

газовыделения от времени окисления. В начальный период окисления (при времени окисления 0,5 часа) значительно увеличивается концентрация ионизованных осколков, превышающая концентрацию осколков, образующихся при более продолжительном окислении. Далее по мере окисления монотонно возрастает эффективность процесса термодеструкции. При увеличении времени окисления также постепенно смещаются максимумы обнаруженных масс в сторону меньших температур. Наибольшее увеличение концентрации ионизованных осколков и смещение положения максимумов наблюдается при наибольшем исследованном времени окисления (2 часа).

Обнаруженный характер кинетики термодеструкции окисленного каучука, по-видимому, связан с конкуренцией двух процессов, развивающихся при окислении каучуков: увеличением дефектов структуры какими являются кислородные группы, отрицательно сказывающиеся на термостойкости каучука, и образованием сопряженных двойных связей и циклических структур, препятствующих термодеструкции.

Как следует из анализа полученных данных, применение микрокалориметра и масс-спектрометра для изучения кинетики химических реакций, развивающихся в цис-ПБ при термическом окислении, позволило установить кинетические характеристики термоокислительного процесса. Исследование тепловых эффектов, сопровождающих химические реакции, особенно перспективно для изучения кинетики окисления каучуков на ранних стадиях химических превращений в силу высокой чувствительности метода.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
7 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, В кн. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 272.

УДК 541.64:539.199:536.7:532.77

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ СИСТЕМЫ

Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Бубнова Л. П.

Исследование релаксации дипольной поляризации ниже температуры расслаивания раствора T_p установило наличие двух процессов молекуллярной подвижности, которые были отнесены к движению структурных единиц в различных фазах раствора [1]. Более детальный анализ этого явления может быть проведен с учетом диаграмм фазового состояния системы. В связи с этим в данной работе было проведено исследование релаксации дипольной поляризации и фазовой диаграммы растворов ПММА с молекуллярной массой $9,2 \cdot 10^4$ в изопропилбензоле (ИПБ). Весовая концентрация растворов W_2 изменялась от 2 до 31 %. Измерение параметров релаксации дипольной поляризации (диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'') проводили в диапазоне частот $10^3 - 10^7$ Гц. Методика диэлектрических измерений в данном интервале частот описана в работе [2]. Фазовую диаграмму определяли по точкам помутнения раствора.

Для установления общих закономерностей диэлектрического поведения растворов полимеров в области расслаивания в работе были использованы

также полученные нами ранее результаты исследования растворов полип-хлорстиrolа (ППХС) в ИПБ с $M=1,05 \cdot 10^6$ [3, 4], фазовая диаграмма для того же полимера изучена в работе [5].

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ'' для раствора ПММА в ИПБ с $W_2=9\%$. Аналогичные зависимости были получены для растворов других концентраций. Из температурно-частотной зависимости ϵ'' определяли время релаксации дипольной поляризации в широком интервале температур и составов полимерных растворов. На рис. 2 приведена зависимость времени релаксации от температуры для растворов ПММА

