

совершенных кристаллитов, возникающих вследствие большой длины повторяющихся сегментов в аморфной фазе ПУ, так и с взаимодействием между аморфной и кристаллической частями мягкой фазы. Подробное исследование вторичного β -процесса в нашу задачу не входило.

Результаты экспериментальных исследований в области более высоких температур показали, что в ПУ, не содержащем удлинителя, скорость ультразвуковых волн изменяется линейно, а в ПУ, содержащих удлинитель, появляется еще один переход около 115° , выраженный тем ярче, чем в большем количестве введен удлинитель (рис. 3).

Этот факт можно объяснить увеличением гибкости жесткого блока при введении удлинителя и облегчением за счет этого процессов ассоциации и диссоциации водородных связей между аминными и карбоксильными группами в микрообластях, содержащих обособившиеся жесткие блоки ПУ. Энергия активации этих процессов, рассчитанная по результатам наших измерений на разных частотах, составляет примерно 25 ккал/моль.

Кроме того, установлено, что введение удлинителя в жесткий блок ПУ приводит к тому, что термическая история образцов менее проявляется на таких механических характеристиках, как скорость распространения ультразвуковых волн, т. е. механические свойства становятся как бы более стабильными (рис. 4 и 5).

Резюмируя результаты проведенного исследования, следует отметить, что введение удлинителя в жесткий блок ПУ способствует обособлению уретановых групп и влечет за собой заметные изменения механических свойств.

Владимирский педагогический
институт им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
12 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. S. Huh, S. H. Cooper, *Polymer Engng Sci.*, 11, 369, 1971.
2. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
3. Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B15, 323, 1973.

УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.81

ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЦЕТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Б. А. Голендер, З. Г. Сагдиева, Ш. Фузаилов,
С. А. Тащмухamedов

В термодинамике растворов высокомолекулярных соединений очень важную роль играет параметр χ , являющийся количественной характеристикой термодинамического взаимодействия компонентов. Для системы полимер 1 — полимер 2 — растворитель, согласно Скотту [1], параметр взаимодействия между полимерными компонентами можно найти из уравнения

$$\chi_2' = \frac{\ln \varphi_s + (1 - \varphi_s) - \ln a_s + (\chi_{1s}\varphi_1 + \chi_{2s}\varphi_2)(1 - \varphi_s)}{\varphi_1\varphi_2},$$

где φ_s , φ_1 , φ_2 — объемные доли компонентов, a_s — активность растворителя, χ_{1s} , χ_{2s} — параметры Флори — Хаггинса для бинарных растворов.

Для решения этого уравнения необходимо знать функции $\chi_{1s} = f(\varphi_s)$ и $\chi_{2s} = f(\varphi_s)$ в достаточно широком диапазоне объемных долей растворителя φ_s . Эти функции, как известно, находятся из уравнения

$$\ln a_s = \ln \varphi_s + \varphi_1 + \chi_{1s} \varphi_1^2$$

Хотя оба рассмотренных уравнения предложены сравнительно давно, в литературе почти нет работ по систематическому изучению параметров термодинамического взаимодействия полимерных компонентов в смесях.

В данном сообщении приведены результаты исследования зависимости параметра χ_{12} от состава смесей диацетата целлюлозы (ДАЦ) с ПВА, полиг-*N,N*-диэтиламиноэтилметакрилатом (ПДЭАЭМ) и поливинилпирролидоном (ПВП).

Исследованы очищенные переосаждением промышленные образцы ДАЦ (ацетильное число 53,5), ПВА, ПДЭАЭМ и ПВП получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров. Некоторые характеристики исследованных полимеров приведены в табл. 1.

Характеристические вязкости $[\eta]$ определяли на капиллярном вискозиметре Убелода, плотности d — пикнометрически, а параметры растворимости δ_i — методом Джи [2] при 25°.

Пленки смесей полимеров заданного состава получали изотермическим испарением растворителя из 1%-ных растворов на поверхности ртути.

Сорбцию паров ацетона и уксусной кислоты изучали при 25° и остаточном давлении 10^{-4} — 10^{-5} torr, используя кварцевые весы Мак-Бена с чувствительностью спиралей 2,6—2,8 мг/мк.

Как видно из сравнения параметров растворимости изученных полимеров (табл. 1), критерий Гильдебранда $(\delta_1 - \delta_2)^2$ для большинства полимерных пар велики, и лишь для смеси ДАЦ + ПВП получается значение 0,25 кал/см³, близкое к критическому значению термодинамической совместимости для данных молекулярных масс (0,2 кал/см³). Однако для решения вопроса о термодинамической совместимости полимерных пар, как известно, значений δ_i недостаточно.

Сравнительную оценку термодинамической устойчивости смесей мы провели по величинам средней свободной энергии смешения полимеров Δg_x , метод расчета которой подробно разобран в [3]. В табл. 2 приведены значения Δg_x для смесей различного состава.

