

так как его ММ остается постоянной, отсюда и уменьшение содержания ППТ по мере увеличения ММ фракций.

Таким образом, исследуя состав продуктов привитой сополимеризации, нам удалось показать, что при синтезе полимер-полиолов в образовании привитого сополимера участвуют не только радикалы, образующиеся при распаде инициатора, но и макрорадикалы образующегося полимера. Состав образующегося продукта определяется природой выбранных мономеров и инициаторов. Полимер-полиол не содержит гомополимеров вводимых мономеров, а содержит лишь привитой сополимер, количество которого определяет качественные характеристики полимер-полиола.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
3 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Егорова, В. Е. Ложкин, Г. А. Якуш, Д. П. Миронов, Высокомолек. соед., **B17**, 418, 1975.
2. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Мелютинская, Ж. физ. химии, **27**, 420, 1953.
3. Х. С. Багдасарьян, В. А. Боровкова, Ж. физ. химии, **35**, 2306, 1961.
4. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.

УДК 541.64:536.7

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАН — МЕТИЛЕНХЛОРИД

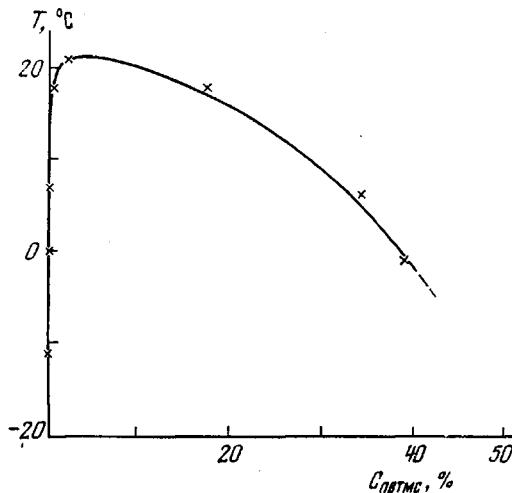
Иванова Н. А., Бандурян С. И., Новикова Т. А.,
Костров Ю. А., Иовлева М. М.

Одним из новых полимеров, используемых для получения полупроницаемых волокон, пленок и асимметричных мембран, является поливинилтритриметилсилан (ПВТМС) [1, 2]. Изделия из него могут быть получены мокрым способом формования. При этом методе переход раствора к твердой нити или пленке происходит в результате действия осадителя через распад раствора на фазы.

Исходя из вышеизложенного, представляется необходимым и важным изучение системы ПВТМС — метиленхлорид в аспекте фазового равновесия с целью выяснения в первую очередь характера фазовой диаграммы. Знание фазовых диаграмм, как известно, позволяет предусматривать поведение системы при изменении температурно-концентрационных параметров, что имеет особенно существенное значение при введении в практику новых полимерных систем.

Объектами исследования служили 2%-ные растворы ПВТМС ($M = (0.8-1) \cdot 10^6$) в метиленхлориде, которые после приготовления запаивали в стеклянные ампулы. В интервале температур ниже 21° (от 21 до -11°) раствор ПВТМС в метиленхлориде расслаивается на два жидкых прозрачных слоя, которые имеют видимую границу раздела. При этом более концентрированный слой находится сверху. После завершения фазового разделения при заданной температуре определяли концентрацию полимера в каждом слое весовым способом. Зависимость концентрации полимера в слоях от температуры представлена на рисунке. Значения концентраций, использованные для построения кривой, представляют собой среднее арифметическое нескольких (трех-четырех) определений. Положение экспериментальной точки, соответствующей концентрации 2%, определено по методике Алексеева, т. е. по появлению в растворе помутнения при изменении температуры [3].

Особо следует отметить, что установление фазового равновесия в этой системе происходит очень медленно, несмотря на то, что в нем участвуют жидкые текучие фазы. В частности, процесс фазового разделения происходит следующим образом. Появление границы раздела наблюдается при понижении температуры через несколько минут, но при этом фаза с большей концентрацией полимера продолжительное время остается визуально мутной. Изучение этой фазы с помощью оптического и электронного микроскопов показало, что она представляет собой эмульсию. Время, требующееся для установления равновесия фаз, когда слой с большей концентра-



Зависимость концентрации ПВТМС в метиленхлориде в фазах от температуры

цией полимера становится прозрачным и когда увеличение времени термостатирования уже не приводит к возрастанию концентрации полимера в концентрированной фазе, различно для разных температур. Так, для температуры 18° это 5–6 час., для 7° – 240–250 час., для 0° – 330–340 час. Для температуры -11° концентрированная фаза остается мутной даже после выдерживания раствора в течение 4 месяцев. Концентрация полимера в этой фазе составляет 45,7%. Равновесная концентрация, очевидно, должна превышать эту цифру и, судя по кривой (рисунок), достигать ~50%.

На основании совокупности приведенных данных можно констатировать, что система ПВТМС – метиленхлорид расслаивается на две жидкие фазы в области температур ниже 21° . В соответствии с характером кривой зависимости концентрации полимера в каждой из фаз от температуры эту систему следует отнести к системам с верхней критической точкой смешения, которая располагается практически в области комнатных температур.

Обнаруженные особенности фазового разделения растворов ПВТМС в метиленхлориде необходимо учитывать при выборе режимов переработки этих растворов в волокна и другие изделия.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
5 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Туманова, И. А. Литвинов, С. Г. Дургарьян, О. Б. Семенов, Ю. Я. Подольский, Н. С. Наметкин, Высокомолек. соед., A20, 1105, 1978.
- Ю. А. Костров, Л. П. Перепечкин, Г. А. Будницкий, Т. А. Носиков, Д. А. Бейль, Химич. волокна, 1978, № 6.
- В. Ф. Алексеев, ЖРХО, 9, 208, 1877.