

УДК 541.18

М.Ж. АЛМАГАМБЕТОВА, Н.О. ДЖАКИПБЕКОВА,
Б.М. ШЫНГЫСБАЕВ, Г.М. БАЙМАХАНОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

В работе представлены результаты исследования растворимых в воде полиэлектролитов следующими методами: спектрофотометрией, вискозиметрией, ИК-спектроскопией, элементным анализом, термогравиметрией, технометрией, кондуктометрией и потенциометрией.

Для решения поставленной задачи был привлечен комплекс физико-химических методов: потенциометрия, спектрофотометрия, кондуктометрия, вискозиметрия, ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрия, измерение поверхностного натяжения по методу Вильгельми.

Для изучения, образцы полученных полимеров очищали от слабосвязанных примесей методами диализа и переосаждения.

Для осаждения готовили 1% раствор полимера и 0,15% раствор соляной кислоты. При постоянном перемешивании к 1% раствору полимера добавляли раствор соляной кислоты, в результате, значение pH снижалось до 4, и выпадал гелеобразный полимер, который 3 раза промывали водой. Проводили осаждение диоксаном. При этом остатки исходных продуктов растворяли в диоксане, а полимер в виде геля выпадал в осадок. Осажденные, промытые образцы высушивали в вакуум-эксикаторе.

Анализ 1%-ного раствора полимера проводили в целлулоидном пакете, периодически меняя воду (в течение 1-2 суток). Далее, осажденные диализованные образцы сушили в вакуум-сушильном шкафу $T = 40-450^{\circ}\text{C}$ в течение 8-10 часов.

Для определения состава полимеров проводили термические, ИК-спектроскопические и электронномикроскопические анализы.

ИК-спектры полимеров расшифровывали по руководству [1]. Анализ осуществляли на спектрометре UR-20 (в вазелиновом масле в области $700-4000\text{ м}^{-1}$).

Термогравиметрические исследования полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости повышения температуры до 450°C в минуту, и навеске образца 150 мг.

Для количественного сопоставления термостабильности исследуемых полимеров рассчитывали энергии активации деструкции [2].

Вязкость растворов полиэлектролитов измеряли в вискозиметре типа Уббелодде, с висичим уровнем. Для вискозиметрических исследований применялись переосажденные и тщательно высушенные полимеры.

Вискозиметр помещали в термостат, температура поддерживалась с точностью $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

Концентрацию раствора после разбавления рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{nV_i - 100}{V(V_i + V_j)} \cdot \frac{P_1}{P_2} = \frac{C_i V_i}{V_i + V_j},$$

где g - навеска полимера в г; V - объем мерной колбы в мл; V_i - объем раствора залитого в вискозиметры, в мл; V_j - объем добавленного растворителя, в мл; P_1/P_2 - отношение плотностей растворителя.

Вычисление относительной $\eta_{\text{отн}}$, удельной $\eta_{\text{уд}}$, приведенной $\eta_{\text{прив}}$ вязкостей проводилось по следующим формулам:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau_i}{\tau_0};$$

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}}^{-1};$$

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}$$

Характеристическая вязкость (η) находилась из графической зависимости $\eta_{\text{прив}} = t(C)$ экстраполяцией прямых к нулевой концентрации полимера [3].

Измерение поверхностного натяжения проводилось по методу Вильгельми.

При определении поверхностного натяжения растворов по методу Вильгельми непрерывно

измерялась сила погружения пластин в жидкость. Величина этой силы зависит от смачивания жидкостью измерительной пластины. Точность определения по методу Вильгельми зависит от качества применяемой пластины.

В настоящей работе в качестве измерительной пластины применялась полированная стеклянная пластинка, а также изготовленная из пластины.

Расчет проводили следующим образом:

$$\sigma = \frac{p + Shd}{2(l + b)} \text{ дин./см,}$$

где p – вес пластины, г; S – площадь ее поперечного сечения, см; l – ширина пластины, см; b – толщина пластины (–), см; h – глубина погружения, см; d – плотность измеряемой жидкости, г/см³; g – ускорение силы тяжести.

Глубина погружения пластин была практически одинаковой во всех случаях. Это достигалось поднятием сосуда с измеряемой жидкостью до момента соприкосновения ее поверхности с горизонтальным краем пластинки. Тут же, вслед за втягиванием пластинки она приходила в исходное положение, и производился первый отчет силы, удерживающей ее на границе раздела поверхности, пропорциональной весу исходного полимерного реагента. При этом, учитывая постоянство величин S , l , b , h , d , g и диаметра чашки, уравнение определения исследуемого раствора приводили в следующий вид:

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 x P_x}{P_x};$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды; σ_x – поверхностное натяжение исследуемого раствора; P_0 – сила, удерживающая пластинку в воде; P_x – сила, уравнивающая пластинку в исследуемом растворе.

