

реакционной способности – ТХБ в узком интервале давлений можно объяснить существованием фазового перехода жидкость – твердое тело. Действительно, переход зафиксирован нами по резкому падению давления в области 120 МПа при сжатии мономера в присутствии 2 мол. % стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпи-перидин-1-оксила – ингибитора полимеризации ТХБ. Для оценки изменения температуры во время быстрой полимеризации (1200 МПа, 50°) внутрь ампулы с мономером была введена хромель-копелевая термопара. Показано, что максимальное увеличение температуры в ходе процесса не превышает 2°. Отметим, кстати, что повышение температуры от 50 до 65° (1200 МПа) приводит к небольшому уменьшению скорости полимеризации, что не противоречит выводу о быстрой полимеризации в области кристаллизации ТХБ, причем кристаллизация и полимеризация, возможно, являются конкурирующими процессами. Этим можно объяснить существование предельного выхода полимера (~50%) при 1400 МПа.

Приведенные данные свидетельствуют о дополнительных синтетических возможностях в случае применения высоких давлений. Многие фазовые переходы жидкость – твердое тело происходят при низких температурах, недостаточных для осуществления химической реакции. С повышением давления эта температура возрастает. Например, ТХБ при 10 МПа замерзает при –117°, а при 1200 МПа при 50°.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 418 050 (СССР). Способ получения хлорсодержащих карбопептических полимеров / Супрун А. П., Жулин В. М., Климентова Н. В., Соболева Т. А., Акопян А. Н.– Опубл. в Б. И., 1979, № 3.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

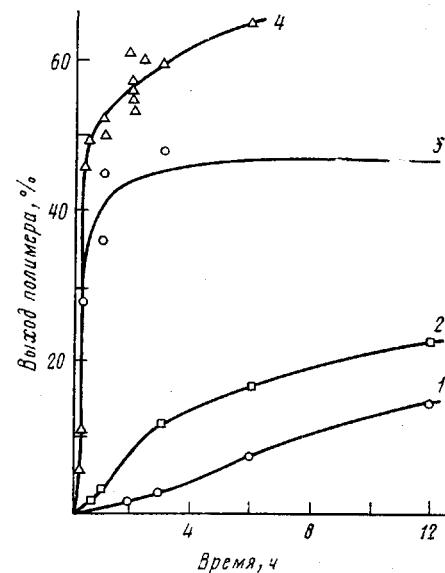
Поступило в редакцию
2.III.1981

УДК 541.64:536.72

МОДЕЛЬ РЕАЛЬНОГО ГАЗА И СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Эскин В. Е.

Ранее мы сообщали [1] о существовании в растворах полимеров границы концентрации c_0 , ниже которой экспериментальный график свето-рассеяния $cH/I=f(c)$ приобретает горизонтальный ход, имея при $c=c_0$ некое подобие излома. (Здесь I – избыточная интенсивность рассеяния, H – оптическая постоянная раствора [2].) Из термодинамических соображений следует, однако, что графики осмотического давления $\pi/c=f(c)$,



Кинетические кривые полимеризации ТХБ при 50°. Давление, МПа: 1 – 80, 2 – 100, 3 – 140, 4 – 120

и производный от него график $cH/I=f(c)$ изломов иметь не должны. Отсюда ясно, что подобные графики могут представлять собой лишь плавные кривые, истинный контур которых при $c < c_0$ не выявлен вследствие недостаточной точности измерений значения I . Подобный, но четко выявленный контур имеют кривые относительного давления $p/c=f(c)$ реальных газов ниже точки Бойля (здесь c — «концентрация» газа).

Если допустить (в качестве рабочей гипотезы), что для осмотического давления раствора макромолекул пригодно уравнение реального газа,

то уравнение светорассеяния приобретает форму

$$cH/I = \frac{M}{(M - bc)^2} - \frac{2ca}{M^2 RT},$$

где a и b — мольные константы притяжения и исключенного объема (отталкивания). Из этого уравнения можно получить экспериментально определяемые элементы кривой $cH/I=f(c)$ (рисунок): значение «пороговой» концентрации $c_0 = (M/b)F_1(x)$ и

наклон A^* кривой в точке $c=c_0-A^*=(2b/M^2)F_2(x)$, где F_1 и F_2 — численные функции параметра $x=a/bRT$. В результате по измеренным значениям M , c_0 и A^* можно определить величины a и b . В ряду полимер-гомологов произведение $(MA^*c_0)=2F_1F_2$ оказывается инвариантом, позволяющим определить среднее значение x для данной системы полимер — растворитель. С привлечением данных по характеристической вязкости $[\eta]$ можно вычислить отношение исключенного объема b к собственному объему молекул, имеющее для ПС в бензоле [1] среднее значение $b/M[\eta]=2,9$. Отсюда, как легко вычислить, радиус исключенного объема при сближении двух клубков составляет $1,9(\bar{R}^2)^{1/2}$, что согласуется с теоретическими оценками. Константу притяжения $a=xbRT$ можно сравнить с вычисленной согласно Дебаю [3] (при интегрировании взаимодействия двух клубков из r звеньев от расстояния между центрами r_p до ∞). Исключив влияние набухания клубков на величину a , можно установить, что полученное значение a/r^2 близко к вычисленному по энергии когезии (параметру растворимости δ) полимера. «Прогиб» кривой $cH/I=f(c)$ (при $x=1,34$) имеет относительную величину $yM=(1-x^{1/2})^2\sim 2\%$, что находится за пределами обнаружения современными экспериментальными методами.

Наконец, по найденной величине b можно определить средние размеры макромолекул: $(\bar{R}^2)^{1/2}=0,48b^{1/2}$ в тех случаях, когда они слишком малы, чтобы найти их из угловой асимметрии рассеянного света [2].

Детальное изложение предложенной здесь интерпретации данных светорассеяния растворов полимеров в области весьма малых концентраций ($c \leq 2c_0$) явится предметом отдельной публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А. О границе концентрационных эффектов в растворах полимеров. — Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.
2. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 13, 293.
3. Debye P. Angular Dysymmetry of the Critical Opalescence of Liquid Mixtures. — J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 3, p. 680.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступило в редакцию
29.IV.1981