Таблица 1
Свойства исследованных полимеров

Полимер	Растворитель	$[\eta]$, дЛ/г	d , г/см ³	δ_i , (кал/см ³) ^{0,5}
ДАЦ	Ацетон	1,50	1,33	12,1
ПВА	»	1,10	1,20	9,1
ПДЭАЭМ	»	0,32	1,11	9,4
ПВП	Уксусная кислота	0,90	1,27	12,6

Таблица 2

Средние свободные энергии смешения Δg_x (Дж/г) для исследованных смесей полимеров

Состав		ДАЦ+ПВА+ +уксусная кислота	ДАЦ+ПДЭАЭМ+ +ацетон	ДАЦ+ПВА+ +ацетон	ДАЦ+ПВП+ +уксусная кислота
ω_1	ω_2				
0,8	0,2	-0,70	1,08	1,89	1,28
0,6	0,4	-0,40	2,33	3,18	3,26
0,4	0,6	-0,50	1,13	3,02	6,74
0,2	0,8	-0,10	0,02	3,81	10,32

Наблюдаемые различия в термодинамической устойчивости изученных систем следует связать с интенсивностью специфических макромолекулярных взаимодействий между компонентами, которую количественно можно оценить по параметру χ_{12}' . Так как χ_{12}' есть функция объемной доли растворителя φ_s , сравнение интенсивности взаимодействий необходимо проводить при некотором фиксированном значении φ_s . Согласно исследованиям Тагер с сотр. [4], из-за процессов физической адсорбции при малых φ_s данные по величинам χ не имеют реального смысла. Поэтому па-



раметры χ_{12}' следует рассчитывать лишь для таких величин φ_s , когда процессы растворения становятся преобладающими в системе. Для изученных нами смесей это достигалось при $\varphi_s = 0,20$, что близко к данным [4].

На рисунке представлена зависимость параметра χ_{12}' при $\varphi_s = 0,20$ для всех систем от их состава. Из рисунка видно, что в смесях ДАЦ + ПВА и ДАЦ + ПДЭАЭМ параметр χ_{12}' слабо зависит от состава. Отметим, что на термодинамическую устойчивость и характер макромолекулярных взаимодействий в смесях оказывает влияние природа растворителя, из которого они получены, причем отрицательным значениям Δg_x (термодинамическая устойчивость) соответствуют отрицательные χ_{12}' . В смеси ДАЦ + ПВП обнаружено резкое возрастание величины χ_{12}' с повышением содержания второго компонента. Такой ход зависимости $\chi_{12}' = f(\varphi_s)$ наблюдали авторы работы [5] в растворах смесей совместимых полимеров. Однако, как видно из табл. 2, смесь ДАЦ + ПВП термодинамически неустойчива ($\Delta g_x > 0$), что объясняется, очевидно, сильным различием данных компонентов как по структуре, так и по составу.

Теория Скотта, как известно, исходит из предположения о равенстве $\chi_{1s} = \chi_{2s}$. При различиях в параметрах χ у смешиваемых полимеров более $\pm 0,10$ физико-химические свойства системы существенно меняются [6]. В табл. 3 приведены значения параметров $[\chi_{is}]$ в исследованных растворах гомополимеров, найденные по уравнению Флори для $\varphi_s > 0,20$.

Таблица 3

Параметры Флори – Хаггинса χ_{is} в растворах исследованных гомополимеров при $\varphi_s > 0,20$ по сорбционным данным

Полимер	Растворитель	$[\chi_{is}]$
ПДЭАЭМ	Ацетон	1,02
ПВА	»	0,94
ДАЦ	Уксусная кислота	0,58
ПВП	»	0,54
ДАЦ	Ацетон	0,46
ПВА	Уксусная кислота	0,17

У большинства полимерных пар разница параметров χ весьма велика. Лишь для системы ДАЦ — ПВП — уксусная кислота разность $\chi_{1s} - \chi_{2s}$ сравнительно мала (0,04). Но тогда, учитывая вид зависимости $\chi_{12} = f(\varphi_s)$, в соответствии с теорией Скотта следовало бы признать данную систему термодинамически устойчивой, в то время как в действительности она несовместима [7]. Отсюда следует вывод о преимуществе критерия Δg_x по сравнению с параметрами χ при анализе физико-химических свойств многокомпонентных полимерных систем.

Кроме того, проведенное исследование позволяет наметить определенную корреляцию между несколькими термодинамическими критериями совместимости. Для смесей полимеров с сильно различающимися δ_i параметры χ_{12} слабо зависят от состава. В этом случае знак Δg_x совпадает со знаком χ_{12} . Для смесей полимеров с близкими δ_i наблюдается резкая зависимость параметра χ_{12} от состава. Природа растворителя, из которого получены смеси, оказывает весьма существенное влияние на термодинамическую устойчивость в многокомпонентных полимерных системах.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
2 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
2. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 38, 418, 1942.
3. A. A. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Высокомолек. соед. A17, 2766, 1975.
4. A. A. Тагер, М. В. Цилипопкина, Д. А. Решетъко, Высокомолек. соед., A17, 2566, 1975.
5. T. K. Kwei, T. Nishi, E. F. Roberts, Macromolecules, 7, 667, 1974.
6. L. Zeman, D. Patterson, Macromolecules, 5, 513, 1972.
7. Б. У. Сагдуллаев, Диссертация, 1973.

УДК 541.64 : 542.954

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-[2,2'-(4,4'-ДИФЕНИЛЕНФТАЛИД)- 5,5'-ДИБЕНЗОКСАЗОЛМЕТАНА]

**И. А. Серенкова, Г. М. Цейтлин, Ю. А. Шляпников,
В. В. Коршак**

В работах [1, 2] исследована кинетика окисления при 250—350° ряда полимеров, содержащих бензоксазольную группировку. Детальное изучение процесса окисления этих полимеров было затруднено из-за их нерастворимости в органических растворителях. В работе [3] было показано, что полибензоксазолы, содержащие фталидные группировки, способны растворяться в ряде органических растворителей, включая N-метилпирролидон (N-МП).

Настоящая работа посвящена изучению процесса термоокисления одного из таких полимеров — поли-[2,2'-(4,4'-дифениленфталид)-5,5'-дибензоксазолметана] (ПБОФ)

