

кривой и имеют, по-видимому, область высокоэластичного состояния (рис. 3, кривая 2). Термомеханические испытания проводили на приборе Цетлина (таблетки $\varnothing 4$ мм) при нагрузке 100 г, скорости нагревания 1 град/мин. При испытании на огнестойкость было найдено, что полип-фениленсульфид горит сильно коптящим пламенем, но при удалении из пламени горелки самозатухает.

Авторы выражают благодарность П. Н. Грибковой за испытания полип-фениленсульфида на огнестойкость.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. G. F. Ehlers, K. R. Fisch, W. R. Powell, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2955, 1969.
2. R. M. Black, C. F. List, R. J. Wells, J. Appl. Chem., 17, 269, 1967.

УДК 541.64:536.7

К ОЦЕНКЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР СОВМЕСТИМОСТИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Н. И. Панина, В. М. Аверьянова, Ю. В. Зеленев

Первые диаграммы состояния полимерных растворов были получены в работе [1]. Однако получить данные для систем, переходящих в студнеобразное состояние, экспериментально не всегда возможно из-за методических трудностей. Наличие перегиба на кривых ДТА при переходе однофазной системы в двухфазную позволило успешно применить этот метод для определения верхней и нижней критических температур смешения ряда систем полимер — растворитель [2—4].

Нами методом ДТА определены критические температуры совместимости (КТС) фракций ацетата целлюлозы (АЦ) в бензиловом спирте (БС) и рассчитаны термодинамические параметры системы.

Фракционирование по молекулярной массе проводили по методике, описанной в работе [5]. Исследовали фракции со средневязкостной молекулярной массой $M_n = (2,3-12,2) \cdot 10^4$ и содержанием связанный уксусной кислоты 56,0—56,6%. Студни готовили медленным охлаждением гомогенного раствора АЦ и БС и исследовали через 3 суток на модифицированном приборе ДТА [6]. Нагревание образца и эталона (растворитель) проводили со скоростью 1,5 град/мин в интервале 10—100°. Для каждой концентрации снимали не менее трех кривых.

С течением времени во всех образцах происходил распад на две фазы с незавершенным разделением и устанавливалось равновесие по составу фаз [7]. В данной системе гетерогенность обусловлена участками 100—150 Å [8], которые трудно обнаружить прямыми структурными методами.

На рис. 1 приведены кривые ДТА образца АЦ с $M_n = 6,2 \cdot 10^4$ в БС. Аналогичный вид имели и остальные кривые.

При повышении температуры осуществляется переход от двухфазной системы к однофазной, который вызывает эндотермическое отклонение кривой ДТА. Следующий непосредственно за разрушением студневой структуры процесс сольватации вызывает отклонение кривой ДТА в экзотермическую область. За температуру совместимости принимали значение, которое соответствовало началу отклонения кривой ДТА в экзотермическую область. По мере увеличения концентрации полимера в студне температурная область перехода расширяется.

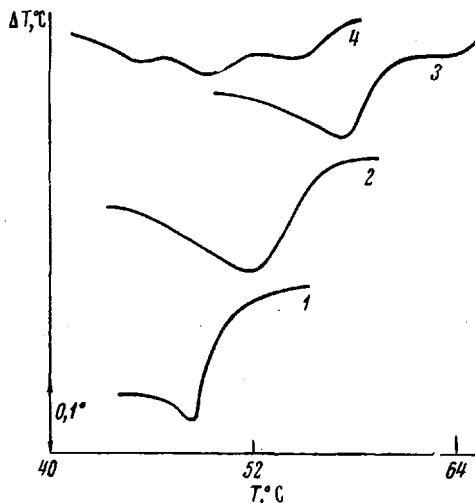


Рис. 1

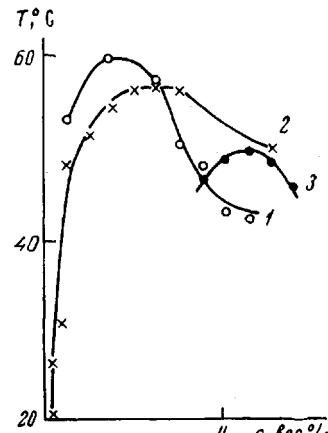


Рис. 2

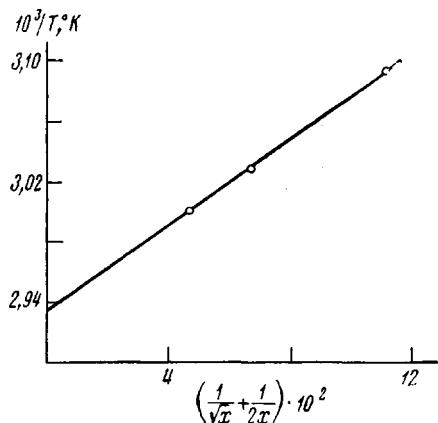


Рис. 3

Рис. 1. Кривые ДТА систем АЦ – БС при концентрации полимера 0,5 (1), 1,5 (2); 2,5 (3) и 5 вес.% (4)

