

напряжение очень мало и по существу находится в пределах погрешности определения; например, на электродах $\text{Ag}-\text{SnO}_2$ оно составляет всего 10–20 мв, в то время как при наличии в полимерах указанных групп разность потенциалов на этих же электродах достигает 250 мв.

При нагревании * металло полимерных систем с исследуемыми связующими разность потенциалов меняется мало и при температурах до 100° имеет практически такое же значение, что и при комнатной температуре.

Есть все основания полагать, что наблюдаемый эффект так же, как и в работе [1], обусловлен проявлением рассматриваемыми системами электрохимических свойств, а не связан, скажем, с электретным состоянием полимеров (в последнем случае при использовании одного связующего знак и величина заряда были бы одинаковыми с любой парой электролов, в том числе и с однородными электродами [2], что, как следует из приведенных данных, не имеет места), и что проявление полимерными диэлектриками свойств электролитов в первую очередь связано с наличием в их составе определенных функциональных групп, способных к электрохимическому взаимодействию с материалами электролов.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
12.VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Белый, В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук, Высокомолек. соед.,
Б18, 575, 1976.
2. Г. А. Лущекин, Полимерные электреты, «Химия», 1976.

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ – ЭЛАСТОМЕРЫ

Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М.

Для направленного регулирования структуры и свойств композиционных материалов на основе полимеризационно-способных олигомеров и линейных полимеров, например, олигоэфиракрилатов (ОЭА) и каучуков, первостепенное значение имеет знание их фазового состояния на различных стадиях химического превращения системы: смешения компонентов, трехмерной полимеризации ОЭА, соополимеризации ОЭА эластомером [1, 2]. Анализ надмолекулярной организации подобных материалов, выполненный в работах [1–4], позволил сделать предположение о том, что их структура формируется уже на начальной стадии, при составлении исходной полимер-олигомерной заготовки. Однако информация о фазовом состоянии системы в настоящее время практически отсутствует. В литературе имеются лишь отрывочные данные о совместимости компонентов и диаграммах состояния отдельных систем [1, 5, 6].

В данной работе предпринята попытка восполнить этот пробел и на примере систем ОЭА – эластомеры в широком диапазоне температур и составов проследить влияние на фазовое равновесие молекулярной массы, строения и полярности цепей ОЭА и эластомеров.

* Нагревание осуществляли ИК-излучателем со скоростью 2 град/мин.

Исследовали гомологические ряды ОЭА — *n*-метилен- α,ω -диметакрилатов (где *n* изменялось от 2 до 10) и *n*-оксиэтилен- α,ω -диметакрилатов (где *n*, в свою очередь, изменялось от 1 до 13); цис-полиизопрен СКИ с $M=1,2 \cdot 10^6$ $M_w/M_n=2,5$ и статистические бутадиен-нитрильные сополимеры СКН с различным содержанием нитрильных групп (СКН-18, СКН-26, СКН-40). Их $\bar{M}=1,5 \cdot 10^6$, а M_w/M_n составляли 1,8 и 2,7 соответственно. Характеристики ОЭА представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики ОЭА

ОЭА	<i>n</i>	<i>M</i>	δ_1 , ($\text{kcal}/\text{см}^3$) $^{1/2}$
Диметилендиметакрилат (ДММ-2)	2	198	9,8
Тетраметилендиметакрилат (ДММ-4)	4	226	9,5
Пентаметилендиметакрилат (ДММ-5)	5	240	9,3
Октаметилендиметакрилат (ДММ-8)	8	282	9,0
Декаметилендиметакрилат (ДММ-10)	10	310	8,6
Триоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-3)	3	286	10,2
Тридекаоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-13)	13	726	10,8

Фазовое равновесие исследовали интерференционным микрометодом, позволяющим определять кривые распределения состава в области взаимодиффузии бинарных систем ОЭА — эластомеры [7]. Методика проведения экспериментов, обработка интерферограмм, построения кривых распределения состава по расстоянию и диаграмм состояния не отличалась от описанной в работе [7].