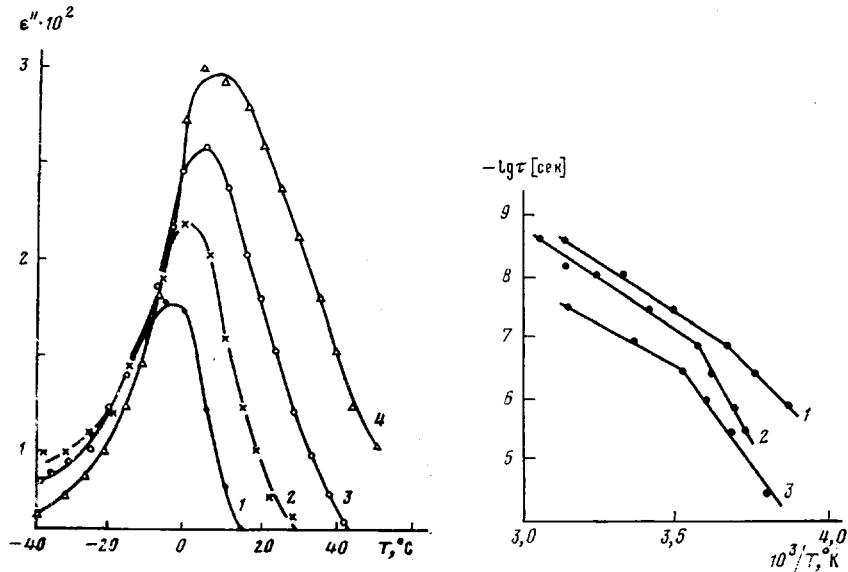


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ϵ'' от температуры раствора ПММА в ИПБ; $W_2=9\%$, частота: 50 (1), 150 (2), 500 (3), 1500 кгц (4)

Рис. 2. Зависимость времени релаксации от температуры растворов ПММА в ИПБ; $W_2, \%$: 2 (1), 9 (2), 25 (3)

в ИПБ с концентрацией 2; 9 и 25 %. Зависимости такого же типа были получены для растворов 4,5; 13 и 18 %. Из рис. 2 видно, что при определенной для каждого раствора температуре имеет место излом в зависимости $\lg \tau - 1/T$. Это явление отражает изменение характера молекулярной подвижности, которое наблюдалось и ранее для других систем при ухудшении термодинамического качества растворителя [3]. Ниже приведены температуры $T_{\text{пер}}$, при которых имеет место перегиб в температурной зависимости времени релаксации, температуры расслаивания раствора T_p ; критическая температура $T_{\text{кр}}=11^\circ$ получена из фазовой диаграммы, а θ -точка (26°) системы ПММА – ИПБ определена нами ранее [6].

$W_2, \%$	2	4,5	9	13	18	25
$T_p, ^\circ\text{C}$	2,5	6,5	10	11	10	8
$T_{\text{пер}}, ^\circ\text{C}$	0	5	8	10	10	10

Из приведенного выше видно, что, за исключением раствора большой концентрации, $T_{\text{пер}}$ ниже или близка к T_p на две фазы. Это свидетельствует о том, что изменение закономерностей молекулярной подвижности имеет место в условиях расслаивания полимерного раствора. В интервале температур $T \leq \theta \leq T_{\text{кр}}$ для ПММА данной ММ никаких аномалий в температурной зависимости τ не наблюдается.

При исследовании релаксации дипольной поляризации в растворах ПММА выше T_p было показано, что характер молекулярной подвижности определяется структурой раствора и зависит от ММ, концентрации и термодинамического качества растворителя [7]. Возникает вопрос, в какой мере параметры молекулярной подвижности ниже T_p дают информацию о структурных особенностях системы в этих условиях. В связи с этим необходимо проанализировать зависимость времени релаксации от концентрации и температуры. На рис. 3 представлена зависимость τ растворов ПММА в ИПБ от W_2 для четырех температур и фазовая диаграмма раствора. Из рисунка видно, что при $T > T_{kp}$ ($T_{kp} = 11^\circ$) $\lg \tau$ линейно зависит

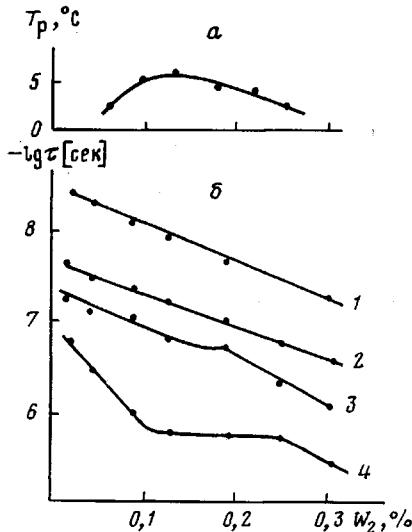


Рис. 3

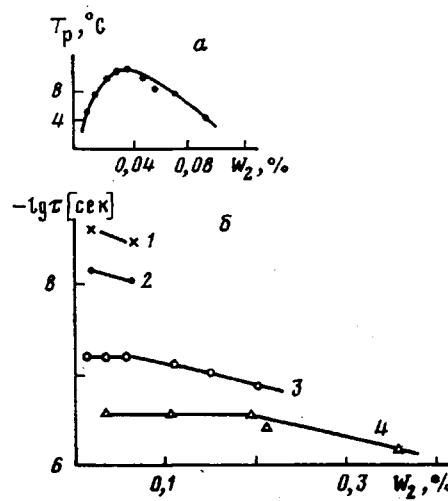


Рис. 4

Рис. 3. Фазовая диаграмма (а) и зависимость времени релаксации от концентрации (б) растворов ПММА в ИПБ; $T, ^\circ\text{C}: 40 (1), 18 (2), 9 (3), 0 (4)$

