

ЛИТЕРАТУРА

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
2. Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С. // Композиционные полимерные материалы. 1979. № 2. С. 11.
3. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Демченко С. С., Титов Г. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 284. № 3. С. 651.
4. Привалко В. П. // Свойства полимеров в блочном состоянии/Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.
5. Holliday L., Robinson J. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. № 3. P. 301.
6. Привалко В. П. // Пром. теплотехника. 1983. Т. 5. № 3. С. 66.
7. Привалко В. П., Ярема Г. Е., Бесклубенко Ю. Д., Титов Г. В. // Композиционные полимерные материалы. 1982. № 13. С. 6.
8. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Демченко С. С., Титов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 163.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22.IX.1987

УДК 541.64:532.77

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА МЕТОДОМ СПЕКТРОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Макогон Б. П., Сметанкина В. И.

В настоящее время нельзя считать выясненными механизмы, ответственные за деградацию водных растворов ПЭО и поликарбамиды (ПАА) при воздействии гидродинамического поля, а также изменения, происходящие с макромолекулами. Наблюдаемое в большинстве работ [1–3] уменьшение гидродинамической эффективности и характеристической вязкости, а также изменение кривых ГПХ достоверно свидетельствует лишь об уменьшении гидродинамического объема макромолекул. Привлечение метода светорассеяния, являющегося прямым методом измерения ММ, позволило установить, что ММ как ПЭО, так и ПАА после высокоскоростного перемешивания растворов не только не уменьшается, а даже несколько возрастает [4, 5]. Это свидетельствует об образовании под действием гидродинамического поля надмолекулярных частиц, находящихся в растворе. При достаточно продолжительном и интенсивном воздействии этот процесс заканчивается выпадением небольшой части полимера из раствора в виде коллоидной фазы [5, 6], затрудняющей проведение эксперимента и интерпретацию результатов по светорассеянию.

Дальнейшее изучение вопроса требует привлечения методов, могущих дать дополнительную информацию о происшедших с полимерами изменениях. Одним из таких методов является спектротурбидиметрическое титрование.

Цель работы состоит в оценке методом спектротурбидиметрического титрования влияния гидродинамического поля на термодинамическую устойчивость водных растворов ПЭО и ПАА.

Исследовали линейные негидролизованные образцы ПАА-1 и ПАА-2 с характеристическими вязкостями 19,0 и 7,3 дL/g, а также ПЭО-1 (WSR-301), ПЭО-2 и ПЭГ-35 000 с характеристическими вязкостями 9,5; 2,3 и 0,4 дL/g соответственно. Растворы полимеров готовили в дистиллированной воде. Перемешивание осуществляли в термостатируемой камере при 30° двухлонгастной мешалкой диаметром 50 мм, вращающейся со скоростью 2100 об/мин. Вязкость измеряли на вискозиметре ВИЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм при 30°.

Спектротурбидиметрическое титрование растворов проводили в воздушном термостате с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 и шприцевой бюретки с микровинтом. Оптическую плотность измеряли в диапазоне длии волн от 400 до 540 нм. Точность подачи титранта 0,002 см³.

Растворы ПАА, содержащие 0,005% полимера и 30 об.% ацетона, титровали диоксаном, предварительно очищенным перегонкой. Растворы ПЭО, содержащие 0,005% полимера, титровали 2,0 м. водным раствором сульфата магния.

Спектры мутности обрабатывали на микрокалькуляторе БЭ-34 по программам, описанным в работе [7].

Метод турбидиметрического титрования заключается в измерении мутности растворов полимеров при постоянном добавлении к ним осадителя. Поскольку кривая зависимости мутности от объемной доли осадителя γ не всегда может слу-

