

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 11

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:535.4

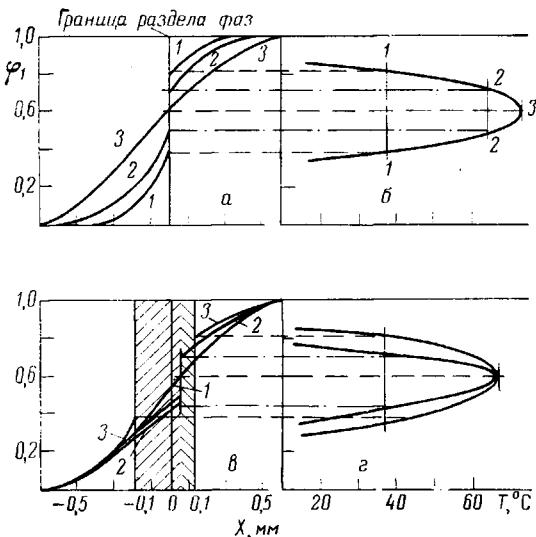
ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МИКРОМЕТОДА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПОЛЕЙ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ

А. Е. Чалых

Для систем полимер – растворитель показана возможность использования данных о распределении концентрации в зоне взаимодиффузии, получаемых интерференционным микрометодом, для определения бинодальных и спинодальных кривых диаграмм состояния в бинарных системах.

В ряде работ [1–3] по изучению диффузии в металлах и сплавах было обращено внимание на возможность использования данных о распределении концентрации в зоне взаимодиффузии для определения фазовых полей диаграмм состояния. В предлагаемой работе показано, что в бинарных полимерных системах с этой целью может быть использован интерференционный микрометод [4, 5], позволяющий с достаточно высокой точностью определять кривые распределения концентрации в области взаиморастворения компонентов.

Рис. 1. Кривые распределения (*a*, *b*) и диаграммы состояния (*b*, *в*), построенные по кривым распределения. Цифры на кривых соответствуют повышению (*a*) и понижению температуры (*b*). Границы концентрации на кривых 2 и 3 соответствуют спинодали (*в*) и бинодали фазовой диаграммы (*г*)



Наблюдения с помощью этого метода процессов растворения в двухфазных системах полимер – растворитель (пластификаторы, олигомеры и т. д.) показали, что в зоне диффузии в таких системах имеет место фазовая граница (рис. 1), разделяющая растворы компонентов друг в друге. Распределение концентраций в области растворов полимера в растворителе рассчитывали по уравнению $\phi'_i = 1 - N_i / \Delta\phi_1$, где ϕ_i – объемная доля растворителя, N_i – номер интерференционной полосы, пересекающей линию равной толщины, $\Delta\phi_1$ – инкремент концентрации на полосу $\Delta\phi_1 = \lambda / (n_1 - n_2) 2l$, где l – толщина оптического клина, λ – длина волны света, n_1 и n_2 – показатели преломления растворителя и полимера соответственно.

Многочисленные сопоставления граничных концентраций (ϕ'_{1p}, ϕ''_{2p}), устанавливавшихся по обе стороны от фазовой границы (рис. 1), с равновесными концентра-

циями растворов (φ_1' рав, φ_2'' рав), следующими из диаграмм состояния систем [6, 7], показали, что в большинстве случаев $\varphi_1'_{\text{гр}} = \varphi_1'_{\text{рав}}$ и $\varphi_1''_{\text{гр}} = \varphi_1''_{\text{рав}}$ *. Если система находится ниже верхней критической температуры смешения (ВКТС), то по мере

