

являются: 20%-й избыток NaOH и 20%-й избыток  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  по сравнению со стехиометрическими количествами; скорость смешения реагентов не выше 0,3—0,9 моль/л·мин; начальная температура смешения реагентов 50—70 °С, а температура последующего старения осадка оксида свинца (IV) в течение 1,5—2,0 ч — 80—90 °С.

Обнаружено, что более высокой дисперсностью отличается оксид свинца (IV), представленный орторомбической модификацией  $\text{PbO}_2$ ; для менее дисперсных образцов  $\text{PbO}_2$  характерно преобладание тетрагональной модификации.

### Список литературы

1. Лазарев Б. В. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М., 1983.
2. Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б. Количественный анализ. М.; Л., 1948.
3. Бакли Г. Рост кристаллов. М., 1954.
4. Фабер П., Бенде Г., Бренэ Ж. Способ получения двуокиси свинца: А. с. 931098. СССР // БИ. 1982. № 19.
5. Baggiga C., Morales J., Triado J. L. // Thermochim. Acta. 1989. V. 138. № 2. P. 277.
6. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Бондарь И. А., Удалов Ю. П. // Металлосилоксидные соединения силикатных систем. Л., 1970. Вып. 2.

УДК 678.744 : 532.771/541.24

В. М. СИДЕРКО, А. И. ЖУК

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

В растворах привитых сополимеров, особенно в смешанных растворителях, большую роль играют отталкивание между несовместимыми полимерами и их специфическое взаимодействие с растворителями. Это может приводить к существенному изменению конформаций макромолекул [1]. Ранее были изучены свойства разбавленных растворов привитых сополимеров поликапроамида (ПКА) с полистиролом в смешанных растворителях м-крезол — циклогексан и м-крезол — ДМФА [2, 3]. Целью данной работы явилось исследование поведения разбавленных растворов привитых сополимеров ПКА — полиметилметакрилат (ПММА) и ПКА — полиметакриловая кислота (ПМАК) в смешанных растворителях.

Привитые сополимеры ПКА синтезировали по радикальному механизму. Методика выделения привитых цепей описана в [2, 3]. Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров приведены в табл. 1, 2.

Рассмотрим зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  растворов ПКА, ПММА и их привитых сополимеров от состава смешанного растворителя м-крезол — метанол (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что введение осадителя в раствор ПММА вызывает вначале резкое, а затем медленное снижение характеристической вязкости, обусловленное сжатием макромолекулярного клубка при увеличении содержания метанола.

ПКА набухает в метаноле, но не растворяется в нем. Его добавление к растворам ПКА в м-крезоле вызывает экстремальную зависимость характеристической вязкости от состава растворителя.

Таблица 1

Условия получения и характеристика привитых сополимеров ПКА—ПММА

| Концентрация персульфата калия, ммоль/л | Степень прививки ПММА | Содержание ПММА в сополимере<br>мас. % | Молекулярная масса привитых цепей<br>ПММА · 10 <sup>-5</sup> |
|-----------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                         |                       |                                        |                                                              |
| 9,2                                     | 45,8                  | 31                                     | 8,0                                                          |
| 11,1                                    | 75,4                  | 43                                     | 7,3                                                          |

Примечания. Масса капронового волокна 1 г; [ММА] = 2,7 моль/л. Объемное соотношение ММА: метанол = 1 : 2,5. Модуль ванны 28. Время реакции 3 ч, температура 60 °С.

Таблица 2

Условия синтеза и характеристика  
привитых сополимеров ПКА — ПМАК

| Растворитель                   | Объемное<br>соотноше-<br>ние МАК:<br>раствори-<br>тель | Степень<br>прививки<br>ПМАК | Содержание<br>ПМАК в со-<br>полимере | Молекулярная<br>масса приви-<br>той<br>ПМАК · 10 <sup>-5</sup> |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
|                                |                                                        | мас. %                      |                                      |                                                                |
| Масса капронового волокна 1 г  |                                                        |                             |                                      |                                                                |
| Метанол                        | 1:9                                                    | 52                          | 34,2                                 | 1,7                                                            |
| Вода                           | 1:9                                                    | 303                         | 75,2                                 | 11,9                                                           |
| Вода — ДМФА                    | 2:1                                                    | 241                         | 70,6                                 | 1,3                                                            |
| Метанол                        | 1:4                                                    | 71,3                        | 41,6                                 | 1,3                                                            |
| Масса капронового волокна 10 г |                                                        |                             |                                      |                                                                |
| Вода                           | 1:9                                                    | 86,9                        | 46,5                                 | 2,3                                                            |
| Метанол                        | 1:9                                                    | 23                          | 18,7                                 | 1,2                                                            |
| Вода — ДМФА                    | 6:12,5                                                 | 11                          | 9,9                                  | 1,2                                                            |

Примечания. [МАК] = 1,2 (1, 2, 5—7) и 2,4 моль/л (3, 4); [ПБ] = 8,2 ммоль/л. Модуль ванны 25 (5—7) и 50 (1—4).  
Время полимеризации 3 ч при температуре 65 °С.

