

тод, как известно [6], позволяет исследовать поверхностные слои вещества на глубину до 2–3 нм, и следовательно, сигнал фотоэлектронного спектра пропорционален степени покрытия полимером подложки θ ($\theta = I : I_0$, где I — интенсивность сигнала спектра какого-либо атома макромолекулы, I_0 — интенсивность сигнала, соответствующего полному покрытию полимером подложки).

На рисунке показана зависимость θ от массы перенесенного полимера, которая определялась масс-спектрометрически [4]. Видно, что полное покрытие полимером подложки достигается при толщине слоя 3–10 нм (изгиб на графике $\theta=f(\delta)$), и, следовательно, характерный размер переносимого элемента имеет величину, близкую к размеру клубка макромолекулы [3].

Таким образом, факт перенесения неповрежденных макромолекул с поверхности полимера и молекулярный характер этого процесса указывают на правильность предлагаемой модели строения поверхности полимерного тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наук. думка, 1972.
2. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 315.
3. Аллен Дж. В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, с. 19.
4. Поздняков О. Ф., Редков Б. П., Табаров С. Х. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1107.
5. Поздняков О. Ф. В кн.: «Кинетика деформирования и разрушения композитных материалов». Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1983, с. 57.
6. Кларк Д. Т. В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, с. 115.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
12.II.1986

УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.82

ФРАГМЕНТЫ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРIMОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Панина Н. И., Аверьянова В. М.

Перспективность практического применения ацетатов целлюлозы (АЦ) с содержанием 10–30% связанный уксусной кислоты определяется сочетанием растворимости в воде со специфическими свойствами природных полимеров, что позволяет создавать на их основе студнеобразные композиции, используемые в пищевой промышленности, медицине, парфюмерии.

Нами исследована зависимость температуры смешения от концентрации полимера в системе водорастворимый АЦ – вода – глицерин и рассчитаны термодинамические параметры. Это позволит определить пути целенаправленного формирования материалов на основе водорастворимых АЦ и будет способствовать выбору оптимальных условий получения высококачественных продуктов [1].

Объектами исследования служили студнеобразные образцы водорастворимого АЦ, полученные при добавлении глицерина в водные растворы полимера. Водорастворимый АЦ синтезировали из вторичного АЦ методом омыления с использова-

нием в качестве катализатора хлорной кислоты [2]. Фракционирование проводили, применяя в качестве осадителя этиловый спирт и ацетон [3].

Температуру плавления определяли методом ДТА с использованием модифицированного низкочастотного терморегистратора НТР-75 при скорости нагревания 1,5 град/мин. Ошибка при определении температуры составляла $\pm 0,5^\circ$ [4].

На рис. 1 приведены кривые ДТА для образца с $M=45 \cdot 10^3$ в смеси глицерина с водой при соотношении 6 : 4. Аналогичный вид имели остальные кривые. За температуру смешения принимали значение, которое соответствовало началу отклонения кривой ДТА в экзотермическую область.

Построенные кривые зависимости температуры плавления студнеобразных АЦ от концентрации полимера показали, что система имеет

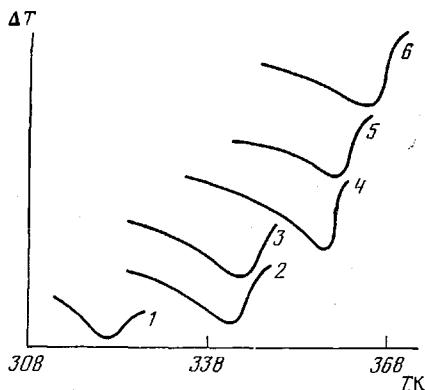


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА образцов АЦ с $M=45 \cdot 10^3$ и концентрацией полимера 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5) и 5% (6)

Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы на основе водорастворимого АЦ с $M \cdot 10^{-3}=77$ (1), 63 (2), 45 (3) и 23 (4)

Рис. 3. Зависимость T_{cp} от степени полимеризации для системы водорастворимый АЦ – вода – глицерин

