

чительное количество не вступивших в реакцию OH-групп олигоэфира, которые участвуют в образовании водородных связей. С увеличением же доли NCO-групп в системе увеличивается доля OH-групп, вступивших в реакцию спивки, при этом уменьшается доля водородных связей типа OH—C=O и OH — эфирный кислород. Температура же начала их резкого ослабления зависит от гибкости олигоэфирной компоненты. Полученные данные хорошо согласуются с результатами измерений сорбции, показывающими изменения структуры сетки в процессе набухания в результате перестройки в системе физических связей разного типа. Действительно, наличие второго перехода на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ о-ксилола, соответствующего максимуму ослабления водородных связей, свидетельствует о существенном изменении свободного объема или подвижности кинетических сегментов, которое связано, по-видимому, с изменением плотности пространственной сетки, образованной физическими связями, в частности водородными. Этот вывод относится, по крайней мере, к области температур до 150° . Наличие же второго перехода на зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ метанола при температуре 151° может быть связано с диссоциацией мочевинных связей, образующихся в системе за счет реакции NCO с молекулами воды, дифундирующими в полимерную пленку в ходе ее приготовления [7].

Авторы благодарят Е. В. Давыдову и Т. В. Еремееву за предоставление образцов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР Поступила в редакцию
29 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 283.
2. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1839, 1966.
3. R. W. Seymour, S. L. Cooper, J. Polymer Sci., B9, 689, 1971.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Игнатова, Укр. химич. ж., 41, 939, 1975.
5. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, А. В. Уваров, Высокомолек. соед., А18, 1951, 1976.
6. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А18, 2109, 1976.
7. Т. В. Еремеева, Е. В. Давыдова, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А19, 2701, 1977.
8. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 25.

УДК 541.64:536.7:546.212:547.26

СОКРАЩЕНИЕ ОБЛАСТИ АМОРФНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИОКСИЭТИЛЕН — ВОДА — СПИРТ (МЕТАНОЛ И ЭТАНОЛ)

Цыплакева А. М., Кленин В. И., Усков И. А.

Водорастворимый полиоксиэтилен имеет большое практическое значение в связи с его флокулирующей способностью и гидродинамической активностью. Эти свойства в большой степени зависят от молекулярной массы, температуры, концентрации и условий получения растворов. Система полиоксиэтилен — вода характеризуется замкнутой областью аморфного разделения и кривой ликвидуса, расположенной ниже области аморфного разделения [1, 2]. Для изменения термодинамического качества низкомолекулярного компонента в систему вводятся органические добавки, например низкомолекулярные спирты; однако влияние таких добавок

на нижнюю и верхнюю температуры расслоения полиоксиэтилена ранее не исследовалось. В настоящей работе изучено влияние метилового и этилового спиртов на фазовые превращения и θ -условия ПОЭ в воде.

Использован полиэтилен (ПОЭ) марки «Ferak» с молекулярной массой $M_w=40000$. Растворы готовили на дистиллированной воде или в смеси вода – спирт в объемных соотношениях 9:1; 8,5:1,5; 8:2; 6:4 при 25° . С помощью высокотемпературного фотометра [3] получили фазовые диаграммы свойств двухкомпонентных и трехкомпонентных систем (рис. 1).

Область фазового разделения характеризуется замкнутой кривой с нижней и верхней температурами расслоения, что было уже ранее установлено в работе [1] для ПОЭ с молекулярной массой 3000, 6000 и нами [2] для ПОЭ с $M_w=2 \cdot 10^6$.

Существование двух жидких фаз для этого образца в воде наблюдается в ограниченном диапазоне температур $110-205^\circ$. Термодинамическим

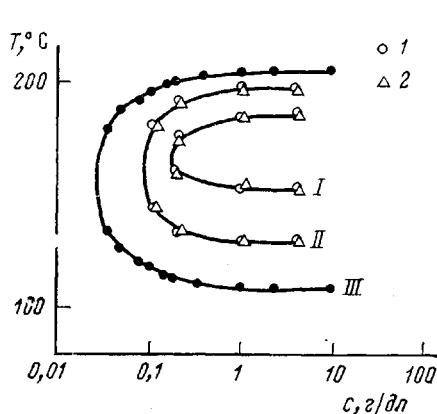


Рис. 1

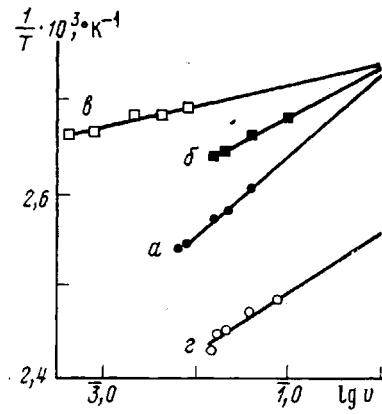


Рис. 2

Рис. 1. Фазовая диаграмма свойств системы ПОЭ – вода (I), ПОЭ – вода – спирт для объемного соотношения вода – спирт 9:1 (II) и 8,5:1,5 (III) с метанолом (1) и этиалолом (2) (концентрация отложена в логарифмическом масштабе)