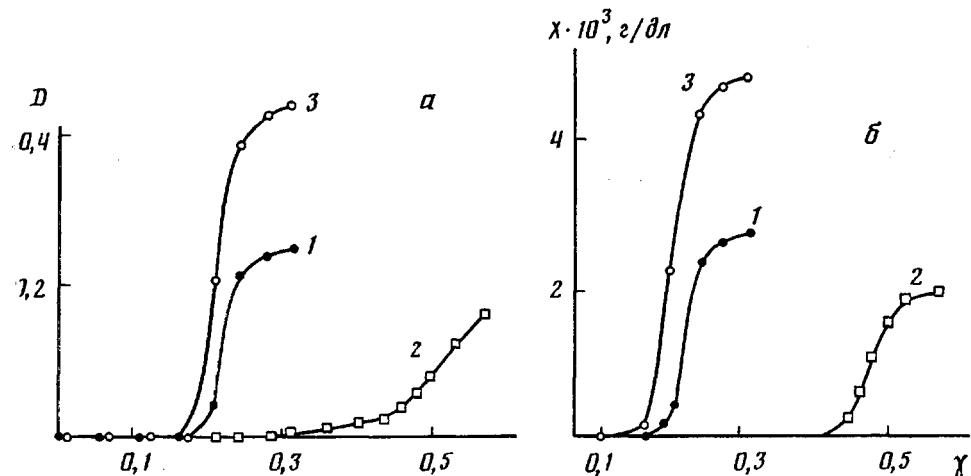


Рис. 1. Кривые оптической плотности $D(\gamma)$ (а) и осаждения $X(\gamma)$ (б) водно-ацетоновых растворов ПАА-1 (1), ПАА-2 (2) и ПАА-1, обработанного в гидродинамическом поле (3)

жить количественной характеристикой массы осажденного полимера, метод турбидиметрического титрования дополняют методом спектров мутности [8].

Из рис. 1 видно, что осаждение ПАА-2 из раствора происходит в области больших значений γ и оптическая плотность D этого раствора достигает меньшего значения, чем у раствора ПАА-1. Это естественно, так как уменьшение ММ полимера при неизменной структуре приводит к повышению термодинамической устойчивости раствора.

Перемешиванием 0,1%-ного раствора ПАА-1 в течение 75 мин его $[\eta]$ довели до 7,8 дL/g, т. е. сделали равной $[\eta]$ ПАА-2. Если изменение вязкости связано только с уменьшением ММ, кривая $D - \gamma$ для обработанного раствора ПАА-1 должна совпасть или быть близкой к кривой $D - \gamma$ для ПАА-2. В то же время из рис. 1, а видно, что она легла левее кривой, соответствующей исходному раствору ПАА-1, а оптическая плотность обработанного раствора превосходит не только D раствора ПАА-2, но и D исходного раствора ПАА-1.

Ранее говорилось, что в процессе турбидиметрического титрования D не всегда пропорциональна массе осажденного полимера X , поскольку на нее влияют также размеры и плотность коллоидных частиц. На рис. 1, б представлены обработанные по методу спектров мутности экспериментальные данные в виде зависимостей $X - \gamma$. Можно отметить хорошее совпадение между зависимостями $D - \gamma$ и $X - \gamma$ для исследованных растворов ПАА. Последние свидетельствуют о том, что из обработанного раствора ПАА-1 полимер выпадает раньше и в большем количестве, чем из исходного. Это свидетельствует об ухудшении термодинамического состояния между ПАА и водой в процессе перемешивания и противоречит предположению об уменьшении ММ в результате разрыва макромолекул.

Подобные зависимости были получены при спектротурбидиметрическом титровании растворов ПЭО. Из рис. 2, а видно, что по мере уменьшения ММ кривые $D - \gamma$ смещаются в сторону больших значений γ , хотя и не так заметно, как у ПАА. При обработке раствора ПЭО-1 в течение 6 ч его $[\eta]$ упала с 9,5 до 5,1 дл/г, однако некоторое смещение кривой $D - \gamma$ для обработанного ПЭО-1 произошло в сторону меньших значений γ .

Представленные на рис. 2, б результаты расчетов методом спектротурбидиметрии в виде зависимостей $X - \gamma$, как и в случае ПАА, обнаруживают хорошее соответствие с зависимостями $D - \gamma$ (рис. 2, а). Сравнительно не-

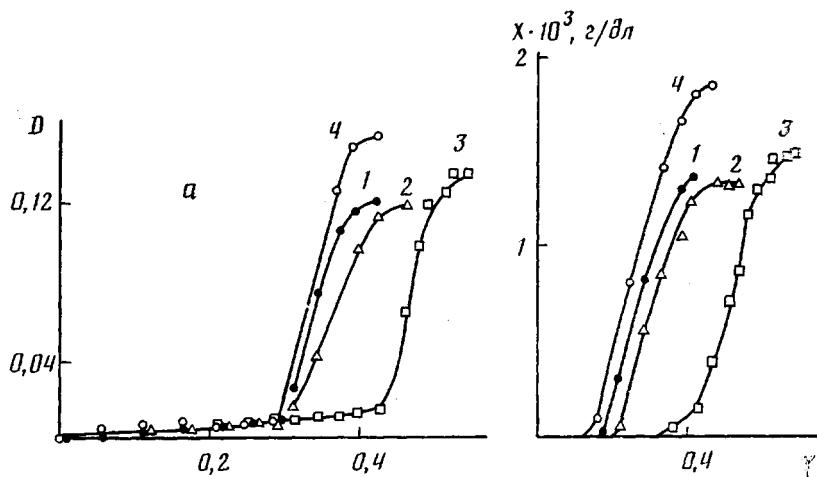


Рис. 2. Кривые оптической плотности $D(\gamma)$ (а) и осаждения $X(\gamma)$ (б) растворов ПЭО-1 (1), ПЭО-2 (2), ПЭГ-35 000 (3) и ПЭО-1, обработанного в гидродинамическом поле (4)

