

пы при сопряженной двойной связи. В ИК-спектрах образцов ПВХ, выделенных из его смесей с диметилфталатом и *n*-толуиловой кислотой, не подвергавшихся нагреванию, подобные полосы поглощения не были обнаружены.

Авторы выражают глубокую благодарность И. Н. Разинской за полезное обсуждение результатов работы.

Поступила в редакцию
12 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Ф. А. Экстриц, Э. О. Крап, Высокомолек. соед., Б14, 216, 1972.
2. I. C. McNeill, D. Neil, Europ. Polymer J., 6, 143, 569, 1970.
3. Ф. А. Экстриц, А. Е. Куликова, Т. М. Лютова, Г. И. Шилов, Труды по химии и химич. технол., Горький, 1972, вып. 3, стр. 115.
4. Аналитическая химия полимеров, т. 2, под ред. Г. Клайна, «Мир», 1965, стр. 294.
5. А. Гиллем, Е. Штерц, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 107.
6. С. Е. Бреслер, М. М. Котон, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, М. Н. Савицкая, Высокомолек. соед., 1, 1070, 1959.

УДК 541.64 : 620.192.5

ЗАВИСИМОСТЬ НАБУХАНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ОТ ИХ ПРЕДЫСТОРИИ

В. А. Григорьева, Л. З. Рогозина, Г. Л. Слонимский

Длительное время вызывает дискуссию вопрос о фазовом состоянии студней полимеров [1–5]. Для однозначного решения этого вопроса должно быть известно положение исследуемой системы на фазовой диаграмме. При анализе литературных данных оказалось, что в то время как для ряда незастудневающих систем полимер – растворитель описаны диаграммы смешения как с верхней, так и с нижней критической температурой смешения [6, 7], для систем, подвергающихся застудневанию вследствие высокой вязкости высококонцентрированной фазы, фазовые диаграммы, как правило, экспериментально не были получены. Одной из немногих описанных диаграмм является диаграмма поливиниловый спирт (ПВС) – вода [8]. Левая ветвь этой диаграммы получена, как и во всех других работах, по началу появления мутности, обусловленной расслоением достаточно разбавленных растворов полимера; правая – равновесным набуханием пленок при различных температурах. Последнее связано с тем обстоятельством, что высококонцентрированные растворы в таких системах не удается получить, и равновесную концентрацию при данной температуре определяют согласно тому положению термодинамики, что равновесное состояние студня не должно зависеть от пути подхода к нему, и концентрация равновесного студня, полученного при расслоении раствора (которое затруднено из-за высокой вязкости и не может достичь истинного равновесия) и при набухании твердого полимера, должна быть одинакова. Поэтому набухание полимерных пленок является единственным экспериментально возможным путем получения фазовых диаграмм для студней полимеров. Однако оказывается, что величина равновесного набухания пленок зависит, по крайней мере, от трех факторов: 1) растворителя, из которого пленка получена; 2) состояния системы полимер – растворитель при получении пленки, т. е. от того, получена ли пленка испарением растворителя из горячего раствора или высушиванием предварительно образованного из этого раствора студня; 3) от концентрации полимера в исходном растворе. Роль первых двух факторов уже подтвер-

галась обсуждению в литературе [1, 9, 10], а зависимость набухания пленок от концентрации полимера в одном и том же растворителе почти не исследовалась.

Мы изучили набухание пленок, полученных из растворов ПВС различной концентрации, в воде и в других растворителях, а также из растворов одной и той же концентрации, но при различных температурах и длитель-