Рис. 2. Определение θ -температуры ПОЭ в воде по методу Элиаса из данной работы (а), из работы [2] (б), по данным Бейли [6] (в) и для трехкомпонентной системы ПОЭ – вода – метиловый (или этиловый) спирт (г)

условием фазового равновесия такого вида служит изменение отрицательных значений избыточных энталпии и энтропии смешения при нижней температуре расслоения на положительные при верхней температуре расслоения. Это указывает на сильные специфические взаимодействия в системе ПОЭ – вода [4].

По мере добавления метанола и этиалола в воду наблюдается сокращение области фазового разделения. При соотношении вода : спирт = 8:2 система остается гомогенной во всем исследованном диапазоне температур.

По-видимому, это связано с тем, что смесь вода – спирт оказывается по существу селективным растворителем для ПОЭ, так как гидрофобная часть молекул спирта взаимодействует с гидрофобными участками макромолекул, а молекула воды – с гидрофильными, причем взаимодействие гидрофобных групп спирта и ПОЭ настолько интенсивно, что не проявляется различие этилового и метилового спиртов.

При соотношении вода : спирт = 8:2 область аморфного разделения вырождается. Это значит, что температурная зависимость качества растворителя претерпевает инверсию в районе $T \approx 170^\circ$. Подобная инверсия, выраженная в экспериментальной (с минимумом при $T=80^\circ$) температурой зависимости второго вириального коэффициента $A_2=A_2(T)$, экспериментально обнаружена в системе поливиниловый спирт – вода [5].

На основании фазовых диаграмм [2, 6] можно определить θ -температуру для ПОЭ в воде. По Элиасу [7, 8] экстраполяция зависимости $1/T = f(v)$ на значение $v=1$, где T — температура начала фазового разделения в растворе, °К; v — объемная доля полимера в растворе дает значение θ -температуры. Из рис. 2 следует, что $\theta=94 \pm 1^\circ$. Для трехкомпонентной системы при соотношении вода : спирт = 9 : 1 $\theta=119$ (рис. 2, г).

Таким образом, используя водно-спиртовые растворители, можно повышать θ -температуру, уменьшать область аморфного разделения в системе ПОЭ — вода — метиловый (или этиловый) спирт до полного исчезновения двухфазной области.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
31 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 53, 921, 1957.
2. И. А. Усков, А. М. Цыпляева, В. И. Кленин, В. С. Раевский, Высокомолек. соед., Б18, 243, 1976.
3. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов, Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А16, 2351, 1974.
4. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967, стр. 48.
5. V. J. Klenin, O. V. Klenina, B. I. Shwartsburd, S. Ya. Frenkel, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, № 44, 131; O. В. Кленина, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.
6. F. E. Bailey, J. V. Koleske, In Nonionic Surfactants, N. Y., 1974, p. 794.
7. H.-G. Elias, Makromolek. Chem., 33, 140, 1959; 50, 1, 1961.
8. D. H. Napper, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 36, 137, 1969.

УДК 541.64:539.2

О СТРУКТУРНОЙ ОБУСЛОВЛЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Кудрявцев Г. И., Шаблыгин М. В., Худошев И. Ф.

Хорошо известны факты различной термостабильности полимерных материалов одной и той же химической природы [1]. Обычно это явление объясняют неполной циклизацией гетеросвязей [2] (для полигетероариленов), разнозвенностью полимеров [3], а также наличием следов активных примесей.

Вместе с тем влияние структурно-физической неравноценности полимерных материалов на их термостабильность в литературе почти не освещается.

В данном сообщении приводятся некоторые факты влияния конформации макромолекул на термостабильность ориентированных полимерных материалов (пленки, волокна).

Исследованы поли-*n*-бензамид (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА), полученные низкотемпературной поликонденсацией соответствующих мономеров [4]. ПБА и ПФТА с $\eta_{\text{ог}}=2,5-2,7$ растворяли в ДМАА и 99,8%-ной H_2SO_4 , соответственно. Из концентрированных растворов мокрым или сухо-мокрым методом формировали пленки и волокна. После исчерпывающей промывки от растворителей и сушки волокна под напряжением 6,5 кГ/м² подвергали термообработке при 350–550°. Полимеры идентифицировали с помощью микроанализа и ИК-спектроскопии на приборе UR-20. Физико-механические свойства пленок и волокон оценивали стандартными методами [5]. Энтальпию образования водородной связи определяли измерением интегральной интенсивности полос в области 3330 см⁻¹ с привлечением уравнения Иогансена [6] и предположения о взаимосвязи между коэффициентами поглощения N—H-групп,