

Исходные вещества. Мономеры и линейные ацетали сушили сплавом калия с натрием, хлористый метилен сушили гидридом кальция, хлорметиловый эфир перегоняли в токе сухого аргона. Чистоту этих веществ контролировали хроматографически. Оксониевую соль переосаждали из хлористого метиlena диэтиловым эфиром, чистоту соли проверяли методом ЯМР. Пятихлористую сурьму очищали многократной перегонкой в вакууме.

Выводы

Установлено, что добавки α -хлорметилового эфира и хлористого водорода ускоряют реакции разрыва эфирных связей, если в качестве катализаторов использовать $SbCl_5$, $SnCl_4$ или $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$. Обсуждаются возможные механизмы ускорения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
2. P. Dreyfuss, M. Dreyfuss, Advances Polymer Sci., 4, 528, 1967.
3. J. Kuntz, M. Melchior, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1959, 1969.
4. Fridel-Grafts and Related Reactions, Ed. G. Olah, I. General Aspects, Interscience Publishers, New York — London, 1963.

УДК 541.64 : 536.58

О НИЖНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ СМЕШЕНИЯ ПОЛИВИНИЛМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В РАСТВОРЕ

*A. B. Геворкян, Л. X. Симонян, Н. А. Геворкян,
Г. А. Чухаджян*

Исследования, проведенные в последние годы [1—5], свидетельствуют о том, что фазовое разделение в растворах полимеров может иметь место не только при понижении, но и при повышении температуры.

Для неполярных полимеров оно было предсказано теоретически из температурной зависимости параметра межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель χ , Паттерсоном [6, 7] в рамках теории Пригожина [8]. Нижняя критическая температура смешения (НКТС) для таких полимеров лежит вблизи критической температуры системы жидкость — пар растворителя. Имеются, однако, определенные системы полимер — растворитель, где НКТС близка или несколько превышает комнатную температуру [9, 10]. НКТС этого типа обусловлена сильными межмолекулярными взаимодействиями электростатического характера или образованием водородных связей. К числу таких немногочисленных систем, очевидно, можно отнести также растворы поливинилметилового эфира (ПВМЭ) в воде, исследованию которых посвящена данная работа.

Исходный полимер был получен полимеризацией в блоке (в запаянных ампулах) в атмосфере азота при комнатной температуре. В качестве катализатора было использовано хлористое олово.

Фракционирование ПВМЭ ($M_w = 66 \cdot 10^3$) проводили из 3%-ного бензольного раствора n -октаном при 20°.

Молекулярные веса ПВМЭ определяли из измерений характеристической вязкости растворов в бензоле (30°), используя уравнение [11]

$$[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,60}$$

Характеристическую вязкость растворов определяли с помощью модифицированного вискозиметра типа Уббелоде со временем истечения для бензола ~ 100 сек.

Очистку и приготовление растворов проводили согласно ранее описанной методике [12].

Термостатирование водных растворов ПВМЭ для снятия диаграмм фазового равновесия осуществляли в ультратермостате U-10. При каждой температуре растворы выдерживали в течение 30–35 мин. без перемешивания жидкости, исключая вероятную склонность макромолекул ПВМЭ к агрегации в гидродинамическом поле [13]. Скорость изменения температуры не превышала 0,2 град/мин.

Критическую температуру смешения полимер — растворитель фиксировали визуально по появлению отчетливой, неисчезающей мутности растворов.

Результаты измерений иллюстрированы на рис. 1, и, как видно из него, диаграммы состояния характеризуют водные растворы ПВМЭ как систему с НКTC.

Изученные нами системы имеют НКTC в области 30–35°. Зависимость НКTC от молекулярного веса в координатах уравнения $T_k = \theta(1 - b/M^{1/2})$ выражена слабо (рис. 2).