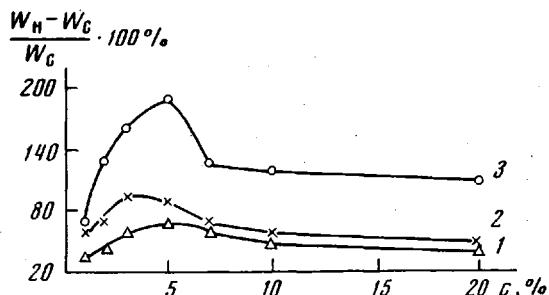


Рис. 1

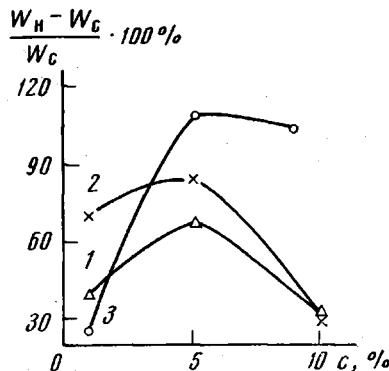


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость равновесного набухания пленок ПВС от концентрации исходного водного раствора при температуре растворения 125° и температурах набухания 6 (1); 30 (2) и 50° (3)

Рис. 2. Зависимость равновесного набухания пленок ПВС от концентрации исходного водного раствора при температуре набухания 30° и температурах растворения 90 (1); 110 (2) и 125° (3)

ностях растворения ПВС в воде *. Из рис. 1 видно, что при всех температурах наблюдается максимальное значение равновесного набухания пленок, соответствующее 3–5%-ной концентрации исходного водного раствора. Такая зависимость набухания от предыстории пленки указывает на большую роль структурных неравновесий в водных растворах ПВС. Факт сохранения структуры ПВС в водных растворах и зависимость размера надмолекулярных образований от термической предыстории раствора были установлены и детально изучены в работах Кленина с сотр. [11, 12]. Наличие максимума набухания при концентрации исходного раствора 3–5% может быть связано с тем, что при малых концентрациях имеются лишь отдельные структурные образования в среде растворителя, а при 3–5% они образуют флюктуационную сетку в растворе, полости которой сохраняются в высушенной пленке, что приводит к большему набуханию. Такое представление основывается на данных Тагера с сотр. [13], а также прямом электронно-микроскопическом исследовании [14]. При дальнейшем возрастании концентрации раствора структура его уплотняется и становится достаточно однородной, так что набухание перестает зависеть от концентрации.

Аналогичные зависимости набухания пленок от концентрации исходного раствора получены нами для различных температур растворения ПВС в воде (рис. 2), причем с повышением температуры растворения набухание при одной и той же концентрации раствора увеличивается, а максимум его становится более резким. Такое поведение естественно связать с более глубоким разрушением структуры раствора при повышении температуры растворения.

Данные по зависимости равновесного набухания при разных температурах от концентрации исходного раствора можно представить в виде зависимости температуры набухания от концентрации полимера в набух-

* Использовали ПВС производства ереванского завода «Поливинилацетат» с молекулярным весом ~70 000 и содержанием ацетатных групп 0,2%.

шем образце при постоянной концентрации исходного раствора. Эта зависимость (рис. 3) представляет правую ветвь фазовой диаграммы, и ее положение существенно изменяется в зависимости от предыстории пленки. Это не позволяет однозначно определить область расслоения для данной системы полимер — растворитель. Из рис. 3 видно также, что набухание

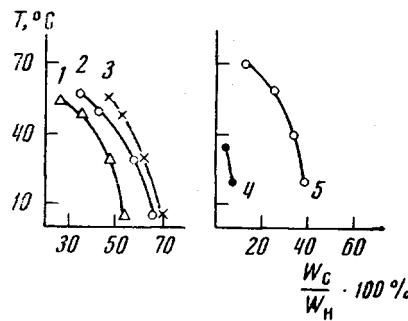


Рис. 3

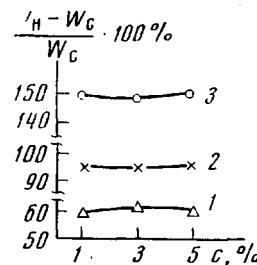


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость концентрации полимера в набухшем образце от температуры набухания при концентрациях исходного раствора 5 (1, 4); 20 (2, 5) и 1% (3) в воде (1-3, 5) и в формамиде (4)

Рис. 4. Зависимость равновесного набухания пленок ПВС, полученных высушиванием его растворов в N-метилпирролидоне, от концентраций исходного раствора при температурах набухания 40 (1); 50 (2) и 70° (3)

