

полифосфорной кислоты с перемешиванием в атмосфере аргона. Исходные тетрамины (реактивные препараты) предварительно кристаллизовали из обескислороженной воды.

При исследовании влияния условий поликонденсаций мономеров на удельную вязкость 0,5%-ного раствора полимера в 93%-ной  $H_2SO_4$  при 20° выяснилось, что во избежание получения структурированного продукта начальную стадию поликонденсации не следует проводить при температурах выше 110–120°, а конечную — при температурах выше 160–165°. В этой связи нагревание смеси мономеров в полифосфорной кислоте проводили в следующем режиме: 100–110° 2–2,5 ч и 150–160° 5–6 ч (концентрация мономеров 6–8%). Некоторые свойства полимеров, полученных в названных оптимальных условиях, приведены в табл. 2.

О прохождении реакции поликонденсации судили по изменениям ИК-спектров. Так, в ИК-спектре исходного этилового эфира аценафтенхинон-4-оксифенилкарбоновой кислоты наблюдается интенсивное поглощение в области 1730  $\text{cm}^{-1}$ , характерное для валентных колебаний C=O в дикетонах, которое совпадает с поглощением, характерным для валентных колебаний связи —C=O в сложных эфирах, находящимся в области 1720–1740  $\text{cm}^{-1}$ .

Наряду с этим в спектре присутствуют характерные полосы поглощения в области 3000–3100  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным формам колебаний  $C_2H_5-O$ -связей.

В ИК-спектрах полученных полимеров отсутствует интенсивное поглощение в области 1730  $\text{cm}^{-1}$  и появляются полосы поглощения при 1580 и 1620  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании связей C=N хиноксалинового кольца. Одновременно в спектре полимера полностью исчезает поглощение в области 3000–3100  $\text{cm}^{-1}$ . Это позволяет считать, что идет реакция образования имидазольного цикла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Augl J. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1970, v. 8, № 11, p. 3145.
2. Vogel H., Marwel C. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 511.
3. Mayer F., Kaufmann W. Ber., 1920, B. 53, S. 296.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
2.VI.1981

УДК 541.64:536.7

#### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СМЕШЕНИЯ С ВОДОЙ ОЛИГОМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ОКИСИ ПРОПИЛЕНА

*Медведь З. Н., Петрова Н. И., Таракинов О. Г.*

Реакционная способность воды в системах для получения пенополиуретанмочевин в значительной степени зависит от того, в сочетании с каким простым олигоефиrom она используется. Показано [1], что добавление оксиэтилированных олигоефиров к оксипропиляризованным или применение первых в чистом виде резко увеличивает активность воды на стадии зарождения и роста пены. Возможной причиной этого может быть различный механизм распределения воды в указанных олигоефирах. Представление об эффективности взаимодействия и изменениях в структуре компонентов, происходящих при их смешении, дают термодинамические функции смешения. Имеющиеся в литературе сведения о термодинамических

**Давление паров воды над растворами простых олигоэфиров при 298 К**

Весовая доля воды	Мольная доля воды	$P$ , кПа	$P/P_0$	Весовая доля воды	Мольная доля воды	$P$ , кПа	$P/P_0$
<b>ОЭД</b>							
0,0013	0,0282	0,0762	0,0241	0,0029	0,0725	0,2092	0,0661
0,0042	0,0854	0,1248	0,0394	0,0080	0,1803	0,3339	0,1056
0,0076	0,1424	0,2305	0,0729	0,0097	0,2109	0,5619	0,1777
0,0191	0,2972	0,4982	0,1575	0,0181	0,3349	1,0291	0,3255
0,0335	0,4294	0,7963	0,2516	0,0284	0,4442	1,5048	0,4760
0,0474	0,5196	0,9824	0,3105	0,0377	0,5172	1,8622	0,5891
0,0665	0,6076	1,2471	0,3942	0,0468	0,5732	2,0878	0,6605
0,1043	0,7166	1,5786	0,4989	0,0565	0,6209	2,2683	0,7176
0,1641	0,8101	1,9602	0,6196	0,0813	0,7075	2,6021	0,8232
0,2898	0,8986	2,4295	0,7679	0,1049	0,7621	2,7890	0,8823
0,4618	0,9491	2,8338	0,8957	0,1445	0,8219	2,9508	0,9335
				0,2469	0,8996	3,0614	0,9685
				0,4285	0,9535	3,0968	0,9797

