

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
С ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОКСИДОМ**

Нургалиева Ф. Ф., Сагдиева З. Г., Ташмухамедов С. А.,
Тиллаев Р. С.

Привитые сополимеры — специфический класс полимеров разветвленной структуры, которые по своим свойствам имеют много общего со смесями полимеров, но часто обладают необычной комбинацией физических свойств.

Представляют интерес сравнительные исследования межмолекулярных полимер-полимерных взаимодействий в смесях полимеров и их привитых аналогах.

Цель настоящей работы — изучение термодинамики взаимодействия полимерных цепей в привитом сополимере ПВС с поливинилпироридиноксидом (ПВПО) и этих полимеров в смесях, для чего использовали метод

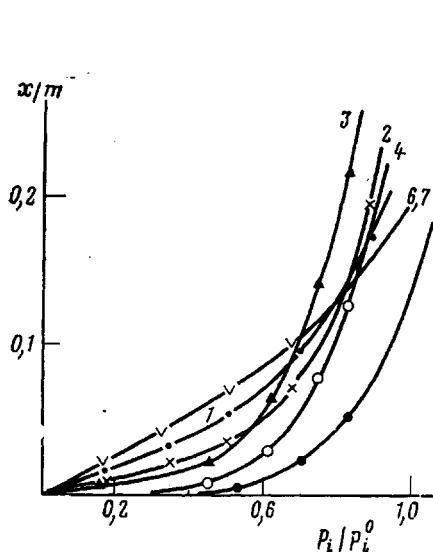


Рис. 1

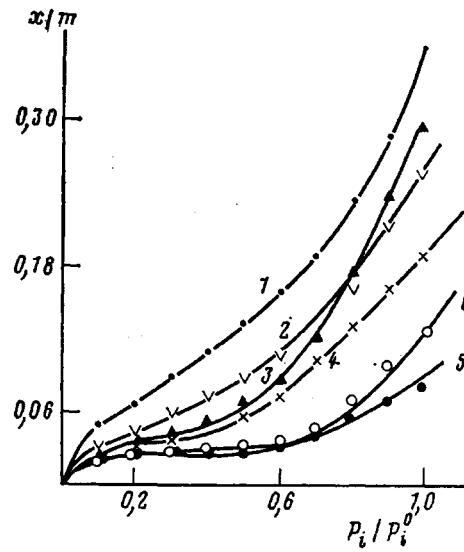


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды привитыми сополимерами, содержащими 9,5 (1); 18,5 (2); 21,7 (3); 39,7 (4); 43,8 (5); 61,1 (6) и 68,9% ПВПО (7). Здесь и на рис. 2 $T = 298$ К

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды ПВПО (1), ПВС (6) и смесями полимеров при $\text{ПВС : ПВПО} = 0,1 : 0,9$ (2); $0,3 : 0,7$ (3), $0,4 : 0,6$ (4), $0,5 : 0,5$ (5)

определения свободной энергии смешения двух полимеров, предложенный в работе [1].

Привитые сополимеры ПВС-ПВПО получили методом одновременного облучения смесей ПВС и мономера 4-винилпироридина при разных соотношениях полимер — мономер. Описание исходных реагентов, методика синтеза, выделение и идентификация привитых сополимеров ПВС — ПВП, дальнейшее окисление боковых цепей поли-4-винилпироридина в ПВПО описаны в работе [2]. Изотермы сорбции воды привитыми сополимерами и смесями снимали на высоковакуумной установке типа весов Мак-Бена [3] и обрабатывали по методике [4]. Молекулярные массы ПВС= $2,4 \cdot 10^4$; ПВПО= $2,06 \cdot 10^5$.

На рис. 1 и 2 представлены изотермы сорбции паров воды привитыми сополимерами и их смесями, из которых видно, что наибольшей сорбционной способностью обладает ПВПО, наименьшей — ПВС. Изотермы сорбции привитых сополимеров и смесей располагаются между ними. По мере увеличения содержания ПВПО в смесях и привитых сополимерах сорбционная способность возрастает.

Об изменении растворяющей способности растворителя судят по изменению термодинамических функций при взаимодействии растворителя с привитыми сополимерами по сравнению с исходными полимерами. На рис. 3 представлена зависимость средней свободной энергии смешения Δg гомополимеров от состава в смесях (кривая 1) и в привитых сополи-

мерах (кривая 2). Для обеих систем во всей области составов $\Delta g < 0$, это однозначно свидетельствует о самопроизвольном смешении гомополимеров.