пленок, полученных при одинаковых условиях растворения, но различными приемами удаления растворителя (одна — испарением из горячего раствора (кривая 2), другая — высушиванием образованного из него студня (кривая 5)), различаются еще более сильно. Это различие более ярко выражено для пленок, полученных не из воды, а из формамида (кривые 1 и 4). Такое отличие набухания пленок ПВС в зависимости от состояния раствора согласуется с аналогичным фактом, известным ранее только для студней и растворов желатины [15], и подтверждает общность этого явления. Таким образом, обнаруженное влияние структурных неравновесий в растворах ПВС на равновесное набухание полученных из них пленок является, по крайней мере, одной из причин невозможности достижения истинного равновесного состояния в студнях полимеров.

Интересно было выяснить, наблюдается ли такая же концентрационная зависимость набухания ПВС и в других неводных растворителях. Из рис. 4 видно, что для пленок, полученных из растворов ПВС в N-метилпирролидоне, такая зависимость отсутствует. Это свидетельствует о том, что постепенное разрушение структуры ПВС в растворе не оказывается в данном случае на процессе набухания пленок, что может быть следствием либо полного разрушения структуры ПВС в процессе растворения в N-метилпирролидоне, либо, наоборот, сохранения структуры при растворении. Решение этого вопроса требует дальнейшего исследования и, в первую очередь, сопоставления свойств студней в этих различных растворителях.

Из изложенных данных следует, что растворы полимеров, в которых существенным является надмолекулярное структурообразование, характеризуются невозможностью достижения истинного равновесного состояния: из одного и того же раствора при прохождении разных путей структурообразования получаются разные квазиравновесные состояния. Наличие нескольких как бы равновесных состояний одной и той же системы однозначно указывает на неполное описание этой системы при помощи температуры и концентрации, т. е. на наличие дополнительных степеней свободы системы. Одной из таких дополнительных степеней свободы может являться распределение образующих студень связей между элементами его структуры, например соотношение внутримолекулярных и межмолекуляр-

ных связей. Отсюда следует, что для таких систем говорить о фазовой диаграмме в ее классическом понимании не имеет смысла. Чтобы определенным образом экспериментально характеризовать условноравновесное «фазовое» состояние студня, необходимо указывать режим студнеобразования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1968.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. Г. Н. Кормановская, М. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 183, 348, 1968.
4. С. И. Meerson, Тезисы доклада на совещании «Природа студнеобразного состояния», Саратов, 1972.
5. E. Forsling, Proceeding Second International Congress on Rheology, 1953, p. 51.
6. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 9, 156, 1936; 10, 607, 793, 1937.
7. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А13, 467, 1971.
8. Г. Н. Кормановская, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, Рига, 1967.
9. М. В. Цилипокина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., А12, 1082, 1970.
10. А. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А13, 44, 1971.
11. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
12. С. Ю. Щеголов, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., А13, 2809, 1971.
13. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Л. В. Адамова, В. М. Андреева, Т. А. Кузьмина, М. В. Цилипокина, Высокомолек. соед., А13, 659, 1971.
14. Е. С. Оболонкова, Л. З. Роговина, Н. А. Дмитриева, Е. М. Белавцева, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 36, № 2, 1974.
15. С. П. Папков, Ж. физ. химии, 18, 12, 560, 1944.

УДК 541(64 + 24) : 539.107

О ПОЛИАРИЛАТАХ 1,1-БИС-(4-ОКСИФЕНИЛ)-1-ФЕНИЛЭТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ АКЦЕНТОРНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИЕЙ

*В. В. Коршак, Э. А. Турска, М. Синлярска-Капустинска,
В. А. Васнев, С. В. Виноградова, С. А. Павлова,
А. В. Васильев, Л. В. Дубровина*

В последнее время акцепторно-катализическая полиэтерификация начинает находить все большее применение. Цель данной работы — исследование некоторых закономерностей синтеза полиарилатов 1,1-бис-(4-оксифенил)-1-фенилэтана этим методом