Диаграммы фазового состояния систем ОЭА — эластомеры приведены на рис. 1. Для некоторых систем аналогичная информация представлена в табл. 2. Можно видеть, что все системы имеют верхние критические

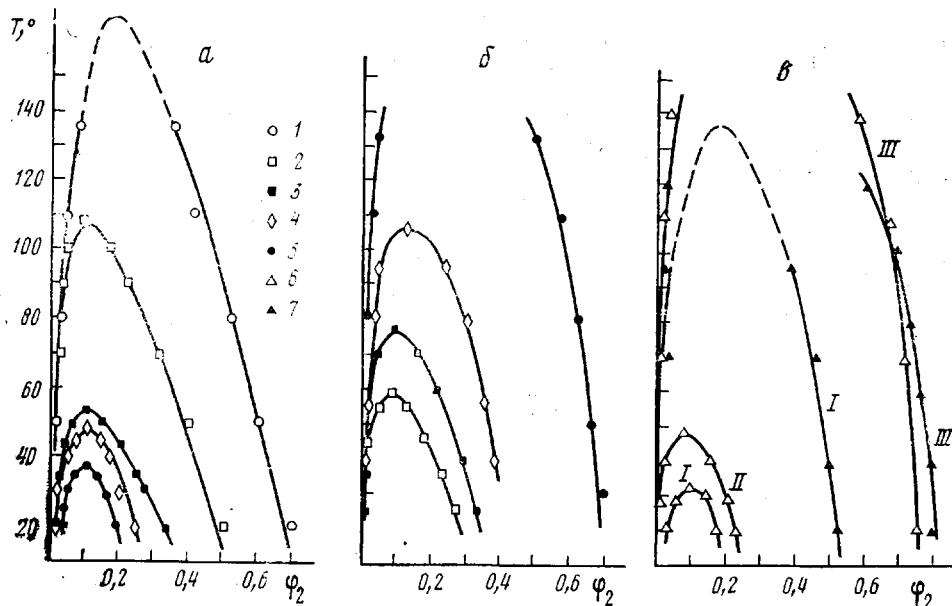


Рис. 1. Диаграммы фазового состояния в системах ОЭА — СКИ (а, б); ОЭА — СКН-40 (б, в) и ОЭА — СКН-40 (I), СКН-26 (II), СКН-18 (III): 1 — ДММ-2, 2 — ДММ-4, 3 — ДММ-5, 4 — ДММ-8, 5 — ДММ-10, 6 — ТГМ-3, 7 — ТГМ-13

температуры растворения, их диаграммы весьма асимметричны, критические концентрации $\phi_{2,c}$ соответствуют сравнительно низким концентрациям полимеров $0,05 < \phi_{2,c} < 0,12$. Положение бинодалей меняется в зависимости от молекулярной массы ОЭА, полярности эластомеров. Для олигооксиэтилендиметакрилатов в соответствии с ранее установленными фактами

[8] увеличение количества оксиэтиленовых звеньев в цепи ОЭА смещает верхние критические температуры растворения в сторону больших температур, а растворимость компонентов и протяженность областей полной совместимости уменьшаются (рис. 1, 2). Существенно, что отмеченная тенденция в изменении фазового равновесия в системах с ТГМ является общей для всех исследованных эластомеров.

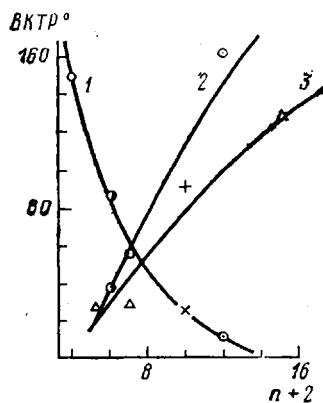


Рис. 2

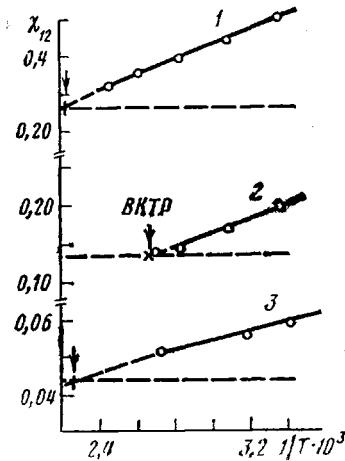


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость верхней критической температуры растворения (ВКТР) от числа повторяющихся звеньев в молекулах ОЭА в системах СКИ — олигометилендиметакрилаты (1), СКИ-40 — олигометилендиметакрилаты (2), СКИ-40 — олигоксиэтилендиметакрилаты (3)