Из рис. 3 следует, что кривая для привитого сополимера проходит ниже кривой для смеси, т. е. привитые сополимеры более совместимы, чем смеси, что подтверждают данные работы [5], где показано, что полимеры лучше смешиваются после образования блок-сополимеров, чем в смесях. Обращает на себя внимание немонотонный характер кривой 2, а именно наличие выпуклого квадрупа участка для привитого сополимера, что свидетельствует о возможности микрорасслоения этих систем в указанной области составов ($\omega_2 = -0,56$ и $0,60$). Определяемые значения

Рис. 3. Зависимость средней свободной энергии смешения полимеров от весовой доли ПВС в смеси (1) и в привитом сополимере (2)

Δg непосредственно связаны с величинами параметра термодинамического сродства χ'_{23} , вычисляемыми по уравнению Скотта [6] с использованием теорий Флори — Хаггинса и Флори — Скотта

$$\chi'_{23} = \frac{\ln \varphi_s + (1-\varphi_s) - \ln a_1 + (\chi'_{1s}\varphi_1 + \chi'_{2s}\varphi_2)(1-\varphi_s)}{\varphi_1\varphi_2}$$

где φ_s , φ_1 , φ_2 — объемные доли растворителя, первого и второго компонентов смеси (привитого сополимера) соответственно; a_1 — активность растворителя; χ'_{1s} , χ'_{2s} — параметры термодинамического сродства компонентов с растворителем. Возможность применения этого уравнения к системам, для которых рассчитаны свободные энергии смешения, убедительно показана в работе [7]. Для совместимой системы НЦ—ПВА получены отрицательные и достаточно большие значения Δg и отрицательные значения параметра χ'_{23} . При рассмотрении таких данных по теории Скотта считается, что для несовместимых систем $\chi'_{23} > 0$, а отрицательные значения χ'_{23} свидетельствуют о хорошей совместимости полимеров.

Для системы ПВС—ПВПО, как показано ниже, получаются отрицательные значения χ'_{23} и для смесей и для привитых сополимеров.

$$\begin{array}{lllll} \text{ПВС:ПВПО} & 0,1:0,9 & 0,3:0,7 & 0,4:0,6 & 0,5:0,5 \\ \chi'_{23} & -0,15 & -2,16 & -3,58 & -5,03 \end{array}$$

Значения χ'_{23} сополимеров, содержащих 39 и 43% ПВПО при $\varphi_2 = 0,98$ равны соответственно: $-1,9$ и $-3,8$. Отрицательные значения χ'_{23} для привитого сополимера в области выпуклого участка кривой противоречат литературным данным, где область микрорасслаивания соответствует положительным значениям χ'_{23} [7]. По-видимому, эффект микрорасслаивания системы необходимо подтвердить электронно-микроскопическими исследованиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978, с. 544.
2. Сагдиева З. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТИЦ, 1983, с. 27.
3. Тагер А. А., Каргин В. А. Коллоид. журн., 1948, т. 10, № 6, с. 455.
4. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.
5. Meier D. J. J. Polymer Sci., 1969, № 26, р. 81.
6. Scott R. Z. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 1, p. 279.
7. Тагер А. А., Блинов В. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 657.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
6.I.1985

УДК 541.64:532.72

О РОЛИ ДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Жукова Т. И.,
Бессонов М. И.

При проведении кинетических исследований важно знать, в кинетической или диффузионной области осуществляется наблюдаемый процесс. При высоких температурах в ПИ, как и в других полигетероариленах, возможно протекание термической, термоокислительной и гидролитической деструкции [1]. Интенсивность термоокисления должна зависеть от скорости проникновения кислорода в глубь полимера, а термогидролиза — от скорости выхода воды, которая в принципе может выделяться при разложении даже бездефектного ПИ.

Кинетические исследования деструкции ПИ проводятся довольно широко [1–7]. Их результаты обычно толкуются в предположении, что процесс проходит в кинетической области. Чтобы выяснить, насколько это обосновано, исследовали деструкцию пленок разной толщины из широко известного полипиromеллитимида ПМ.

Эксперименты проводили в изотермическом режиме на воздухе и в инертной атмосфере. О ходе деструкции судили по потере веса и по уменьшению прочности пленок. Пленки разной толщины были либо промышленного производства (типа ПМ-1), либо изготовлены в лаборатории методом термической циклизации в строго одинаковых условиях.

На рис. 1 изображены изотермы потерь веса ΔP пленками разной толщины на воздухе. Видно, что при увеличении толщины от 12 до 75 мкм скорость потери веса закономерно уменьшается. Если этот эффект связан только с замедлением диффузии кислорода в объем полимера при возрастании толщины образца, то он должен проявлять при испытаниях в инертной среде. Однако, как видно из рис. 2, отмеченное различие в потерях веса пленками в атмосфере гелия (при температурах 450, 475 и 500°) столь же существенно, как и на воздухе. Более того, количественная зависимость между скоростью потери веса $\Delta P/\Delta t$ на квазилинейном участке изотерм и толщиной h образца одинаковы в обоих случаях. Как видно из рис. 3, изотермы можно описать уравнением

$$\ln \frac{\Delta P}{\Delta t} = A - \alpha h,$$

где постоянная α не зависит от температуры и среды. Ее численное зна-