

4. Якубович А. Я., Гитина Р. М., Зайцева Е. Л., Маркова Г. С., Симонов А. П. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2520.
5. Crithley J. P., McLoughlin V. C. R., Thrower J., White I. M. // Brit. Polymer J. 1970. V. 2. № 2. Р. 288.
6. Коршак В. В., Кнунянц И. Л., Русанов А. Л., Лившиц Б. Б. // Успехи химии. 1987. Т. 57. № 3. С. 489.
7. Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитадзе Ю. Н., Табидзе Р. С. // Пласт. массы. 1987. № 5. С. 5.
8. Kataoka Shuhro // Japan Plastic Age. 1977. Р. 19, 20.
9. Blatz P. S. // Adhesive Age. 1978. V. 24. № 9. Р. 39.
10. Paul R. D., Winiarski H. C. // Adhesive Age. 1978. V. 24. № 4. Р. 31.
11. Clair A. H. St., Slemm W. S., Clair T. L. St. // Adhesive Age. 1979. V. 22. № 1. Р. 35.
12. Clair T. L. St., Clair A. K. St., Smith E. N. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. Р. 359.
13. Philip R., Young, Judith R. Y., Davis, Chang A. C., John N. Richardson // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. № 11. Р. 3107.
14. Борисова Т. И., Малиновская В. П., Крупнова Е. Е., Светличный В. М., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 713.
15. Jones R. I., Orell M. K. Pat. 4 111 906 USA. 1978 // РЖХим. 1979. 13 С421.
16. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. С. 210.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.04.91

УДК 541(183+64):532.72

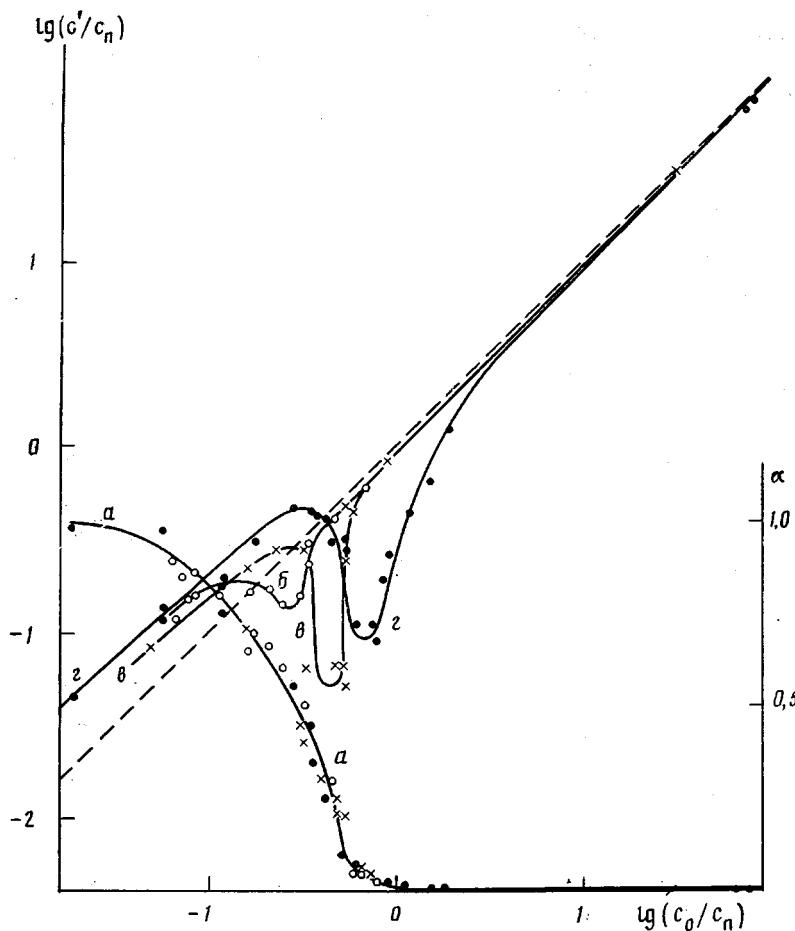
© 1991 г. Т. В. Будтова, С. Я. Френкель

КООПЕРАТИВНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОГЕЛЕЙ С РАСТВОРАМИ ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе исследовано поведение сильнонабухающего полиэлектролитного гидрогеля в водных растворах солей двухвалентных металлов. Изучена кривая сорбции ионов металлов гидрогелем в широком диапазоне концентраций металла. Аномальное поведение полученной кривой сорбции интерпретируется с позиции кооперативного эффекта проникновения ионов металла в гидрогель.

Исследование взаимного влияния гидрогелей и растворов низкомолекулярных солей представляет значительный интерес не только с научной [1, 2], но и с практической точки зрения, поскольку возникающие при этом эффекты могут быть положены в основу очистных и обогатительных технологий.