Рис. 3. Температурная зависимость χ в системах СКИ — ДММ-2 (1), СКИ — ДММ-4 (2), СКИ-40 — ТГМ-13 (3). Штриховые линии соответствуют χ_c

Ситуация меняется при переходе к олигометилендиметакрилатам. В этом случае характер изменения фазового равновесия с молекулярной массой ОЭА определяется полярностью полимерного компонента. Так для СКИ сохраняются традиционные закономерности — с увеличением степени полимеризации олигомера верхняя температура растворения смещается в сторону больших температур, а растворимости компонентов уменьшаются (рис. 1, 2). Однако для систем с СКИ наблюдается обратная зависимость — по мере увеличения длины метиленового блока в цепи ОЭА критическая точка смещается в сторону меньших температур, а области полной совместимости компонентов увеличиваются. При $n \geq 10$ верхняя температура растворения $\approx 35^\circ$.

Полученные результаты качественно согласуются с теорией Флори — Хаггинса — Скотта [8, 9]. Действительно, критические концентрации, рассчитанные по уравнению [9]

$$\varphi_{2,c} = 1 / (1 + \sqrt{X_2/X_1}), \quad (1)$$

где X_1 и X_2 — степени полимеризации ОЭА и эластомера * соответственно близки $\varphi_{2,c}$, найденным экспериментально (табл. 2). Воспользовавшись соотношением

$$\chi = \frac{\ln(\varphi_1'/\varphi_1'') + (1-X_1/X_2)(\varphi_2' - \varphi_2'')}{X_1[(\varphi_2'')^2 - (\varphi_2')^2]}, \quad (2)$$

где φ_1' , φ_1'' и φ_2' , φ_2'' — составы сосуществующих фаз, χ — параметр взаи-

* $X_i = V_i/V_0$, где $V_0 = (\omega_1/M_1 + \omega_2/M_2)^{-1}d^{-1}$, V_i — мольный объем компонента, V_0 — мольный объем сегмента, ω_1 и ω_2 — весовые доли, M_1 и M_2 — молекулярные массы мономерных звеньев компонентов, d — плотность смеси.

модействия сегментов компонентов, полученным простым преобразованием уравнения бинодали [9], по диаграммам состояния были рассчитаны χ . Результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 3. Можно видеть, что для всех исследованных систем параметр взаимодействия линейно связан с $1/T$. Экстраполируя эти зависимости к критическому значению $\chi=\chi_c$, численное значение которого оценивали по уравнению

$$\chi_c = \frac{1}{2} [(1/X_1)^{1/2} + (1/X_2)^{1/2}]^2, \quad (3)$$

определяли значение верхней критической температуры растворения, т. е. температуры, при которой $\chi=\chi_c$. Рассчитанные таким образом величины T_c близки к верхним критическим температурам растворения, найденным экспериментально (табл. 2).

Температурная зависимость χ (рис. 3)

$$\chi = \chi_n + \chi_s = V_0 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT + \chi_s \quad (4)$$

была использована нами также для определения энталпийной χ_n и энтропийной χ_s составляющих χ , параметров растворимости ОЭА (δ_1). Значение δ_1 оценивали по тангенсу угла наклона прямых $\chi-1/T$, χ_s — по отрезку, отсекаемому ими на оси ординат. При расчетах δ_1 принимали параметры растворимости эластомеров равными $\delta_2=8,4$ для СКИ и $10,3$ (кал/см³)^{1/2} — для СКН-40 [10]. Результаты расчетов приведены в табл. 1 и на рис. 4.