Для растворов привитых сополимеров эта зависимость также сохраняет экстремальный характер. Максимальное значение характеристической вязкости наблюдается при содержании метанола 30 об.%. Конформации макромолекул сополимеров меняются менее резко, чем у гомополимеров. Лишь при содержании метанола 40 об.% характеристическая

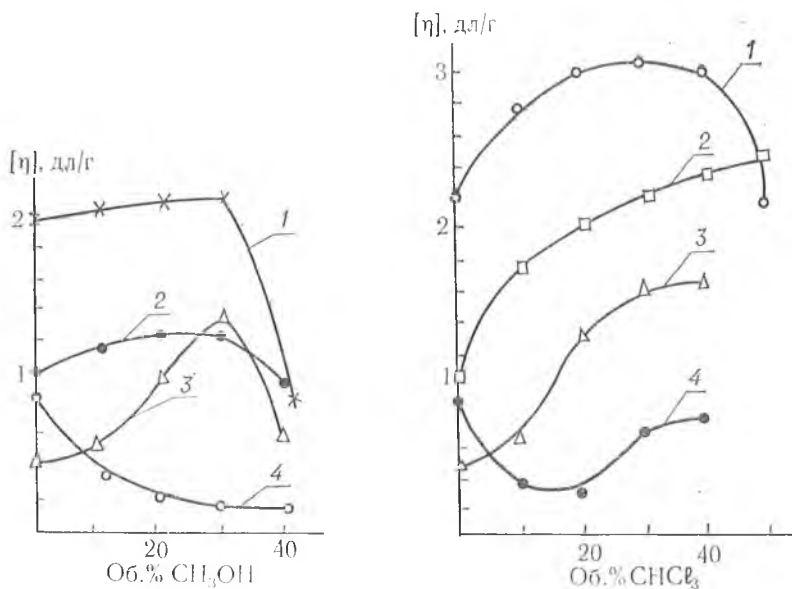


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  растворов ПКА (3), ПММА (4) с молекулярной массой  $9,2 \cdot 10^4$  и их привитых сополимеров со степенью прививки 45,8 (1) и 75,4 мас. % (2) от состава смешанного растворителя м-крезол — метанол

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  ПКА (3) с молекулярной массой  $3,7 \cdot 10^4$ , ПММА (4) и привитых сополимеров ПКА — ПММА со степенью прививки 45,8 (1) и 75,4 мас. % (2) от состава смешанного растворителя м-крезол — хлороформ

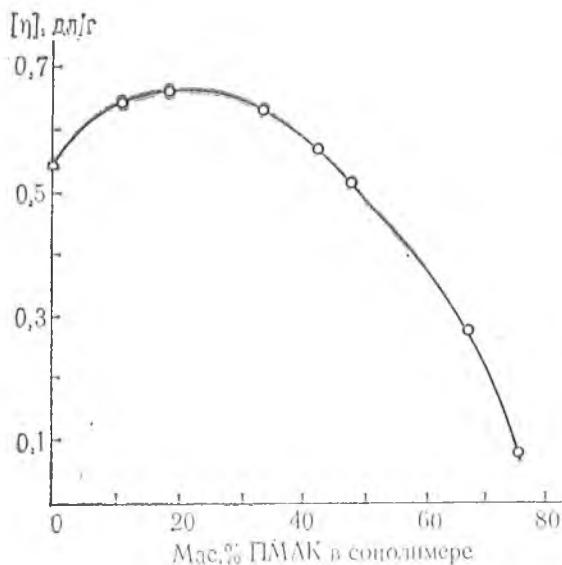


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  растворов в м-крезоле от содержания привитой ПМАК в сополимере

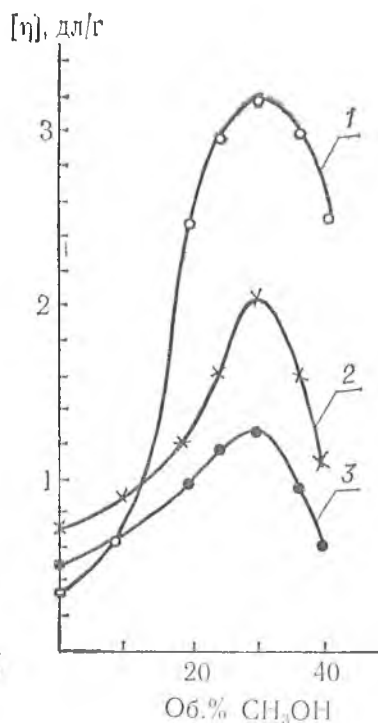


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  растворов ПКА (3) и его привитых сополимеров с ПМАК со степенью прививки 86 (1) и 23 мас. % (2) от состава смешанного растворителя м-крезол — метанол

вязкость раствора резко уменьшается из-за существенного сжатия макромолекулярных клубков. Для сополимера с ПММА 31 мас. % характерны менее компактные формы макромолекул, чем для сополимера с большим содержанием ПММА.

В отличие от метанола хлороформ растворяет ПММА [4] и является агентом набухания ПКА [5].