Рис. 4. Фазовая диаграмма (а) и зависимость времени релаксации от концентрации (б) растворов ППХС в ИПБ; $T, ^\circ\text{C}: 56 (1), 37 (2), 0 (3), -10 (4)$

от концентрации. Это явление имеет место как выше $\theta = 26^\circ$ (кривая 1), так и ниже θ -точки (кривая 2). Характерное изменение концентрационной зависимости τ наблюдается в области расслаивания полимерного раствора на две фазы. Так, при $T < T_{kp}$ (кривые 3 и 4) в определенной для каждой температуры области концентраций время релаксации остается постоянным. При этом интервал концентраций, где имеет место это явление, определяется температурой. Понижение температуры расширяет область концентраций, в которой τ не зависит от концентрации. Данное явление следует рассмотреть в совокупности с фазовой диаграммой системы. Понижение температуры ниже T_{kp} приводит к разделению раствора на две фазы. При разных исходных концентрациях и одинаковой температуре составы сосуществующих фаз будут равны. Это явление находит прямое отражение в зависимости τ от W_2 в широкой температурно-концентрационной области, включающей как область одно-, так и двухфазных систем. Анализируя зависимость $\lg \tau - W_2$ при $T = 9^\circ$ ($T < T_{kp}$), можно отметить следующее. Исходя из фазовой диаграммы при $W_2 < 0,1\%$, растворы при $W_2 < 0,1\%$ представляют собой однофазные системы. Время релаксации в этой области концентраций увеличивается при повышении концентрации полимера в растворе, как это обычно имеет место в растворах полимеров в плохих растворителях. При повышении концентрации ($W_2 > 0,1\%$) происходит разделение раствора на две фазы. Релаксационное

поведение системы в этих условиях отражает сложный процесс наложения процессов молекулярного движения в двух фазах раствора. Время релаксации дипольной поляризации почти не зависит от исходной концентрации раствора, что объясняется постоянством составов существующих фаз. Увеличение исходной концентрации раствора выше $W_2 > 0,2\%$ приводит к однофазной системе, и время релаксации начинает увеличиваться, как это обычно наблюдается при исследовании концентрированных растворов. Это же явление можно наблюдать и при более низких температурах (кривая 4, рис. 3). Таким образом, переход от однофазного раствора к двухфазной системе непосредственно связан с изменением релаксационного поведения системы.

Данное явление можно наблюдать и для растворов поли-*n*-хлорстиrolа в плохом растворителе изопропилбензоле [4]. На рис. 4 приведена фазо-

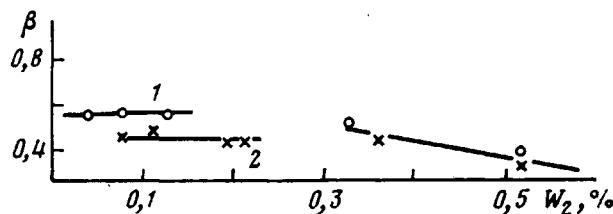


Рис. 5. Зависимость параметра распределения времен релаксации от концентрации для растворов ППХС в ИПБ; $T, {}^\circ\text{C}$: 0 (1), -10 (2)