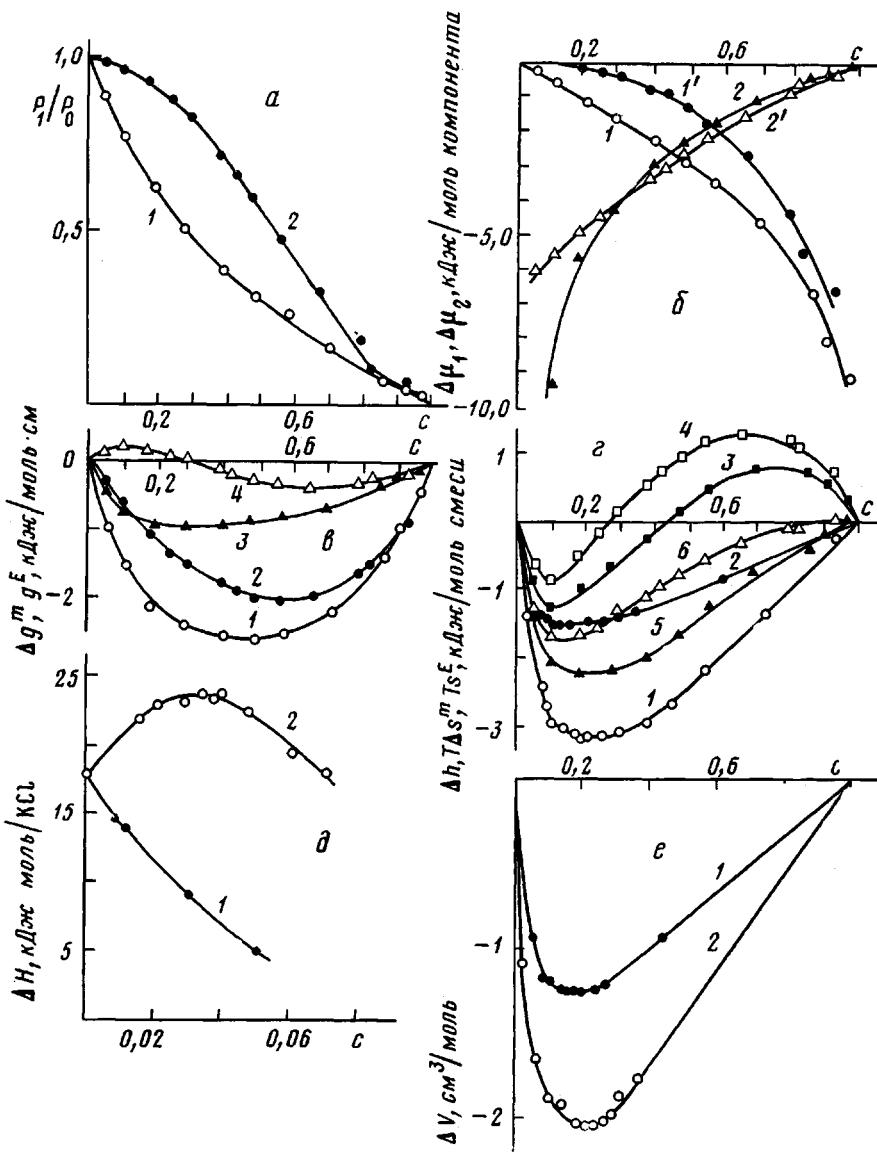
свойствах таких систем весьма немногочисленны [2–4] и касаются в основном смесей воды с оксиэтилированными олигоэфирами. В этих работах часто исследуют единичные образцы и ни в одной из них не проведено сравнительного изучения термодинамики смешения с водой олигомеров окиси этилена и окиси пропилена.

В данном сообщении представлены результаты определения термодинамических функций смешения с водой при одной и той же температуре олигооксиэтилендиола (ОЭД) и олигооксипропилендиола (ОПД), имеющих одинаковую степень полимеризации, равную 8.

Простые олигоэфиры синтезировали полиприсоединением окиси этилена к диэтиленгликолю и окиси пропилена к 1,2-пропиленгликолю. После очистки олигоэфиры сушили барботированием сухого аргона при 373–383 К до содержания влаги не более 0,02%. Окончательно обезвоживали олигоэфиры длительным вакуумированием в установке для определения давления пара. ММ олигоэфиров составляли 390 и 500 соответственно. Вода – бидистиллат, чистоту которого контролировали по удельной электропроводности ( $2,1 \cdot 10^{-6}$  См/м при 293 К), поверхностному натяжению (0,070 Н/м при 298 К) и показателю преломления ( $n_D^{20}$  1,3330). Растворы готовили непосредственно в установке для определения давления пара путем перегонки под вакуумом определенного количества воды из калиброванного капилляра в емкость с олигоэфиром. Давление пара определяли дифференциальным статическим методом [5], абсолютная погрешность измерения давления пара чистой воды при 298 К составляла 0,017 кПа. Энтальпии смешения олигоэфиров с водой и растворения KCl определяли с помощью микрокалориметра ДМК-1, относительная ошибка не превышала 1%. Ход расчетов термодинамических функций не отличался от описанного в работе [4]. Свободный объем рассчитывали по методике, приведенной в работе [6].

В таблице приведены значения давления паров воды над растворами ОЭД и ОПД, измеренные при 298 К, а на рисунке, *a* – зависимость относительного давления паров воды от концентрации олигоэфиров при той же температуре. Как следует из рисунка, *a* раствор ОЭД характеризуется отрицательными отклонениями давления пара от идеальности во всей области концентраций. В случае ОПД наблюдали различные знаки отклонения от идеальности: в области низких содержаний воды в олигоэфире (до  $x_1=0,35$ ) – отклонения отрицательные, в области высоких концентраций воды – положительные. Аналогичная зависимость для растворов ОПД близкой ММ приведена в работе [4]. На рисунке, *b* представлена концентрационная зависимость изменения химических потенциалов воды  $\Delta\mu_1$  и олигоэфиров  $\Delta\mu_2$  при их смешении. По данным рисунка, *b*, в процессе смешения изменяются химические потенциалы обоих компонентов, однако природа олигоэфиров в основном влияет на изменение химического потенциала воды. Большие значения  $\Delta\mu_1$  при образовании водных растворов ОЭД свидетельствуют о лучшем сродстве между компонентами, чем в слу-

чае ОПД. Это подтверждается сравнением величин средней свободной энергии смешения  $\Delta g^m$ , концентрационная зависимость которой представлена на рисунке, в. Обе системы термодинамически устойчивы: кривые концентрационной зависимости  $\Delta g^m$  находятся в отрицательной области и выпуклы книзу. Однако для растворов ОЭД абсолютные значения  $\Delta g^m$  больше, и в точке экстремума величина  $\Delta g^m$  составляет 2,6 кДж/моль смеси, в то время как для растворов ОПД 2,0 кДж/моль смеси, что свидетельствует о большей устойчивости первой системы. Различия в величи-



Зависимость относительного давления паров воды (а), химических потенциалов (б), средних и избыточных свободных энергий смешения (в), энтропий (г), теплот растворения KCl в смесях олигоэфир – вода (д), избыточных объемов смешения с водой (е) от мольной доли олигоэфиров  $c$ , а, д, е: 1 – ОЭД, 2 – ОПД; б: 1, 1' – химические потенциалы воды, 2, 2' – химические потенциалы олигоэфиров при смешении с водой, 1, 2 – ОЭД, 1', 2' – ОПД; в: 1, 2 – средние и 3, 4 – избыточные свободные энергии смешения с водой, 1, 3 – ОЭД, 2, 4 – ОПД; г: 1, 2 – энталпии, 3, 4 – средние и 5, 6 – избыточные энтропии смешения с водой, 1, 3, 5 – ОЭД, 2, 4, 6 – ОПД

вах средней свободной энергии смешения для ОЭД и ОПД обусловлены разницей в критической температуре смешения этих олигоэфиров с водой. Так, нижняя критическая температура смешения водных растворов ОПД ( $M=500$ ) составляет 313 К [7], а ОЭД ( $M=400$ ) ~500 К [2], т. е. температура, при которой определяли  $\Delta g^m$ , близка к температуре фазового разделения водных растворов ОПД.

Отклонения растворов от идеальности характеризуются величинами избыточной свободной энергии смешения  $g^E$  (рисунок, *в*); она отрицательна во всей области концентраций для водных растворов ОЭД, а в случае ОПД эта функция имеет S-образный вид: отрицательна (но меньше по абсолютному значению, чем для ОЭД) в области больших содержаний олигоэфира и положительна при малых его концентрациях. Приведенные на рисунке, *г* данные по средним  $T\Delta s^m$ , избыточным  $Ts^E$  энтропиям и энталпиям  $\Delta h$  смешения позволяют объяснить концентрационную зависимость свободной энергии смешения. Появление участка положительных значений на кривой  $g^E=f(c)$  при концентрации ОПД до 0,3 м.д. обусловлено превалированием энтропийной составляющей над энталпийной для этой системы в указанной области концентраций, в то время как для растворов ОЭД больший вклад в  $g^E$  вносит энталпия смешения. Положительные значения  $g^E$  свидетельствуют, что при небольших концентрациях ОПД отрицательные значения избыточной энтропии смешения обусловлены не межмолекулярным взаимодействием ОПД и воды с разрушением структуры последней, а, наоборот, стабилизацией структуры воды при введении олигоэфира, т. е. растворение в воде небольших количеств ОПД приводит не к разрыву водородных связей воды, а к их упрочнению. Эта особенность была установлена для водных растворов ряда низкомолекулярных неэлектролитов [8] и полимеров, содержащих гидрофобные группы [9]. Справедливость таких представлений для водных растворов олигомера окиси пропилена подтверждается результатами измерений теплот растворения KCl (рисунок, *д*). Добавление к воде ОПД приводит к увеличению абсолютных значений теплот растворения KCl, что эквивалентно снижению «структурной температуры» и обусловлено упорядочивающим действием ОПД на структуру воды. В то же время теплота растворения KCl в водных растворах ОЭД практически линейно снижается с увеличением концентрации олигоэфира, что свидетельствует о разрушении структуры воды под его воздействием за счет образования водородных связей между компонентами смеси. Наблюдавшаяся в работе [1] высокая реакционная способность по отношению к изоцианату воды, находящейся в контакте с олигоэфиром на основе окиси этилена, обусловлена высокой степенью ее деструктурированности в этом случае. Следствием образования гетероассоциатов является также меньшая асимметричность концентрационной зависимости энталпии смешения для водных растворов ОЭД. Знак энталпии смешения совпадает с направлением изменения объема при смешении (рисунок, *е*): водные растворы олигоэфиров образуются со сжатием, т. е. соблюдаются термодинамические критерии образования систем с нижней критической температурой смешения [10]. По абсолютной величине  $V^E$  больше в случае растворов ОПД, что обусловлено разницей в значениях свободного объема олигоэфиров (214 см<sup>3</sup>/моль для ОПД и 146 см<sup>3</sup>/моль для ОЭД).

Область средних и высоких концентраций олигоэфиров характеризуется теми же закономерностями, которые присущи большинству водных растворов неэлектролитов и обнаружены для олигомеров окиси пропилена различной функциональности [11]: микрогетерогенность в области средних концентраций (о чем свидетельствует линейная зависимость  $T\Delta s^m$  от концентрации, отрицательность и постоянство парциальных мольных значений  $T\Delta s^m$  воды) и разрушение структуры воды при высоких концентрациях олигоэфиров (что сопровождается увеличением средней энтропии смешения).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Rossmy G., Kollmeier H. J., Lidy W., Schator H., Wiemann M.* J. Cell. Plastics, 1977, v. 13, № 1, p. 26.
2. *Malcolm G. N., Rowlinson J. S.* Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, № 7, p. 924.
3. *Lakhanpal M. L., Chhina K. S., Sharma S. C.* Indian J. Chem., 1968, v. 6, № 9, p. 475.
4. *Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилиногкина М. В.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 1991.
5. *Билимова Е. С., Гладковский Г. А., Голубев В. М., Медведь З. Н.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2240.
6. *Наберухин Ю. И., Рогов Е. А.* Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 3, с. 369.
7. *Шахова Е. М., Петрюк Н. В., Meerzon C. I.* В кн.: Тр. по химии и хим. технология: Горький, 1974, вып. 1, с. 155.
8. *Тагер А. А., Адамова Л. В.* Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 4, с. 618.
9. *Сименидо А. В., Медведь З. Н., Денисова Л. Л., Тараканов О. Г., Старикова Н. А.* Высокомолек. соед., А, 1979, т. 21, № 8, с. 1727.
10. *Bonner D. C. J.* Macromolcc. Sci. Rev. Macromolec. Chem., 1975, v. 13, № 2, p. 263.
11. *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
9.VI.1981

УДК 541(64+15)

## ИЗМЕНЕНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПЛЕНОК В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

*Бурухин С. Б., Красногоров А. И., Сутягин В. А.*

Гетерогенные привитые сополимеры, получаемые методом радиационной прививочной полимеризации в режиме формирования барьерных слоев, обладают рядом особенностей, отличающих их от привитых сополимеров, получаемых методом постэффекта или прямым методом при малых мощностях дозы. В частности, такие сополимеры характеризуются пониженными значениями коэффициентов диффузии и проницаемости [1], что позволяет использовать их в качестве герметизирующих материалов. Однако вопрос о термоустойчивости и, в конечном итоге, работоспособности подобных гетерогенных систем в широких температурных пределах эксплуатации практически не исследован.

Данная работа посвящена изучению влияния термообработки на параметры массопереноса перспективных в практическом отношении пленок из полиимida (ПМ) и ПЭ, модифицированных прививкой полиакролеина (ПАЛ).

Прививку ПАЛ осуществляли облучением пленок в парах мономера ( $T=23^\circ$ ,  $p/p_s \sim 0,9$ ) ускоренными электронами с  $E=0,8 \cdot 10^{-13}$  Дж ( $I=0,5$  кВт/кг). Полимерными подложками служили промышленная ПЭ-пленка толщиной  $\sim 100$  мкм и ПМ-пленка толщиной  $\sim 45$  мкм.

Термообработку образцов проводили на воздухе.

Проницаемость кислорода изучали с помощью хроматографа ЛХМ-72. Коэффициенты диффузии рассчитывались по методу Дайнса [2].

Данные по механическим свойствам получены на приборе УМИВ-3 при скорости нагружения  $0,83 \cdot 10^{-4}$  м/с. Размеры образцов измеряли на вертикальном оптиметре ИКВ-3 и микроскопе МБИ-6.

Результаты по изменению веса образцов в процессе термообработки получены на дериватографе системы «Paulik – Paulik – Erdey» при скорости нагревания  $0,04$  град/с.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Микрофотографии поверхности образцов получены на растровом электронном микроскопе РЭМ-200.