Значения характеристической вязкости растворов ПКА увеличиваются с ростом содержания хлороформа в смешанном растворителе (рис. 2). Для растворов ПММА свойственно прохождение характеристической вязкости через минимум при содержании хлороформа 20 об. %.

В случае растворов привитых сополимеров наблюдается более существенное изменение характеристической вязкости при введении хлороформа. Растворы привитого сополимера с ПММА 31 мас. % обладают большими значениями характеристической вязкости, чем растворы сополимера с содержанием ПММА 43 мас. %, как это отмечено и для смешанного растворителя м-крезол — метанол. У растворов сополимера с меньшим содержанием привитого ПММА имеет место экстремальная зависимость характеристической вязкости от состава растворителя при наличии пологого максимума. Подобная зависимость отмечена в работе [4] для растворов статистического сополимера ММА с н-цетилметакрилатом. Объяснить это можно тем, что хлороформ принимает участие в избирательной сольватации цепей ПММА, а м-крезол — цепей ПКА. За счет этого размеры макромолекулы возрастают и, таким образом, значения характеристической вязкости увеличиваются. В смешанном растворителе м-крезол — хлороформ 0,5%-ные растворы сополимера ПКА — ПММА (степень прививки 45,8 мас. %) обладают минимальным значением оптической плотности при содержании хлороформа 30 об. %. Это находится в удовлетворительном соответствии с вискозиметрически-

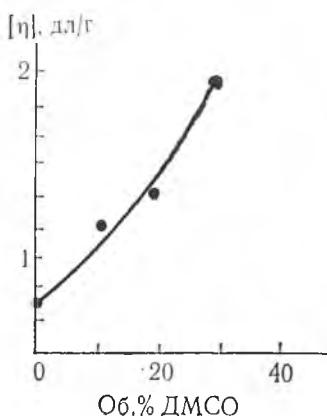


Рис. 5. Зависимость  $[\eta]$  растворов сополимера со степенью прививки ПМАК 86 мас. % от содержания ДМСО в смешанном растворителе м-крезол — ДМСО

ми данными: раствору с развернутой формой макромолекул соответствуют максимальное значение характеристической вязкости и минимальное оптической плотности.

Растворы сополимеров с небольшим содержанием ПМАК (до 20 мас. %) обладают большей характеристической вязкостью, чем немодифицированного полиамида (рис. 3). Это обусловлено расталкиванием полимерных фрагментов различной природы. При дальнейшем повышении содержания ПМАК в сополимере конформации макромолекул становятся более компактными и наблюдается снижение характеристической вязкости. Вероятно, внутреннюю часть макромолекулярного клубка занимают привитые цепи, а молекулы ПКА окружают их, находясь в контакте с молекулами м-крезола, поэтому наименьшее значение  $[\eta]$  наблюдается у сополимера с ПМАК 75,2 мас. %.

Характеристическая вязкость растворов ПКА и его привитых сополимеров в зависимости от состава смешанного растворителя м-крезол — метанол меняется экстремально: максимум наблюдается при содержании метанола 30 об. % (рис. 4). Для растворов сополимеров характерно более резкое изменение конформаций макромолекул и значений характеристической вязкости. В отличие от сополимеров ПКА — ПММА сополимеры ПКА — ПМАК с большим содержанием последней характеризуются большими значениями характеристической вязкости при содержании метанола 20—40 об. %, чем сополимеры с меньшей степенью прививки ПМАК. Значения  $[\eta]$  для ПМАК не приведены, поскольку при 25 °C происходит ее осаждение из раствора в м-крезоле, а все измерения для остальных образцов проведены при этой температуре.

Значения  $[\eta]$  растворов привитых сополимеров ПКА — ПМАК в смешанных растворителях м-крезол — диметилсульфоксид (ДМСО) возрастают с увеличением содержания ДМСО (рис. 5), что обусловлено сильным «разбуханием» макромолекул в результате взаимодействия цепей ПМАК с ДМСО [6]. При больших содержаниях ДМСО наблюдается застудневание системы. Не исключено, что этому способствуют ионизация молекул ПМАК и возникающий эффект полиэлектролитного набухания аналогично тому, как это наблюдали для растворов сополимера МАК с ММА в смешанном растворителе дихлорэтан — ДМФА [7].

Таким образом, можно полагать, что поведение модифицированного поликапроамида в разбавленных растворах зависит не только от природы и соотношения компонентов привитого сополимера, но и от состава растворителя.

### Список литературы

1. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата, 1975. С. 144.
2. Сидерко В. М., Ванеева Н. М. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1979. № 2. С. 63.
3. Сидерко В. М., Кузьминская Ю. Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. Хим. Биол. Геогр. 1977. № 1. С. 17.
4. Береза С. В., Рафиков С. Р., Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. // Высокомолек. соед. 1968. Т. 10. № 11. С. 2536.
5. Nayaak P. L., Lepka S., Basak A. // Angew. makromol. Chem. 1988. V. 161. S. 9.
6. Синтез полимеров и мономеров. Алма-Ата, 1970. С. 40.
7. Функциональные органические соединения и полимеры. Владимир, 1974. С. 126.