большое количество полимера, выпавшего при титровании, свидетельствует, очевидно, о плохом подборе условий осаждения.

Для дополнительной проверки данных, представленных на рис. 2, было проведено так называемое температурное титрование [9] водных растворов ПЭО с разными ММ. Оно состоит в нахождении зависимости оптической плотности от температуры раствора. Для понижения температуры фазового разделения в растворы ПЭО добавляли 20% NaCl. Полученные результаты указывают на то, что уменьшение молекулярной массы ПЭО приводит к увеличению температуры фазового разделения. В то же время кривая $D - t$ для обработанного раствора ПЭО-1 располагается несколько левее кривой для исходного раствора. Это хорошо согласуется с результатами осадительного титрования, представленными на рис. 2.

Несмотря на то, что спектротурбидиметрическое титрование является относительным методом контроля ММ и ММР полимеров, приведенные данные убедительно доказывают, что происходящие изменения ПЭО и ПАА при воздействии на растворы гидродинамического поля не связаны с уменьшением ММ. Ухудшение термодинамической устойчивости полимерных растворов в данном случае происходит вследствие либо ослабления взаимодействия полимера с водой (положительные изменения энталпии), либо увеличения ММ и потери подвижности макромолекул (отрицательные изменения энтропии). Увеличение ММ подтверждают сравнительные исследования светорассеяния в исходных и обработанных растворах ПЭО и ПАА [4, 5]. Смещение в красную сторону полос поглощения в УФ-спектрах водных растворов ПАА после воздействия гидродинамического поля и результаты элементного анализа [10] свидетельствуют о дегидратации макромолекул. На ослабление взаимодействий полимер — рас-

творитель в водном растворе ПЭО указывает уменьшение второго вириального коэффициента и скорости ультразвука [5] после перемешивания раствора.

Приведенные в настоящей работе и полученные ранее данные можно объяснить с единых позиций, если предположить, что при воздействии гидродинамического поля на водные растворы ПЭО и ПАА в макромолекулах образуются внутри- и межмолекулярные сшивки. Это может происходить, например, в результате рекомбинации активных макрорадикалов, образующихся при отрыве атомов водорода, а не за счет разрыва главной валентной цепи макромолекул ПЭО и ПАА [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Макогон Б. П., Павелко М. М., Повх И. Л., Торяник А. И. // Инж.-физ. журн. 1984. Т. 47. № 4. С. 558.
2. Minoura Y., Kasuja T., Kawamura S., Nakano A. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 1. Р. 125.
3. Nagashiro W., Tsunoda T. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 4. Р. 1149.
4. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Безрукова М. А., Кленин С. И., Иванюта Ю. Ф., Повх И. Л., Торяник А. И. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49. № 3. С. 379.
5. Макогон Б. П., Быкова Е. Н., Кленин С. И., Повх И. Л. // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 54. № 2. С. 230.
6. Кленин В. И., Колнибоготчук Н. К., Шпакова Н. А., Аксельрод Т. З., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 208.
7. Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г. // Применение мини- и микро-ЭВМ при определении параметров дисперсных систем спектротурбидиметрическим способом. Саратов, 1984. 45 с.
8. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1919.
9. Гизекус // Фракционирование полимеров/Под ред. Кантона М. М., 1971. С. 168.
10. Повх И. Л., Макогон Б. П., Ступникова Т. В., Вышкина Т. В. // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 10. С. 31.
11. Ступникова Т. В., Макогон Б. П., Вышкина Т. В., Повх И. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
25.IX.1987

УДК 541.64:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ И ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Китари-Оглу В. Г., Макарова С. Б., Смирнов А. В.,
Шмелев Л. В.

При получении разнозвенных полiamфолитов с группами метиленфосфоновой кислоты и аминогруппами [1] на первой стадии процесса проводят последовательные реакции хлорметилирования и фосфорилирования, протекающие по схеме

