

Влияние структуры биссульфида на его стабилизирующие свойства, вероятно, можно объяснить различной термической устойчивостью сульфидов различного строения и эффектом клетки. Так, биссульфиды изостроения менее устойчивы к термическому (и термоокислительному) воздействию, вследствие наличия вторичных и третичных атомов углерода *, что ведет к появлению большего числа центров инициирования даже при меньших концентрациях биссульфида изостроения по сравнению с биссульфидом нормального строения. Поэтому и максимум стабилизирующего эффекта приходится на меньшие концентрации стабилизатора. Более «тяжелые» осколки молекулы биссульфида с более объемным *n*-алкилом должны выходить из клетки с меньшей скоростью, чем «легкие». Это должно способствовать рекомбинации образовавшихся при термолизе сульфидов радикалов, т. е. уменьшению количества инициирующих центров, что ведет к сдвигу максимума на кривой температура разложения — концентрация в сторону больших концентраций биссульфида с большим алкильным заместителем.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Berlin, G. H. Шварева, Ю. А. Макаров, В. Б. Аникина, Высокомолек. соед., A14, 860, 1972.
2. Пат. США 3634367, 1972.
3. Сб. Мономеры, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. B. V. Kokta, J. L. Volade, J. Appl. Polymer Sci., 17, 1, 1973.
5. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2342, 1943.
6. Е. П. Грачева, Б. И. Лаба, М. Ф. Шостаковский, Ж. органич. химии, 33, 2501, 1963.
7. Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Наука», 1964.
8. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.

УДК 541.64 : 536.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ТОЧЕК ПОМУТНЕНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ОБЪЕМА СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ И ИХ СОСТАВА

C. A. Вшивков, A. A. Тагер, N. B. Гайдулина

За последние годы рядом авторов [1—8] было обращено внимание на то, что для полимолекулярных полимеров, представляющих собою многокомпонентные системы, максимум кривой помутнения растворов, полученной по широко применяемому методу Алексеева [9], не совпадает с критической температурой растворения, которая, согласно Коновалову [10], характеризуется равенством объемов существующих фаз. В частности это наблюдали для растворов ПС [4]. В этой связи представляло интерес провести исследования фазовых равновесий различными методами для растворов ПС с узким ММР, а также для нескольких фракций олигомерного полиоксипропилендиола (ПОПД).

Исследовали высокомолекулярный ПС с $M = 3,3 \cdot 10^6$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,06$), предоставленный нам Физико-химическим институтом им. Л. Я. Карпова, и четыре фракции олигомерного ПОПД с $M = 1000, 1800, 3100, 6600$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,08—1,15$). Молекулярные массы фракций ПОПД определяли методом светорассеяния и по концевым

* Подобный эффект замечался и ранее [6] при окислении сульфидов различного строения.

группам [11]; ПС — вискозиметрически и светорассеянием. Образцы ПОПД очищали от продуктов окисления по методике [12]. Растворители перегоняли, их показатели преломления совпадали с литературными данными.

Определяли температуры помутнения растворов, составы сосуществующих фаз и их объемы. Для этого запаянные ампулы с гомогенными прозрачными растворами помещали в термостат, температуру которого медленно изменяли со скоростью 1 град/час и следили за появлением опалесценции. Для исследования диаграмм состояния в области температур выше температуры кипения растворителя использовали методику [13]. После появления устойчивого помутнения ампулы выдерживали в течение нескольких суток при температурах на 0,5° ниже или выше температур фазового разделения $T_{\text{Ф.р.}}$, после чего растворы расслаивались на два слоя, объемы которых измеряли. Расслаивание всегда было обратимым.

Критической считали концентрацию раствора, для которого отношение объемов фаз равно единице [10]. Для определения концентраций сосуществующих фаз ампулы с расслоившимся на два прозрачных слоя раствором замораживали в жидкем азоте и разбивали. Фазы отделяли друг от друга и определяли их концентрацию. Исследование светорассеяния растворов ПОПД в гексане проводили по методике [13]. Растворы и растворители обспыливали фильтрованием через бактериологические ультрафильтры.