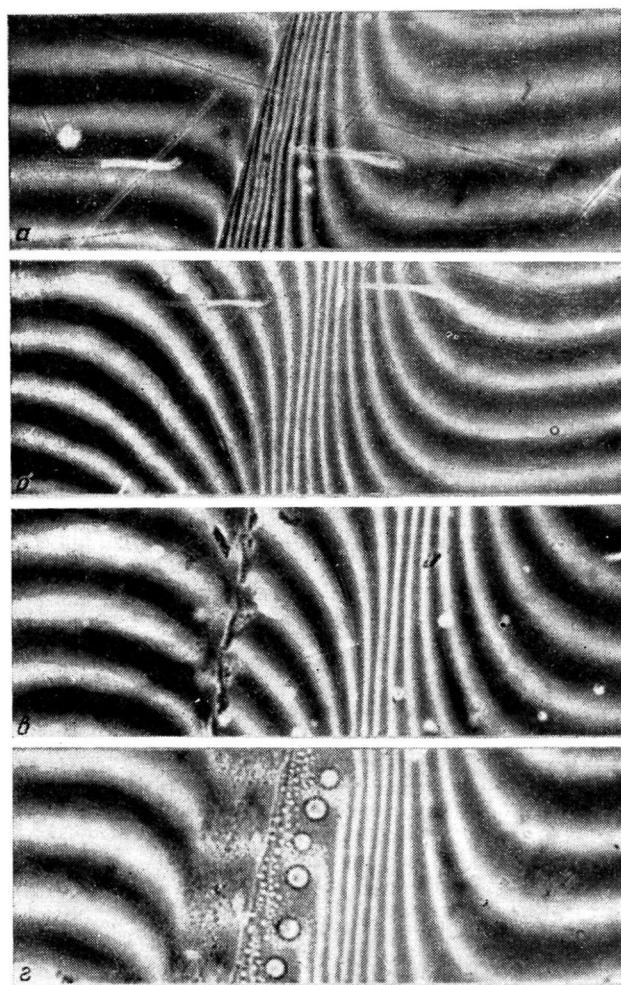


Рис. 2. Интерферограммы процессов взаимной диффузии в системе полибутадиен — диэтилфталат (ВКТС 63°): нагревание (a, б) и охлаждение системы (c, d) при 25 (a), 64 (б), 45° (c, d); время, мин: a — 16, б — 36, с — 3, д — 25

повышения температуры $\varphi_1'_{\text{гр}}$ и $\varphi_1''_{\text{гр}}$ изменяются в соответствии с $\varphi_1'_{\text{рав}}$ и $\varphi_1''_{\text{рав}}$. При $T >$ ВКТС фазовая граница раздела пропадает и кривые распределения (интерференционные полосы на интерферограммах) претерпевают непрерывное изменение при переходе от одного компонента к другому, что соответствует образованию непрерывного поля концентраций стабильных растворов. Варьируя температурой вблизи ВКТС и определяя по кривой распределения зону φ_1 , при которой происходит выделение фазы, можно с высокой точностью определить температурно-концентрационное положение ВКТС и НКТС. Таким образом, фиксируя изменение $\varphi_1'_{\text{гр}}$ и $\varphi_1''_{\text{гр}}$ при различных температурах и определяя положение ВКТС (или

* Сопоставления проводили на системах полистирол — циклогексан, полистирол — циклогексанол, полистирол — дибутилфталат, полизобутилен — бензол.

НКТС), можно построить, как показано на рис. 2, бинодальную кривую диаграммы состояния в системе полимер — растворитель.

Интерференционный микрометод открывает широкие возможности также для изучения кинетики фазовых превращений в области лабильных и метастабильных растворов и построения спинодальной кривой диаграммы состояния. Для этого процесс взаимодиффузии сначала проводят при таких условиях (либо при $T > \text{ВКТС}$, либо при $T < \text{НКТС}$), когда в зоне растворения возникает непрерывное поле концентраций стабильных растворов, охватывающих достаточно широкий диапазон составов бинарной системы. Переводя затем эту систему путем резкого изменения температуры в область фазового разделения, можно наблюдать последовательные этапы распада системы в различных областях концентраций (рис. 1), охватывающих все поле диаграммы состояния, включая метастабильные и лабильные растворы. Определяя φ_1 и φ_2 , устанавливающиеся в разные моменты времени вблизи фазовой границы, можно построить спинодальную кривую диаграммы состояния, определить положения бинодали, установить концентрационное положение границы, разделяющей область дисперсий разбавленных растворов полимера в концентрированных, и наоборот.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Зайт, Диффузия в металлах, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 195.
2. И. Б. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Макарчук, Ю. Э. Угасте, Процессы взаимной диффузии в сплавах, «Наука», 1973, стр. 330.
3. N. Peterson, R. Ogilvie, Trans. AIME, 218, 439, 1960.
4. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Сб. Научные труды МТИЛП, т. 30, 1964, стр. 207.
5. H. Granc, J. Park, Diffusion in Polymer, N. L. 1968.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
7. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.

УДК 541.64:539.127

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

В. Ф. Федонин, Т. М. Бершова, В. Е. Гуль

Создана лабораторная стендовая установка по определению проницаемости полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) через различные полимерные пленки, основанная на улавливании ПАУ тканевым и жидкостным фильтрами и последующим спектральным анализом по квазилинейчатым спектрам флуоресценции при низкой температуре. Установка позволяет производить исследования в диапазоне температур 293–423° К с погрешностью определения коэффициента проницаемости порядка 4%. Получены значения коэффициентов проницаемости антрацена для гидратцеллюлозной пленки в диапазоне температур 303–373° К.

Перенос полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) через полимерные пленки не нашел до последнего времени освещения в литературе. В то же время данные по этому вопросу весьма необходимы, учитывая, что некоторые из ПАУ канцерогенны [1, 2].

Существующие аппаратура и методики не позволяют определять проницаемость ПАУ через различные полимерные пленки [3, 4], ибо в этом случае необходима специфическая система улавливания продиффундировавших веществ, специальный метод количественного обнаружения и техника безопасности при работе с канцерогенными ПАУ. В связи с этим была создана стендовая лабораторная установка, схематически изображенная на рис. 1.

Установка состоит из изолированной вакуумной термокамеры 1, диффузионной ячейки мембранныго типа 2, вмонтированной в камере с исследуемым полимерным материалом, системы тканевых фильтров для улавливания аэрозольной фазы и пористого многоступенчатого жидкостного фильтра для улавливания газообразной фазы 3, баллона с инертным газом 4 (особо чистым азотом), предназначенный для подачи в оба фильтра проникающих через испытуемый образец веществ.