Рис. 2. Фазовые диаграммы фракций АЦ – БС; $M \cdot 10^{-4} = 12,2$ (1), 6,2 (2) и 2,3 (3)

Рис. 3. Зависимость $1/T_{kp} = f(1/\sqrt{x} + 1/2x)$

Зависимость $T_{kp}=f(c)$ для трех фракций АЦ представлена на рис. 2. Система имеет верхнюю критическую температуру смешения (ВКТС), которая повышается при увеличении молекулярной массы и смещается в сторону меньших концентраций АЦ.

Используя уравнение Флори [9], графически по зависимости T_{kp} от молекулярной массы полимера были оценены термодинамические параметры (рис. 3)

$$1/T_{kp} = 1/\theta [1 + 1/\Psi_1(x^{-1/2} + 1/2x^{-1})], \quad (1)$$

где T_{kp} – критическая температура, $^{\circ}\text{K}$; Ψ_1 – энтропийный параметр, характерный для данной пары полимер – растворитель, x – степень полимеризации, θ – ВКТС полимера с $M \rightarrow \infty$.

Энтальпийный параметр k_1 вычисляли по формуле (2) с использованием критической температуры смешения полимера с наибольшей молекулярной массой.

$$k_1 = \theta \Psi_1 / T_{kp} \quad (2)$$

Параметр взаимодействия полимера χ_1 с растворителем выражается через энтропийную и энтальпийную составляющие

$$\chi_1 = 1/2 + k_1 - \Psi_1 \quad (3)$$

Характеристика фракций АЦ и значения термодинамических параметров систем АЦ—БС, МЦ—H₂O, ГПЦ—H₂O

Система	$\bar{M}_n \cdot 10^4$	Связанная CH ₃ COOH, %	T _{кр} , °К	θ, °К	Ψ ₁	h ₁	χ ₁
АЦ — БС	12,2	56,6	333	341	2,03	2,05	0,52
	6,2	56,3	330				
	2,3	56,0	323				
МЦ — H ₂ O				332,5	2,11	2,13	0,52
ГПЦ — H ₂ O				343,7	0,64	0,49	0,35

Полученные значения термодинамических параметров системы АЦ—БС приведены в таблице, где для сравнения помещены данные для систем метилцеллюлоза — вода (МЦ—H₂O) [2] и гидроксипропицеллюлоза — вода (ГПЦ—H₂O) [3].

Экспериментальное определение параметра χ₁ имеет большое значение для теории растворов полимера. Он изменяется от 0 до 0,5 (в θ-условиях). Таким образом, полученные значения χ₁=0,52 свидетельствуют о том, что система АЦ—БС переходит в область двухфазного состояния, причем распад на две фазы должен углубляться при понижении температуры до комнатной (20°), а при 70° исследуемые образцы являются гомогенными растворами.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
20 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 9, 156, 1936; 10, 607, 793, 1937; 13, 206, 1939.
2. A. Kagemoto, J. Baba, R. Jujuhiro, Makromolek. Chem., 154, 105, 1972.
3. A. Kagemoto, K. Tada, M. Furuda, J. Baba, Mem. Osaka. Inst. Technol., A15, 121, 1971.
4. K. Tamura, J. Baba, K. Makatsukase, R. Fujushiro, Polymer J., 3, 28, 1972.
5. A. Rosenthal, B. White, Industr. and Engng Chem., 23, 530, 1949.
6. Г. К. Кайгородов, В. М. Аверьянова, А. С. Буняков, Тезисы докладов 2-й Межвузовской конференции, Уфа, 1972, стр. 186.
7. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974, стр. 116.
8. С. П. Папков, Ю. Ф. Щеглев, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., B13, 720, 1971.
9. P. Flory, Principle of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.

УДК 541.64:547.341

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2-МЕТИЛ-1, 3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. Н. Машляковский, С. Г. Бодров, И. С. Охрименко

Ранее нами было показано, что дихлорангидрид 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты полимеризуется в массе с образованием нерастворимых стеклообразных полимеров, обладающих после гидролиза ионообменными свойствами [1]. Как было установлено, диметиловый эфир этой же кислоты, в отличие от 2,3-дизамещенных фосфорсодержащих бутадиенов [2], при радикальной полимеризации образует высокомолекулярные растворимые полимеры [3].