Из рис. 1 видно, что для системы ПС — циклогексан на кривых помутнения не наблюдается точек перегиба, что согласуется с результатами работы [13]. Точки, полученные путем определения состава фаз, удовлет-

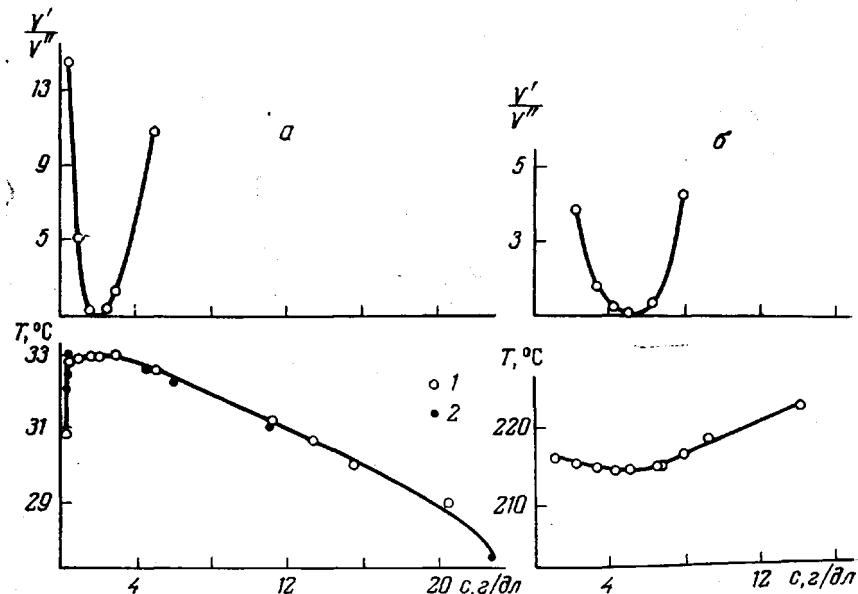


Рис. 1. Концентрационная зависимость температур фазового разделения (1), составов (2) и отношения объемов сосуществующих фаз растворов ПС в циклогексане вблизи ВКТР (а) и НКТР (б)

ворительно укладываются на кривую помутнения. Концентрации максимумов и минимумов кривых помутнения отвечают отношению объемов фаз $V'/V'' = 1$ как для верхней (ВКТР), так и нижней (НКТР) критической температур растворения. Следовательно, для ПС с $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1,06$ метод Алексеева, или метод точек помутнения позволяет получать истинные значения ВКТР и НКТР, которые приведены ниже.

$\bar{M}_w = 3,3 \cdot 10^{-6}$	ВКТР	НКТР
$T_{\text{кр}} (T_{\text{Ф.р.}}), ^\circ\text{C}$	33,0	214
$T_{\text{кр}} (V'/V''), ^\circ\text{C}$	33,0	214
$c_{\text{кр}} (T_{\text{Ф.р.}}), \text{г/дл}$	$2,1 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,2$
$c_{\text{кр}} (V'/V''), \text{г/дл}$	$2,1 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$

Как видно из рис. 2, система ПОПД — гексан расслаивается при охлаждении, причем для растворов двух фракций на кривых помутнения имеются точки перегиба, что согласуется с результатами исследований для других полимеров [1—3, 14]. Концентрации растворов, для которых отношение объемов сосуществующих фаз $V'/V'' = 1$, отвечают точкам, лежащим на правой ветви кривых помутнения. Критические температуры

