрование водного раствора сополимера 2 м. водным раствором MgSO₄ вызвало его осаждение, как это имело место при титровании ПЭО. В то же время полученный СП-1 не удалось осадить диоксантоном из 30%-ного водного раствора ацетона, что характерно для полиакриламида. Наличие сильной отрицательной зависимости $[\eta]$ сополимера от температуры также указывает на его сходство с ПЭО, поскольку у полиакриламида $[\eta]$ при повышении температуры уменьшается незначительно.

Известно, что повышение температуры ускоряет процессы полимеризации. Исходя из этого, обработанный раствор, содержащий 0,1% ПЭО и 10% акриламида, в течение 15 мин выдерживали при 60°. После охлаждения раствор превратился в гель, что свидетельствует о получении нового сополимера (СП-2) путем дополнительной полимеризации акриламида. Необходимо отметить, что в 10%-ном растворе акриламида, не содержащем ПЭО, или содержащем ПЭО, не подвергшийся механическим воздействиям, полимеризация при нагревании не происходила. Эти контрольные опыты подтверждают, что инициаторами полимеризации акриламида являются активные радикалы, образующиеся в ПЭО под действием гидродинамического поля.

Из образовавшегося гелеобразного раствора СП-2 осадили ацетоном, промыли и высушили до постоянного веса. Взвешивание полимера показало, что ~72% акриламида участвовало в полимеризации. СП-2 имеет достаточно высокую $[\eta]=11,0$ дL/g (капиллярный вискозиметр). Очень большое количество прореагированного акриламида позволяет предполагать, что в отличие от СП-1 образец СП-2 будет по своим свойствам близок к полиакриламиду. Это подтвердили результаты турбидиметрического титрования. СП-2 титруется как полиакриламид, т. е. осаждается диоксантоном из водно-ациetonового раствора и не осаждается из воды солью.

Найденная при напряжении сдвига $\tau=0$ характеристическая вязкость СП-2 оказалась равной 19,4 дL/g, т. е. в 1,76 раза превышает $[\eta]$ при

$\tau=0,025$ Па. Для сравнения скажем, что у линейного полиакриламида полученные в таких же условиях характеристические вязкости равны соответственно 22,4 и 14,5 дL/g, т. е. отличаются в 1,54 раза. Поскольку у неионных полимеров градиентная зависимость $[\eta]$ определяется деформацией и ориентацией индивидуальных макромолекул в потоке [5], можно сделать вывод, что СП-2 ведет себя как более гибкий полимер, чем полиакриламид. Это может быть следствием наличия в нем участков ПЭО, являющегося чрезвычайно гибким полимером.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Безрукова М. Н., Кленин С. И., Иванюта Ю. Ф., Повх И. Л., Торяник А. И. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49. № 3. С. 378.
2. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. // Водорастворимые полимеры. Л., 1979. 144 с.
3. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Кленин С. И., Повх И. Л. // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 54. № 2. С. 230.
4. Казале А., Порттер Р. // Реакции полимеров под действием напряжений. Л., 1983. 441 с.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 720 с.

Донецкий государственный университет

Поступила в редакцию
11.V 1987

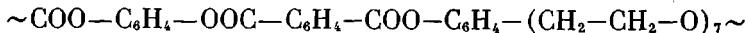
УДК 541.64 : 539 (199+2)

КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ И ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВОЙ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПОЛИЭФИРАХ С ОЛИГООКСИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ

Цукрук В. В., Шилов В. В., Фейгин Л. А.,
Могилевский Л. Ю., Билибин А. Ю., Скороходов С. С.

В последнее время огромный интерес проявляется к исследованию нового класса высокомолекулярных соединений — ЖК-полимерам гребнеобразного и линейного строения [1—3]. Однако исследования линейных полимеров ограничены как правило цепями с метиленовыми гибкими развязками в цепи [4—6], в то время как для систем с различными гликолевыми развязками, синтезированными в последние годы [7—9], соответствующие данные практически отсутствуют.

Цель настоящей работы — установление особенностей структурного состояния и кинетических процессов формирования ЖК-структуры в полиэфире с гибкими олигооксигликолевыми развязками (ПЭГ):



Синтез полимера описан ранее [7], используемый ПЭГ представлял собой образец с $M_n=300$. По данным поляризационной микроскопии, температура перехода в ЖК-фазу составляет 100° . При $T_{\text{пр}}=130^\circ$ в скрещенных поляроидах исчезают последние следы анизотропных структур.

Кривые рассеяния рентгеновских лучей в области больших углов рассеяния получали на автоматическом дифрактометре на базе УРС-2,0 в интервале углов от 3 до 30° с шагом $0,2^\circ$. Малоугловые кривые рассеяния рентгеновских лучей получали на дифрактометре с позиционно-чувствительным детектором, разработанным в Институте кристаллографии АН СССР [10]. Данные получали в интервале углов $0,17$ — 7° с дискретностью $0,02^\circ$, продолжительность съемки одной кривой 2—3 мин. В обоих дифрактометрах использовали Си-излучение, фильтрованное Ni-фольгой, амплитудную дискриминацию.