ацетоне 0,04—0,07) — —25—30°. Вышеуказанные полимеры стабильны к действию органических растворителей. Экстракция растворителями была применена для дополнительной очистки сополимеров от низкомолекулярных продуктов (составляющих 10—20 вес.%). Термостойкость полимеров после обработки растворителями, определенная по потере веса в вакууме (10^{-3} *мм*), равна 400—420°.

Выводы

Проведен синтез сшитых перфторалкилентриазиновых полимеров на основе C_2—C_7-перфторалкиламидинов.

Показано, что, начиная с C_4-амидина, величина перфторалкильного заместителя практически не влияет на условия получения низкомолекулярных и высокомолекулярных сшитых полимеров и на их свойства.

Установлена возможность сшивания низкомолекулярных полимеров перфторглутароимидином.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Пласт. массы, 1964, № 11, 1; Успехи химии, **31**, 153, 1962.
2. H. C. Brown, J. Polymer Sci., **44**, 9, 1960.
3. H. C. Brown, Пат. США 3086946, 1960, Chem. Abstrs, **59**, 9813, 1963.
4. Chem. Week., 1964, № 5, 35.
5. М. П. Красуская, И. Л. Кнунянц, Авт. свид. 145748, 1961; Бюлл. изобретений, 1962, № 6, 51.
6. W. L. Reilly, H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 6032, 1956.
7. D. R. Husted, пат. США, 2676985, 1954; Chem. Abstrs, **49**, 5511, 1956.
8. E. T. McBee, P. A. Wiseman, Industr. and Engng Chem., **39**, 485, 1947.
9. E. T. McBee, P. A. Wiseman, пат. США 2515246, 1960; Chem. Abstrs, **44**, 9475, 1950.
10. E. T. McBee, P. A. Wiseman, пат. США 2554786, 1951; Chem. Abstrs, **45**, 9555, 1951.
11. И. М. Долгопольский, Г. Б. Федорова, Авт. свид. 147183, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 10, 24.
12. D. C. Remy, пат. США 3061590, 1962; Chem. Abstrs, **58**, 8057, 1963.

УДК 678.01:53

«КОНДЕНСАЦИЯ» ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА

Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян

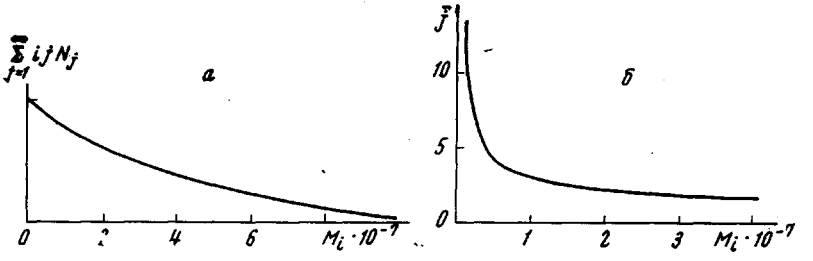
В работе [1] нами было рассмотрено влияние особенностей полимерного состояния макромолекул в растворах на термодинамику и кинетику химических реакций. На основании термодинамического анализа был сделан вывод о влиянии длины полимерной молекулы на ее реакционную способность. Кроме того, теоретически предсказаны некоторые критические явления, появляющиеся при реакциях, протекающих с изменением молекулярно-весового распределения полимера. Остановимся здесь еще на одном таком эффекте.

Рассмотрим поведение разбавленного раствора полимера, макромолекулы которого способны равновесно соединяться с помощью химических связей или каких-либо других межмолекулярных сил. Пусть при этом образуются объединенные полимерные клубки, подчиняющиеся тем же статистическим законам, что и сами полимерные молекулы. Пусть степень полимеризации исходного полимера i, начальное количество полимерных молекул N_0, количество клубков в растворе, содержащих 1, 2, 3 и т. д. по-

лимерных молекул, N_1, N_2, N_3... соответственно. Тогда свободная энергия клубка, состоящего из j макромолекул, равна:

$$F_j = F_0 + (j-1)F_x + ijF_1 + \Delta F(ij),$$

где F_1 — свободная энергия звена, F_0, F_x — возмущения свободной энергии, обусловленные концевыми группами и вновь образованными связями, $\Delta F(ij)$ — свободная энергия смешения сегментов клубка с молекулами