Измерения поверхностного натяжения проводились в термостатируемой стеклянной ячейке с крышкой при температуре 25°C, постоянство температуры поддерживалось с помощью ультратермостата И-2 с точностью $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Отчет значений P_x производился с помощью торсионных весов типа ВТ-500 с точностью ± 1 мг.

pH растворов полимеров измеряли на потенциометре рН-340 с точностью $\pm 0,05$ рН в термостатируемой ячейке, в которой температура поддерживалась с точностью $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Далее по формуле определяли электропроводность (χ):

$$\chi = \frac{\alpha}{Rx};$$

α – постоянная ячейки, ее определяли по формуле:

$$\alpha = 0,000147 \text{ см}^{-1}, \text{ при } T = 250^\circ\text{C}$$

Мутность определяли на калориметре типа ФЭК-56 при $\alpha = 434$ Нм.

В качестве растворов сравнения использовались растворы соответствующих фракций полимеров.

Исследование структурных свойств водорастворимых полимеров ВП-1 и ВП-2

ИК-спектры полимеров, расшифровка которых проводилась по руководству [4], содержат полосы поглощения в интервале 3200-3500 см⁻¹, которые могут быть отнесены к гидроксильным группам спиртового характера, как свободных, так и связанных водородной связью. Полосы с частотами 1405-1410 и также 1610-1630 см⁻¹ характеризуют наличие –NO₂, –COO⁻ групп. По мнению ряда авторов [5], пиктогруппа, входящая в ядро, способствует повышению устойчивости первого к деградации.

Полосы поглощения в интервале 1600-1630 см⁻¹ могут быть отнесены к скелетным колебаниям –C=C– связей. Довольно четкие полосы валентных колебаний –CH₂– групп наблюдаются в коротковолновой части спектра (2940-2970 см⁻¹). Характерными для –CH– групп являются пики при частотах 780-790 см⁻¹. Максимум при частоте 1370 см⁻¹ может быть отнесен к деформационным колебаниям –CH– групп.

В спектре исследуемых образцов отмечены новые полосы при частотах 1480 и 1690 см⁻¹, которые можно идентифицировать как –CONH₂ и –(CO)₂NH [6].

Таким образом, ИК-спектры исследуемых образцов содержат:

–NO₂, –COOH, –(CO)₂NH, –CONH₂, –ОН группы.

Стабильность полученного полимера к термоокислительной деградации изучали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей методом «динамической термогравиметрии». Скорость нагрева = 6 град/мин, интервал 293-870 К (табл. 1).

Из данных таблицы видно, что потеря веса при термогравиметрии К-4 составляет 48,3 %, а полученного на его основе полимера ВП (ш) – 30,3 %, что в 1,5 раза меньше.

Таблица 1. Характеристика термостабильности полимеров ВП-1, ВП-2, К-4

Полимер	Экзокоэф., Т.	Е.к. кДж/моль	Потеря веса	Начальная навеска, кг·10 ⁻¹
ВП-1	693,8	94,1	30,3	551,6
К-4	670,7	78,7	48,3	552,3
ВП-2	701,5	95,3	38,6	549,7

Потеря веса полимера ВП по сравнению с К-4 также ниже. Кроме того, температура начала активного разложения у новых образцов заметно повышается по сравнению с базовыми. Таким образом, получена качественная оценка термостабильности процесса.

Количественно сопоставить термостабильность исследуемых образцов позволит расчет энергии активации деструкции [2].

Так, для термоокислительной деструкции К-4 требуется 78,7 кДж/моль, в то время как для деструкции полимера ВП-1 - 94,1 кДж/моль, а для полимера ВП-2 - 95,3 кДж/моль. Это дает основание отнести их к термостабильным полимерам [7].

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать следующие выводы:

Поверхностные свойства полимеров характеризуются следующими особенностями:

- предельное значение σ у ВП-1, ВП-2 устанавливается быстрее, чем для индивидуальных растворов;

- адсорбция у этих полимеров, в основном, определяется диффузией макромолекулы.

Особенности объемных свойств полимеров:

- у полимеров с ростом концентрации увеличивается вязкость и электролитность, т.е. ВП-1 и ВП-2 подчиняются общим закономерностям, характерным для полимерных систем;

- полимеры ВП-1 и ВП-2 относятся к полифункциональным полиэлектролитам.

Особенности структурных свойств полимеров:

- полимеры ВП-1 и ВП-2 термостабильны;
- ИК - спектры образцов содержат $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{NaOH}$, $-\text{CONH}_2$ группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - Москва: Мир, 1965.
2. *Роговина З.А., Зубова В.П.* Новое в методах исследования полимеров. - Москва: Мир, 1968.-с.148.
3. *Newman D., Krigbraum W., Jangier C., Flory R.J., Pol Sci*, 14, 451, 1954.
4. *Шур А.М.* Высокмолекулярные соединения. - Москва: Высшая школа, 1971.-с.71.
5. А.с. 675864 Способ получения реагента путем расчета для обработки глинистых растворов. - Оpubл. В Б.И. 1980. № 12. С.71.
6. *Паус К.Ф.* Буровые производственные жидкости. - Москва: Недра, 1957.

Резюме

Суда ерігіш полиэлектролиттерді спектротурбодиметрия, вискозиметрия, ИК-спектроскопиялы, элементті анализ, термогравиметрия, технометрия, кондуктометрия және потенциометриялы тәсілдермен зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауезова,
г. Шымкент

Поступила 19.10.2008 г.