В рамках этой теории основные тенденции в изменении растворимости компонентов с изменением молекулярной массы ОЭА и полярности эластомера связаны, в свою очередь, с изменением δ компонентов. Схематично изменение этих параметров, происходящее в исследованных системах с ростом степени полимеризации олигомера, представлено на рис. 4. Заштрихованные области на рисунке рассчитаны по уравнению

$$\delta_{1,c} = \delta_2 \pm \left\{ \frac{RT}{2V_0} [(1/X_1)^{1/2} + (1/X_2)^{1/2}]^2 - \frac{RT}{V_0} \chi_s \right\}^{1/2} \quad (5)$$

и соответствуют для каждого эластомера совокупности критических значений $\delta_{1,c}^{25^\circ}$, при которых должна достигаться их полная совместимость с ОЭА. С увеличением M олигомера протяженность этой области уменьшается. На рисунке нанесены значения δ_1 для

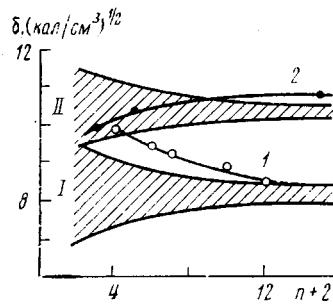


Рис. 4. Зависимость δ от числа повторяющихся звеньев в молекулах ОЭА в системах с СКИ (I) и СКН-40 (II); 1 — олигометилендиметакрилаты, 2 — олигооксиэтилендиметакрилаты при 40°

Характеристики критического состояния систем ОЭА — эластомеры

Полимер	ОЭА	ВКТР, °С		Φ_2		χ^{25}	χ_s	χ_H^{25}
		I	II	I	II			
Полизопрен	ДММ-2	173	—	0,05	0,06	0,267	-0,21	0,48
	ДММ-4	106	108	0,06	0,08	0,136	-0,21	0,35
	ДММ-5	51	53	0,07	0,08	0,073	-0,16	0,23
	ДММ-8	46	48	0,11	0,12	0,070	-0,02	0,09
	ДММ-10	35	35	—	—	—	—	—
СКН-40	ДММ-8	111	110	0,06	0,07	0,070	0,01	0,06
	ТГМ-3	35	38	—	—	—	—	—
	ТГМ-13	142	144	0,13	0,14	0,040	0,01	0,03

I — расчетные, II — экспериментальные данные.

различных гомологических рядов ОЭА. Можно видеть, что для системы СКИ — *n*-метилен- α,ω -диметакрилат фигуративная точка достигает критической области при $n \geq 10$, тогда как для системы СКН-40 — *n*-метилен- α,ω -диметакрилат по мере увеличения *n* различие между δ_1 и $\delta_{1,c}$ возрастает. Аналогичные изменения δ_1 и $\delta_{1,c}$ наблюдаются и в системах СКИ — *n*-оксиэтилен- α,ω -диметакрилат и СКН-40 — *n*-оксиэтилен- α,ω -диметакрилат. Интересно отметить, что в последней системе с увеличением степени полимеризации олигомера фигуративная точка покидает область критических значений δ , что соответствует увеличению протяженности зоны двухфазного состояния системы.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.
 2. Т. Д. Мальчевская, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, М. Ф. Бухина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., A18, 390, 1976.
 3. Ю. К. Овчинников, С. Н. Аркина, Т. Д. Мальчевская, Т. С. Маркова, А. А. Берлин, Н. Ф. Бакеев, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., A17, 613, 1975.
 4. С. Н. Аркина, М. Ф. Бухина, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., A16, 2695, 1974.
 5. А. Е. Чалых, Н. Н. Авдеев, С. М. Межиковский, Докл. АН СССР, 238, 893, 1978.
 6. С. М. Межиковский, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1977, стр. 362.
 7. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A17, 2603, 1975.
 8. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.
 9. R. L. Scott, J. Polymer Sci., 9, 423, 1952.
 10. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 133.
 11. R. Casper, L. Morbitzer, Angew. Makromolek. Chem., 58, 1, 1977.

УДК 541(64+14);535

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-(АРИЛАТДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО) БЛОК- СОПОЛИМЕРА И ВЛИЯНИЕ НА НИХ АТМОСФЕРЫ И СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА СВЕТА

Рафикова А.С., Никитин Л.Н., Сайд-Галиев Э.Е.

В работе [1] впервые были определены качественный состав и квантовые выходы летучих продуктов фотодеструкции поли-(арилатдиметилсилоксанового) блок-сополимера, полученного методом гетерофункциональной поликонденсации и имеющего строение