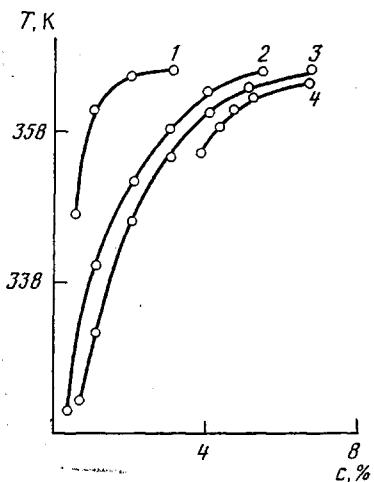


Рис. 2

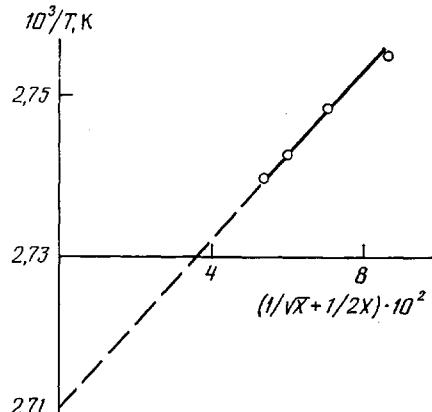


Рис. 3

ВКТС (рис. 2), которая повышается при увеличении ММ и смешается в сторону меньших концентраций водорастворимого АЦ.

В области концентраций 0,5–7% полимера при температуре ниже 80° в системе происходит расслоение с незавершенным выделением фаз и образованием студнеобразной структуры.

Для рассматриваемой системы по уравнению Флори [5] рассчитаны θ -температура и термодинамические параметры, что дает возможность охарактеризовать невозмущенные размеры макромолекул водорастворимого АЦ [6].

$$1/T_{cp} = 1/\theta [1 + 1/\psi_1 (X^{1/2} + 1/2 X^{-1})], \quad (1)$$

**Значения термодинамических параметров систем водорастворимый
АЦ – вода – глицерин, ГПЦ – вода, МЦ – вода**

| Система | θ, k | ψ_1 | k_1 | χ_1 |
|----------------------|-------------|----------|-------|----------|
| АЦ – вода – глицерин | 369,0 | 4,56 | 4,60 | 0,54 |
| ГПЦ – вода | 343,7 | 0,64 | 0,49 | 0,35 |
| МЦ – вода | 332,5 | 2,11 | 2,13 | 0,52 |

где T_{kp} — критическая температура, К; ψ_1 — энтропийный параметр, характерный для системы; X — степень полимеризации; θ — ВКТС полимера с $M \rightarrow \infty$ (рис. 3).

Энталпийный параметр k_1 вычисляли по формуле (2) с использованием значений критической температуры смешения полимера с наибольшей ММ.

$$k_1 = \theta \psi_1 / T_{kp} \quad (2)$$

Параметр взаимодействия полимера с растворителем χ_1 выражали через энтропийную и энталпийную составляющие

$$\chi_1 = \psi_1 + k_1 - \theta \quad (3)$$

Полученные значения термодинамических параметров приведены в таблице. Для сравнения указаны величины характеристик в системах метилцеллюлоза (МЦ) – вода [7] и гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) – вода [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974, с. 255.
- 2 Рахманбердиев Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1983. 190 с.
3. Kamide K., Saito M., Abe F. Polymer J., 1981, v. 13, № 5, p. 421.
4. Панина Н. И., Аверьянова В. М., Зеленов Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 9, с. 713.
5. Flory P. Principle of Polymer Chemistry. N. Y.: Ithaca Cornell Univ. Press, 1953.
6. Панина Н. И., Лозгачева В. П., Аверьянова В. М. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 14.
7. Kagemoto A., Baba J., Fujushiro R. Polymer J., 1972, v. 154, p. 105.
8. Kagemoto A., Tada K., Furuda M., Baba J. Mem. Osaka Inst. Technol. A, 1971, v. 15, p. 121.

Научно-исследовательский институт
химии при Саратовском государственном
университете им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
17.II.1986

УДК 541.64 : 537.22

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И АЛЮМИНИЯ

Сажина А. Б., Соколова Г. Д., Полозов Б. В.

В настоящее время исследованию композиционных материалов на основе полимеров уделяют большое внимание. Введение наполнителей в полимерную матрицу позволяет изменять ее свойства в нужном направлении, дает возможность сочетать свойства полимера и наполнителей.

Большое значение имеет регулирование электрофизических свойств полимерных материалов [1]. Для СВЧ-техники актуальной задачей явля-