Зависимость критической концентрации полимера ($а$) и средней степени ассоциации полимерных молекул в критической точке ($б$) от молекулярного веса исходного полимера. Расчет проведен для системы полистирол — бензол ($\alpha = 0{,}492\ M^{0{,}086}$ [2])

растворителя и изменение конформационной энтропии при набухании клубка. Согласно решетчатой модели раствора полимера

$$\Delta F_{ij} = kT\left[\frac{v_s}{v_1}(\mu - 1)Z_{ij} + \frac{5}{2}(\alpha^2 - 1) - \ln\alpha^3\right],$$

где v_s, v_1 — молекулярные объемы сегмента и растворителя, Z_{ij} — количество сегментов в клубке, α — степень набухания клубка. Свободная энергия раствора без учета взаимодействий клубков друг с другом равна

$$F = \sum_{j=1}^{\infty} N_j F_j + kT \sum_{j=1}^{\infty} N_j \ln N_j$$

Для определения N_1, N_2... в равновесии найдем методом Лагранжа минимум свободной энергии при условии:

$$\sum_{j=1}^{\infty} jN_j = N_0 = \text{const} \qquad (1)$$

Получаем выражение для количества клубков, содержащих j макромолекул:

$$N_j = \exp\left(-\frac{F_j}{kT} - \gamma \cdot j\right) = \exp\left[\frac{F_x - F_0}{kT} - \frac{\Delta F(ij)}{kT} - \left(\frac{F_x + iF_1}{kT} + \gamma\right)j\right] \qquad (2)$$

Однако свободная энергия имеет минимум не при любых условиях (I). При концентрации полимера (iN_0) больше некоторой критической величины выражение (2) не удовлетворяет условию (I) ни при каких значениях параметра γ. Критическую концентрацию полимера можно найти, положив $\gamma + \frac{F_x}{kT} + \frac{v_s}{v_1}(\mu - 1)Z_i + \frac{iF_1}{kT} = 0$

Тогда

$$\sum_{j=1}^{\infty} ijN_j = c_{кр} = \exp\left(\frac{F_x - F_0}{kT}\right) \sum_{j=1}^{\infty} ij \exp\left[-\frac{5}{2}(\alpha^2 - 1) + \ln\alpha^3\right]$$

Значения параметра $\gamma > -\frac{F_x}{kT} - \frac{v_s}{v_1}(\mu - 1)Z_i - \frac{iF_1}{kT}$ — соответствуют меньшей концентрации полимера, а при $\gamma < -\frac{F_x}{kT} - \frac{v_s}{v_1}(\mu - 1)Z_i - \frac{iF_1}{kT}$ выражение (2) не является искомым решением, так как сумма $\sum_{j=1}^{\infty} jN_j$ расходится. Таким образом, при концентрациях полимера выше критической раствор полимера, в котором макромолекулы способны равновесно соединяться, становится нестабильным. Анализ показывает [1], что при этом должен происходить рост больших клубков за счет уменьшения малых. Величина критической концентрации полимера зависит от ряда факторов и, в первую очередь, от термодинамических характеристик растворителя [$\Delta F(ij)$]. В плохом растворителе и в θ-точке раствор стабилен при любых концентрациях полимера ($c_{кр} = \infty$). В данном случае речь идет не о стабильности по отношению к выпадению полимера в отдельную фазу, а о стабильности по отношению к объединению клубков с образованием больших растворенных клубков. В хорошем растворителе критическая концентрация существует ($c_{кр} < \infty$) и тем меньше, чем прочнее связь между полимерными молекулами (меньше F_x) и чем лучше растворитель (сильнее зависимость α от M и $\Delta F(ij)$ от M). В последнем случае быстрее сходится сумма

$$\sum_{j=1}^{\infty} ij \exp\left[-\frac{5}{2}(\alpha^2 - 1) + \ln \alpha^3\right].$$