вая диаграмма состояния системы ППХС – ИПБ, взятая из работы [5], и зависимость времени релаксации от объемной концентрации полимера в растворе. Из рисунка видно, что при температурах выше $T_{kp} = 11,2^\circ$ (кривые 1 и 2) время релаксации дипольной поляризации увеличивается при повышении концентрации полимера в растворе. Ниже этой температуры (кривые 3, 4) наблюдаются две области изменения τ . Постоянство времени релаксации при изменении исходной концентрации полимера в растворе соответствует области двухфазного состояния. Эта область расширяется при понижении температуры, как и в случае растворов ПММА в ИПБ ниже температуры расслаивания. Увеличение времени релаксации при дальнейшем повышении концентрации свидетельствует об однофазном состоянии системы справа от бинодали. Область однофазного раствора слева от бинодали, исходя из фазовой диаграммы раствора, соответствует очень малым концентрациям полимера в растворе, ($< 0,02\%$), и измерение времени релаксации дипольной поляризации в этой области концентраций не проводилось.

Хотя данные для системы ППХС – ИПБ в температурно-концентрационном интервале представлены менее полно, чем для растворов ПММА в ИПБ, тем не менее можно говорить о тех же тенденциях в характере изменения τ от W_2 в области расслоения полимерного раствора, что и для системы ПММА – ИПБ.

Таким образом, наблюдаются сходные корреляции между характером изменения времени релаксации дипольной поляризации и фазовой диаграммой состояния для полимеров различного химического строения и молекулярной массы, что может свидетельствовать об общности наблюдаемого явления.

Для растворов ППХС в изопропилбензоле в ряде растворов оказалось возможным оценить параметр распределения времени релаксации. С этой целью был использован метод Фуосса – Кирквуда, применение которого для расчета параметра распределения времени релаксации в растворах ППХС было подробно рассмотрено в работах [3, 4]. На рис. 5 представлена зависимость параметра распределения времен релаксации β от концентрации растворов ППХС в ИПБ. Из рисунка видны две характерные

области изменения β . Постоянное значение β , так же как и времени релаксации, характерно для двухфазной системы. При этом понижение температуры от 0 до -10° приводит к уменьшению β в этой области концентраций, что свидетельствует о расширении спектра времен релаксации. Это обусловлено тем, что понижение температуры приводит к расслаиванию системы на фазы с большим различием по составу, что предопределяет гетерогенность системы и, следовательно, расширение спектра времен релаксации. В области концентрированных однородных однофазных растворов справа от бинодали наблюдается обычное изменение параметра распределения β . При повышении концентрации происходит расширение спектра, а изменение температуры мало влияет на величину β . Это характерно для концентрированных растворов полимеров [8].

Таким образом, в области фазового расслоения растворов полимеров особенности данного состояния системы проявляются в характеристиках молекулярной подвижности. При этом закономерности их изменения обнаруживают полную корреляцию с диаграммой фазового состояния раствора.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A18, 291, 1976.
2. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
3. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
4. Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A16, 2029, 1974.
5. А. А. Тагер, Т. В. Иканина, Высокомолек. соед., B19, 192, 1977.
6. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A20, 2202, 1978.
7. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A20, 428, 1978.
8. P. J. Phillips, G. Singh, J. Polymer Sci., Polymer. Phys. Ed., 13, 1377, 1975.

УДК 541.64:536.7:532.77

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С НИЖНЕЙ И ВЕРХНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ

Шишов А. К., Френкель С. Я.

В работе [1] приведены кривые помутнения растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) в воде. Для ряда фракций ПЭГ были получены фазовые диаграммы типа «замкнутой петли»; зависимость нижней критической температуры смешения от давления (0–50 atm) пренебрежимо мала. Воспользуемся экспериментальными кривыми из работы [1], чтобы установить аналитический характер зависимости параметров взаимодействия компонентов раствора от температуры.

Для расчета фазовых диаграмм представим изменение химического потенциала растворителя $\Delta\mu_0$ и i -го полимер-гомолога $\Delta\mu_i$ при разведении раствора в виде [2]

$$\Delta\mu_0 = -RTM_0(g/M_n + G_2g^2 + 2G_3g^3 + \dots) \quad (1)$$

$$\Delta\mu_i = RT[\ln g_i + M_i(2G_2g + 3G_3g^2 + \dots)], \quad (2)$$

где T — температура; R — газовая постоянная; M_0 , M_i , M_n — молекулярные массы растворителя i -го полимер-гомолога и среднечисленная молекуляр-