Значение θ , полученное путем экстраполяции прямой к $M \rightarrow \infty$, составляет всего лишь 30°. Следует, однако, указать некоторую приближенность

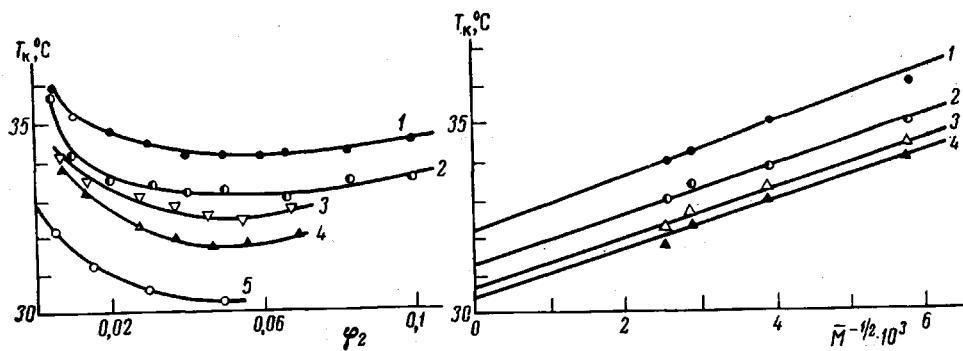


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость критической температуры смешения T_k для ряда фракций ПВМЭ от весовой доли полимера φ_2 в воде. $\bar{M}_v = 3 \cdot 10^4$ (НКTC = 34,1°) (1); $6,6 \cdot 10^4$ (33,1°) (2); $12 \cdot 10^4$ (32,4°) (3); $15,1 \cdot 10^4$ (31,7°) (4) и $M \rightarrow \infty$ (30,2°) (5)

Рис. 2. Зависимость T_k фракций ПВМЭ от \bar{M}_v при различных весовых долях полимера φ_2 в воде: 1 — 0,5; 2 — 1,5; 3 — 3; 4 — 5%

такой оценки, так как экстраполяция основывалась на данных, полученных для низкомолекулярных фракций.

Фазовое разделение водных растворов ПВМЭ при повышении температуры объясняется разрушением межмолекулярных водородных связей полимер — растворитель из-за усиления теплового движения молекул растворителя, в результате которого гидрофобные взаимодействия метильных групп ничем уже не предотвращаются и возникшая агрегация приводит к выпадению макромолекул в осадок (с понижением температуры макромолекула вновь переходит в раствор). Последнее можно рассматривать так же как проявление определенного развития надмолекулярного порядка аналогично водным растворам поливинилового спирта, установленное недавно Френкелем с сотр. в [14] (см. также [15]), если учесть, что как по гидродинамическим свойствам растворов, так и по структурным особенностям их указанные полимеры имеют много общего.

Выводы

Исследование фазового состояния ряда фракций поливинилметилового эфира в воде в области температур 30–36° показало, что диаграммы фазового равновесия характеризуют изученные растворы как систему с ниж-

ней критической температурой смешения, обусловленной разрушением межмолекулярных водородных связей полимер — растворитель при повышении температуры.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию
2 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 161, 1965.
2. D. Patterson, G. Delmas, J. Somcunsky, Polymer, 8, 503, 1967.
3. В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Т. А. Кузьмина, Высокомолек. соед., Б11, 555, 1969.
4. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б12, 597, 1970.
5. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б12, 789, 1970.
6. D. Patterson, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
7. D. Patterson, Macromolecules, 2, 672, 1969.
8. I. Prigogine, Molecular Theory of Solutions, N. Y., 1967.
9. M. Gordon, C. Hope, L. Loan, Ryong — Joon Roee, Proc. Roy. Soc., A258, 215, 1960.
10. W. Burchard, Polymer, 10, 467, 1969.
11. I. A. Manson, G. I. Agquette, Makromolek. Chem., 37, 187, 1960.
12. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75, 1966.
13. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
14. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970.
15. С. Я. Френкель, Р. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 87.

УДК 541.64 : 669.140

ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ НАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН — СТАЛЬ

М. М. Калнинъ, Р. Р. Бракере, Ф. В. Рекнер

В работах [1—3] было показано, что процесс возникновения адгезионной связи наполненный полиэтилен (ПЭ) — металл связан с термоокислением ПЭ кислородом воздуха, захваченного на поверхности раздела, при катализитическом влиянии поверхностных соединений металлического субстрата и наполнителя.

Цель данной работы — подтверждение решающей роли термоокисления при образовании адгезионной связи в данной системе. Введение в ад-

Зависимость значения периода индукции I от
содержания в адгезиве антиоксиданта (ТБФ)
и температуры контактирования

Содержание ТБФ, моль/%	I , сек.	
	170°	200°
0	< 1	< 1
0,004	1	< 1
0,020	5	< 1
0,040	10	1