Критическая концентрация, кроме того, при больших значениях молекулярного веса исходных макромолекул уменьшается при увеличении последнего. На рисунке, *а* приведена зависимость суммы $\sum_{j=1}^{\infty} ijN_j$ от молекулярного веса исходного полимера (M_i). Степень ассоциации полимерных молекул, выше которой нарушается стабильность раствора, т. е. средняя величина $\bar{j}_{кр} = \left(\frac{\Sigma_j N_j}{\Sigma N_j}\right)_{кр}$ при критической концентрации полимера, уменьшается с ростом молекулярного веса исходного полимера (рисунок, *б*) и достигает значений порядка нескольких единиц при величине молекулярного веса исходного полимера $\sim 10^7$. При расчете для зависимости коэффициента набухания от молекулярного веса использована формула для системы полистирол — бензол $\alpha = 0{,}492\, M^{0{,}086}$ [2]. Уточнение выражения для свободной энергии смещения полимерных сегментов с растворителем (учет последующих членов в разложении свободной энергии смешения по концентрации сегментов) не меняет качественной картины явления. До сих пор мы не учитывали межмолекулярные взаимодействия полимерных клубков друг с другом. При увеличении концентрации полимера появляются межмолекулярные взаимодействия, что должно приводить, по-видимому, к увеличению критической концентрации (в концентрированном растворе критические явления такого рода отсутствуют [1]). Таким образом, может оказаться, что при некоторых условиях появление межмолекулярных взаимодействий приведет к исчезновению критического явления. С другой стороны, увеличение размеров полимерных клубков при их объединении также приводит к появлению межмолекулярных взаимодействий и может привести к прекращению процесса объединения клубков на определенной стадии. Более строгий анализ влияния межмолекулярных взаимодействий требует количественных теоретических расчетов.

Таким образом, термодинамический анализ поведения раствора полимера, молекулы которого способны объединяться в более крупные клубки,

приводит к выводу о возможности при некоторых условиях объединения полимерных клубков в один растворенный полимерный клубок. Этот процесс может быть назван «конденсацией» полимерного раствора.

Выводы

1. На основании термодинамического анализа разбавленного раствора полимера, молекулы которого способны равновесно соединяться друг с другом, предсказано существование критической концентрации полимера, выше которой полимерные клубки стремятся к объединению в один клубок («конденсация» раствора полимера).

2. Критическая концентрация и средняя степень ассоциации полимерных молекул в критической точке зависят от термодинамических характеристик растворителя и уменьшаются при увеличении молекулярного веса исходного полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 1893, 1969.
2. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.

УДК 535.377:678.742

РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД НАГРУЗКОЙ

В. Г. Никольский, Д. Н. Сапожников, В. А. Точин

Известно, что радиотермолюминесценция (РТЛ) органических веществ тесно связана с процессами молекулярной подвижности [1]. Это привело к созданию чувствительного метода исследования структурных переходов в органических веществах — метода РТЛ.

В настоящей работе мы попытались применить данный метод для изучения молекулярной подвижности полимеров в условиях одноосного растяжения, в частности, для изучения вынужденной высокоэластичности. В качестве модельной системы выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД), РТЛ которого в отсутствие силового поля подробно исследована ранее [1—3].

Методика

Исследовали пленки ПЭВД толщиной 0,1 *мм*. Образцы шириной 10 *мм* укрепляли в раздвижной кассете с расстоянием между зажимами 24 *мм*. Облучение образцов производили γ-лучами Co^{60}, либо в вакууме 10^{-2} *мм*, либо на воздухе при 77° К. Доза облучения составляла 1 *Мрад*.

Установка для исследования люминесценции пленок под нагрузкой изображена схематически на рис. 1. Она состоит из трех основных частей: электрофотометра (*1—4*), криостата (*7—9*) и устройства для регистрации деформации образца (*11, 12*). Кассета (*6*) с образцом (*5*) помещается в металлический блок (*7*), охлажденный до 77° К. К подвижной части кассеты крепится груз (*13*), а затем производится нагревание образца со скоростью 10 *град/мин*. Температура образца регистрируется термопарой медь — константан с точностью 1°. Свет, испускаемый центральной частью образца, попадает через светопровод (*4*) на катод фотоумножителя ФЭУ-19 (*1*). Ток фотоумножителя после усиления регистрируется на ЭПП-09 с постоянной времени 1 сек.

Удлинение образца регистрировали по положению изображения иглы на экране, отстоящем на 1000 *мм* от объектива (*12*) с фокусным расстоянием 50 *мм*. Точность измерения относительного удлинения составляла 0,3%.