В настоящей работе исследовано поведение сверхнабухающего гидрогеля на основе полиакрилата натрия, подшитого аллиловым эфиrom карбоксиметилцеллюлозы (степень замещения 0,40; степень полимеризации 400). Измерена степень коллапса геля α (т. е. отношение объема образца в солевом растворе к его объему в дистиллированной воде в состоянии равновесия) как функция исходной концентрации солевого раствора c_0 . Определена концентрация низкомолекулярной соли c' в растворе вне геля после взаимодействия гидрогель – солевой раствор в зависимости от c_0 . Результаты измерений для сульфатов некоторых металлов представлены на рисунке в приведенных координатах $c_{\text{соли}}/c_n$, где c_n – концентрация полиакрилата натрия. Концентрации выражены в г-экв/л и рассчитаны на суммарный объем, занимаемый гидрогелем и раствором соли. Пунктиром нанесена биссектриса $c' = c_0$, что соответствует отсутствию как сорбции, так и десорбции.



Зависимость степени коллапса геля α (а) и приведенной концентрации низкомолекулярной соли c'/c_n в растворе вне гидрогеля для растворов CoSO_4 (б), NiSO_4 (в) и CuSO_4 (г) после взаимодействия гидрогель – солевой раствор от исходной концентрации соли c_0/c_n

Из рисунка (кривые б–г) видно, что при низких концентрациях $c_0 \ll c^*$, где $c^* = c_0 = c_n$ происходит концентрирование солевого раствора вне гидрогеля. Объяснение этому обстоятельству можно дать, если учесть, что при низких концентрациях соли практически не происходит связывания вещества гидрогеля ионами поливалентных металлов. Соответственно при этих концентрациях сжатие геля выражено слабо (рисунок, кривая а), а перераспределение концентраций с обогащением раствора вне гидрогеля происходит так же, как и в химически не связывающих гель солях одновалентных металлов [2].

С увеличением исходной концентрации соли при $c_0 \sim c^*$ резко уменьшается концентрация раствора вне гидрогеля. Это может быть обусловлено кооперативным эффектом, возникающим благодаря лавинообразному нарастанию количества ионов металла, связывающих гидрогель. В свою очередь лавина обусловлена следующей обратной связью: связывание вещества гидрогеля ионами металла уменьшает концентрацию ионов COO^- , это понижает «степень перераспределения» ионов металла вне и внутри геля, что приводит к еще большему возрастанию числа ионов металла внутри образца и соответственно еще большему коллапсу. Иными словами, если количество «солевых мостиков» в гидрогеле превышает некоторое критическое значение, то дальнейшее образование таких мостиков стимулирует еще больший рост их числа.

При дальнейшем увеличении концентрации соли $c_0 \gg c^*$ происходит асимптотическое приближение к прямой $c_0 = c'$. Это вполне понятно: если $c_n \ll c_0$, то увеличение исходной концентрации соли будет приводить ко все меньшему отклонению от биссектрисы.

Таким образом, обнаружено аномальное поведение кривой сорбции ионов поливалентных металлов сверхнабухающим гидрогелем при исходной концентрации соли $c_0 \sim c_n$, обусловленное кооперативным эффектом проникновения ионов металлов в гидрогель.

Авторы выражают признательность А. Л. Буянову (ИВС АН СССР) за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубровский С. А., Афанасьева М. В., Рыжкин М. А., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
2. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.04.91

УДК 541(14+64):542.943

© 1991 г. А. Л. Марголин

КИНЕТИКА НЕГОМОГЕННОГО АВТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

Предложена схема, объясняющая особенности фотоокисления ПП негомогенным радикально-цепным процессом с разветвлением на гидропероксиде и с распределением активных центров по объему и реакционной способности. Схема включает линейный и квадратичный обрывы цепей окисления. Расчет схемы дает хорошее согласие теории с экспериментом в широком диапазоне условий фотоокисления до глубоких степеней превращения полимера.

В термоокислении изотактического ПП при повышенных температурах неоднородное протекание реакций играет важную роль [1, 2]. Роль неоднородного фотоокисления при температурах, характерных для старения полимеров в естественных условиях, выявлена еще недостаточно. Кинетику фотоокисления ПП описывают жидкофазными уравнениями, полученными в предположении гомогенного протекания реакций [3–6]. Однако кинетические параметры, необходимые для такого описания, не согласуются с теми, что измерены для отдельных стадий, они аномально высоки и зависят от предыстории образца [5]. Последнее обстоятельство указывает на то, что фотоокисление ПП протекает негомогенно, следовательно, жидкофазное приближение не отражает действительный характер процесса.

В настоящей работе предпринята попытка описать кинетику фотоокисления ПП как многостадийного негомогенного процесса и выявить проблемы, связанные с таким описанием.

Схема фотоокисления ПП. Кинетическая схема фотоокисления ПП при комнатной температуре включает следующие стадии [6]:

