

Изменение концентрации перекиси описывается уравнением

$$\frac{d[\Pi]}{dt} = \frac{k_2[M]w_{\text{и}}}{\mu k_x[X]} + k_3[\Pi] \left(\frac{\alpha k_2[M]}{\mu k_x[X]} - 1 \right),$$

откуда следует, что при $[X] \ll [X]_{\text{кр}} = \alpha k_2[M]/\mu k_x$ величина $[\Pi]$ возрастает со временем, причем при $[X] < [X]_{\text{кр}}$ автоускоренно. Это приводит к быстрому расходованию ингибитора

$$-d[X]/dt = (w_{\text{и}} + \alpha k_3[\Pi])/\mu$$

В противном случае концентрация полимерной перекиси достигает стационарного значения, а ингибитор расходуется с меньшей скоростью, приводя к появлению длительных периодов индукции.

Из экспериментальных данных следует, что величина критической концентрации увеличивается с ростом температуры (рис. 3). Температурная зависимость этой концентрации описывается уравнением Аррениуса с энергией активации 65 кДж/моль. Однако разность энергий активации реакций роста и ингибирования $(E_2 - E_X) \approx 40$ кДж/моль [3]. Высокое значение найденной энергии активации можно объяснить снижением роли клеточного эффекта с ростом температуры [7], что должно приводить к увеличению α .

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Кожевников Н. В., Рафикова Э. А., Степухович А. Д., Томашук В. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2448.
2. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 711.
3. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977, с. 176.
4. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1968, с. 686.
5. Тверогов Н. Н., Матвеева И. А., Володькин А. А., Кондратьева А. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 347.
6. Bamford C. H., Morris P. R. Makromolek. Chem., 1965, B. 87, S. 73.
7. Эманэль Н. М., Заиков Г. Е., Майкус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973, с. 279.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
5.I.1982

УДК 541(64+8):539.2

О ВОЗМОЖНОСТИ НЕАДДИТИВНОЙ РАСЧЕТНОЙ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

Притыкин Л. М., Зюзь В. Т., Онучко А. И.

Параметр растворимости δ представляет собой одну из основных характеристик полимеров, отражающих суммарную энергию межмолекулярных взаимодействий. Благодаря относительной несложности экспериментального определения и наличию известного физического смысла [1] величина δ широко привлекается для решения ряда вопросов физикохимии и технологии высокомолекулярных соединений [2]. Значительно более ограничены возможности соответствующих подходов применительно к статистическим сополимерам, поскольку в общем случае неясен вид функции $\delta_{ij}=f(\delta_i, \delta_j)$. Как следствие, на практике используют аддитивную схему [3], основанную на достаточно грубых приближениях

$$\delta = \sum_i c_i^m \delta_i, \quad \delta = \sum_i \varphi_i \delta_i \quad [4] \text{ или } \delta = \sum_i v_i^m \delta_i \quad [5] \quad (c_i^m, \varphi_i \text{ и } v_i^m - \text{соответствующие мольные и объемные доли})$$

составлено мольные и объемные доли, а также мольные объемы i -тых сомономеров). Однако привлечение или этих, или более сложных функций [6] или специально найденных наборов инкрементов [7] приводит не только к заметному расхождению результатов расчета с экспериментом, но и к физически некорректному выводу о линейной зависимости параметра растворимости статистических сополимеров от их состава. Последний факт в самое последнее время экспериментально подтвержден на примере сополимеров винилхлорида с акрилонитрилом (АН), метилметакрилатом (ММА) и винилацетатом (ВА) [8].

Это и понятно, так как из общих соображений следует, что содержание сомономера в макромолекуле должно быть нелинейно связано с изменением ее гибкости как функции поляризуемости и дипольного момента; полукачественная оценка влияния этих факторов выполнена недавно Пейфером [9]. Экстремальный характер зависимости гибкости цепей от их состава был экспериментально обнаружен на примере статистических сополимеров стирола и MMA при изучении фотоэластического эффекта [10] и оптической анизотропии [11], а также методами вискозиметрии [11–13] и высокоскоростной мембранный осмометрии [13]. По-видимому, только величина ван-дер-ваальсова объема макромолекул монотонно возрастает с увеличением содержания в них сомономеров [14], и по этой причине данный параметр принципиально не пригоден для введения в различные (в том числе аддитивные [6]) формулы расчета δ статистических сополимеров.

С учетом этих фактов для расчетной оценки параметра растворимости статистических сополимеров, не основанной на концепции аддитивности, представляется оправданным обратиться к представлениям термодинамики смесей высокомолекулярных соединений.

В простейшем случае, отвечающем аддитивному приближению, энергия когезии сополимера E_{12}^c рассматривается как сумма соответствующих энергий отдельных гомополимеров, пропорциональных мольным концентрациям сомономеров. Дифференцирование E^c на составляющие обычно проводят в рамках двумерной модели растворимости [15], однако при этом выделяют полярную и неполярную компоненты, что применительно к сополимеру сводится к учету вкладов повторяющихся звеньев различной химической природы. Тогда, согласно определению [7], выражая параметр растворимости через плотность энергии когезии, имеем $\delta_{12}^2 = \sum_i (c_i^m \delta_i)^2$.

Кроме того, необходимо, очевидно, принять во внимание взаимодействие i -того и j -того звеньев. Используя вывод известного уравнения для изменения внутренней энергии системы при смешении ее компонентов как функции c^m , φ , v^m и E^c [3], нетрудно убедиться, что энергия контактов между разнородными звеньями ($i-j$) может быть описана как среднегеометрическая величина энергий контактов между одинаковыми звеньями¹ ($i-j$), т. е., переходя к искомой характеристике, $\delta = (c_i^m c_j^m \delta_{ij})^{1/2}$.

Суммируя изложенные соображения, получаем конечное выражение для параметра растворимости статистических двойных сополимеров

$$\delta_{12}^2 = (c_1^m \delta_1)^2 + (c_2^m \delta_2)^2 + c_1^m c_2^m \delta_1 \delta_2,$$

¹ Строго говоря, это условие справедливо при наличии дисперсионного взаимодействия в однофазной системе [1]. В рассматриваемом случае взаимодействия i -того и j -того звеньев данное ограничение несущественно, и принцип среднегеометрического соответствия может быть распространен и на сополимеры, упаковка которых стабилизирована иными типами сил.

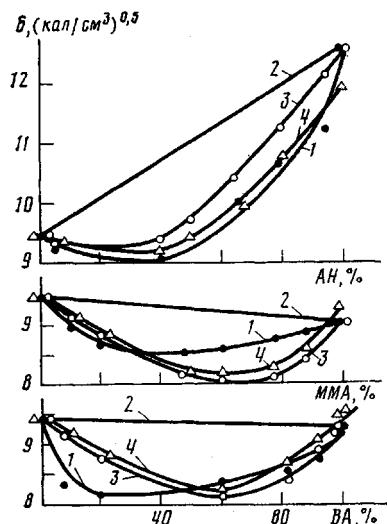


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость параметра растворимости δ_{12} от состава сополимеров винилхлорида с АН (а), ММА (б) и ВА (в); 1 – экспериментальные, 2–4 – расчетные значения, полученные по аддитивному уравнению (2) и по предложенному уравнению по опытным (3) и расчетным величинам δ гомополимеров (4)

Рис. 2. Зависимость параметра растворимости δ_{12} от состава сополимеров бутадиена с АН (а) и стиролом (б); расчетные значения получены по аддитивному (1) и предложенному (2) уравнениям

которое не приводит к линейным зависимостям δ – состав, характерным для расчетных схем, основанных на концепции аддитивности.

Справедливость этого уравнения оценена на примере статистических сополимеров винилхлорида с АН, ММА и ВА, параметры растворимости которых измерены [8] методом ГЖХ. Сопоставление экспериментальных данных (рис. 1, кривая 1) с результатами расчета [8], выполненными по аддитивному уравнению Шнейера [6] (рис. 1, прямая 2) и предложенной формуле (рис. 1, кривая 3), показывает, что характер кривых 1 и 3 близок во всех трех случаях. В согласии с приведенными исходными соображениями расчетные зависимости экстремальны, причем коэффициенты их корреляции с опытными кривыми достаточно высоки, составляя, например, для сополимера винилхлорида с АН 0,978. Еще лучшего совпадения можно ожидать при подстановке в предложенную формулу величин $\delta_{\text{ПАН}}$, $\delta_{\text{ПММА}}$ и $\delta_{\text{ПВА}}$, уточненных по расчетному методу Аскадского [16], наиболее объективному из известных методов, учитывающему значения ван-дер-ваальсовых объемов и коэффициентов упаковки полимеров². В этом случае кривые 4 и 1 расположены ближе друг к другу, чем кривые 3 и 1, и для трех рассмотренных систем коэффициенты корреляции составляют 0,986, 0,750 и 0,604.

Не менее показательны найденные по предложенному уравнению параметры растворимости сополимеров бутадиена с АН и стиролом (рис. 2). В обоих случаях расчет по значениям $\delta_{\text{ПБ}}$, $\delta_{\text{ПАН}}$ и $\delta_{\text{ПС}}$, уточненным согласно методу Аскадского [16], приводит к экстремальным зависимостям, более объективно отражающим изменение энергии межмолекулярного взаимодействия в сополимерах с ростом содержания в них второго сомономера, чем прямые, построенные по величинам δ [17], полученным на базе аддитивной схемы Смолла [7].

Особый интерес представляет сопоставление результатов расчета со значениями δ , измеренными наиболее точным методом обращенной газо-

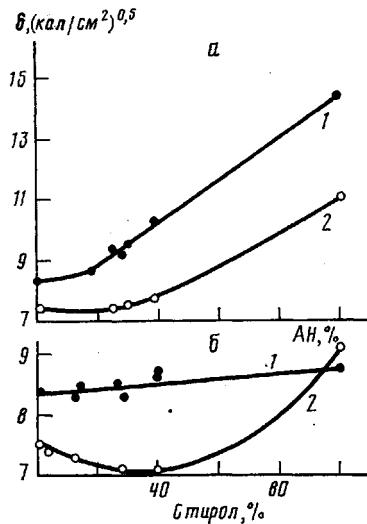


Рис. 2

² Здесь и ниже исходные данные для расчета δ , отсутствующие в статье [16], взяты из работы [14].

вой хроматографии. Определение по предложенному уравнению параметра растворимости СКЭП Vistanol-404 (содержание пропилена 40%), исходя из найденных по методу Аскадского значений $\delta_{\text{пз}}$ [14] и полученного методом обращенной газовой хроматографии $\delta_{\text{пп}}$ [18], приводит к конечной величине 7,3 (лит. данные 7,6 [18]). Аналогичный расчет для изобутилен-изопренового сополимера (бутилкаучук БК-2045 с содержанием изопрена 2%) по δ полизобутилена [16] (метод Аскадского) и δ полизопрена [18] (метод обращенной газовой хроматографии) дает величину 7,8, точно совпадающую с лит. данными [17]; в работе [19] было получено значение $\delta=8,15$, однако в этой работе были использованы существенно менее точные методы набухания и вискозиметрии.

Таким образом, с помощью предложенного уравнения, исключающего необходимость привлечения концепции аддитивности, может быть выполнена надежная количественная оценка параметров растворимости статистических сополимеров различной химической природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Колмакова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 483.
2. Gardon J. L. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. N. Y. L.-S.: Wiley-Intersci., 1966, v. 3, p. 833.
3. Scatchard G. Chem. Revs, 1931, v. 8, № 2, p. 321.
4. Krause S., Smith A. L., Duden M. G. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 10, p. 2144.
5. Scott R. L., Magat M. J. Polymer Sci., 1949, v. 4, № 4, p. 555.
6. Schneier B. Polymer Letters, 1972, v. 10, № 3, p. 345.
7. Small P. A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, № 1, p. 71.
8. Шилов Г. И., Овчинников Ю. В., Кронман А. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 199.
9. Peiffer D. G. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 3, p. 369.
10. Цветков В. Н., Крым И. А. Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим., 1959, № 4, с. 26.
11. Сказка В. С., Магарик С. Я., Павлов Г. М., Роут Х., Тарасова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 157.
12. Price F. P. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, № 63, p. 1.
13. Chiantore O., Casorati E., Costa L., Guaita M. Makromolek. Chem., 1979, v. 180, № 10, p. 2455.
14. Притыкин Л. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 757.
15. Van Arkel A. E. Trans. Faraday Soc., 1946, v. 42, № 1, p. 81.
16. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
17. Scheehan C. J., Bisio A. L. Rubber Chem. and Technol., 1966, v. 39, № 1, p. 149.
18. Ito K., Guillet J. E. Macromolecules, 1979, v. 12, № 9, p. 1163.
19. Крохина Л. С., Затьева Т. В., Шелест П. И., Кулезнев В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 147.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
1.II.1982

УДК 541(64+126)

ВЛИЯНИЕ ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ВОЛОКОН НА ГОРЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А.

Придание пониженной горючести полимерным композиционным материалам (КМ) может быть осуществлено двумя путями: модификацией КМ путем введения специальных добавок в связующее; модификацией армирующего волокна с целью понижения горючести КМ.

Первое направление является традиционным и достаточно изученным. Последнее показано на примере огнезащищенных вискозных волокон, при применении которых была достигнута повышенная огнестойкость КМ,