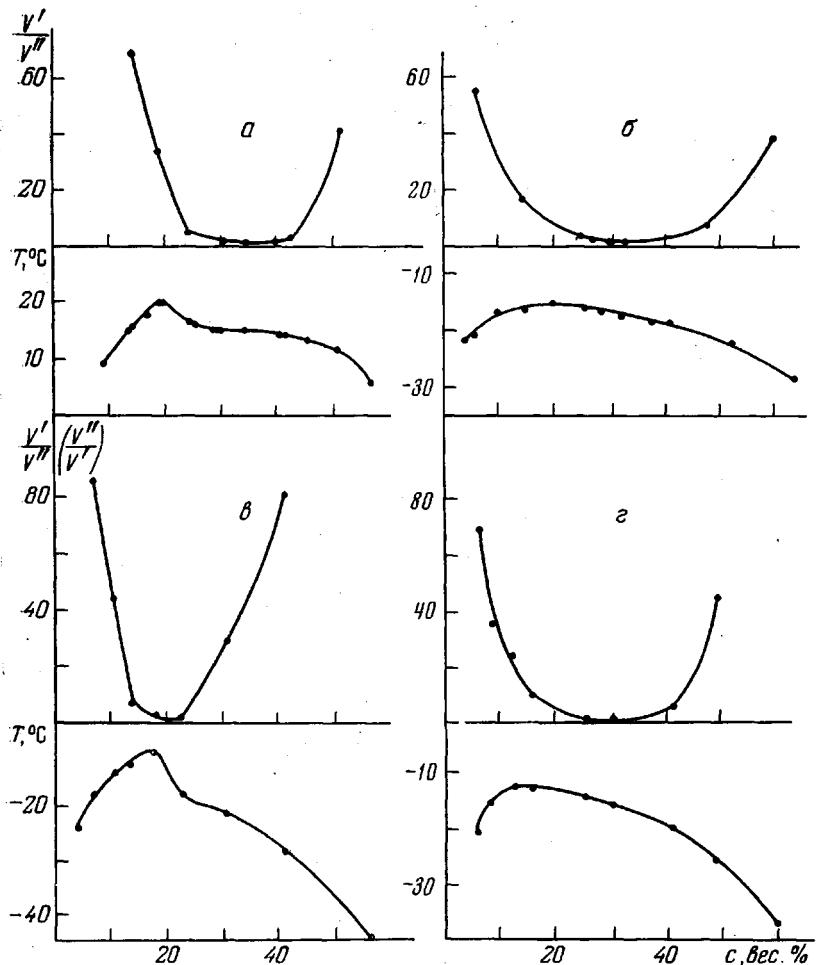


Рис. 2. Концентрационная зависимость $T_{\phi,p}$ и отношения объемов сосуществующих фаз растворов ПОПД в гексане с $M_n = 1000$ (а), 1800 (б), 3100 (в) и 6600 (г)

T_{kp} и в особенности критические концентрации c_{kp} , определенные обоими методами, значительно отличаются, что может быть связано с полимолекулярностью образцов [1—3, 14].

\bar{M}_n	1000	1800	3100	6600
$T_{kp} (T_{\phi,p})$, °C	+20.0	-15.0	-10.5	-12.0
$T_{kp} (V'/V'')$, °C	+15.0	-16.0	-16.0	-15.0
$c_{kp} (T_{\phi,p})$, вес. %	20	19	18	12.5
$c_{kp} (V'/V'')$, вес. %	36	30	22	28

Из приведенных выше данных и рис. 3 следует, что ВКТР, определенная обоими методами, с увеличением молекулярной массы олигомерного ПОПД не возрастает, как это обычно наблюдается в [15], а понижается и затем остается практически постоянной. Такой характер изменения

ВКТР обусловлен влиянием на растворимость полимера двух факторов: роста молекулярной массы и вызванного им изменения соотношения полярной и неполярной частей молекулы. В области малых молекулярных масс превалирует второй фактор, т. е. уменьшение числа полярных концевых групп ОН приводит к улучшению растворимости ПОПД в гексане. Это подтверждается данными по измерению второго вириального коэффициента A_2 , который, как видно из рис. 3, с увеличением молекулярной массы ПОПД повышается до определенной величины.

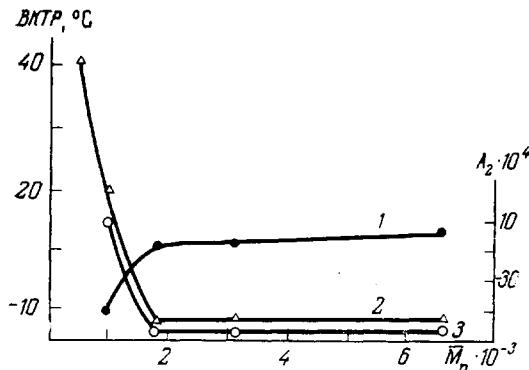


Рис. 3. Зависимость второго вириального коэффициента (1) и критических температур: $T_{\Phi, p}$ (2) и V'/V'' (3) от молекулярной массы ПОПД для системы ПОПД — гексан (T_{kp} для $\bar{M}_n = 500$ взята из работы [16])

При дальнейшем увеличении молекулярной массы влияние уменьшения полярности, по-видимому, компенсируется влиянием увеличения молекулярной массы на растворимость олигомера. Поэтому ВКТР и A_2 остаются неизменными. Можно предположить, что дальнейшее увеличение \bar{M}_n вызовет повышение ВКТР и уменьшение A_2 .

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
18 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Rehage, D. Möller, O. Ernst, Makromolek. Chem., 88, 232, 1965.
2. R. Koningsveld, J. Staverman, J. Polymer Sci., C 16, 1175, 1967.
3. M. Gordon, H. A. J. Chermin, R. Koningsveld, Macromolecules, 2, 207, 1969.
4. G. Rehage, R. Koningsveld, J. Polymer Sci., B6, 421, 1968.
5. H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 45, 1142, 1949; 46, 970, 1950.
6. H. Tompa, J. Phys. Chem., 71, 1003, 1949.
7. R. Koningsveld, J. Staverman, Polymer Phys., A2, 305, 325, 349, 1968.
8. R. Koningsveld, J. Staverman, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 218, 114, 1967.
9. В. Ф. Алексеев, ЖРФХО, 9, 208, 1877.
10. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, 34, 738, 1902.
11. И. Д. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1959, стр. 83.
12. R. W. Kershaw, G. N. Malcolm, Trans. Faraday Soc., 64, 323, 1968.
13. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова. Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
14. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952.
15. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.
16. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, Т. А. Савченко, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., B14, 265, 1972.