

Содержание аминогрупп в полимерах находили ацилированием уксусным ангидридом по методике [12].

ПМР-спектры получали на спектрометре «Bruker WR-200 SY» в растворе ДМСО-Д₆; ИК-спектры – на приборе UR-20 в таблетках с КBr.

Динамический ТГА проводили на дериватографе МОМ (Венгрия); скорость нагревания на воздухе 5 град/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 391.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Acta Polymerica, 1982, B, 33, № 11, S. 647.
3. White J. E., Sciai M. D. Polymer, 1984, v. 25, № 6, p. 850.
4. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Никитина Ю. В., Ливен А. В., Юнников В. В., Ерж Б. В. А. с. 867001 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 26, с. 316.
5. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Ерж Б. В., Юнников В. В., Батенина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1758.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цыряпкин В. А., Юферов А. М., Кумсков В. Н., Колбина Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. Л., Пугина З. И. А. с. 1102794 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1984, № 26, с. 59.
7. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Цыряпкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 10, с. 740.
8. Sauers C. K. J. Organ. Chem., 1969, v. 34, № 8, p. 2275.
9. Cotter R. J., Sauers C. K., Whelan J. M. J. Organ. Chem., 1961, v. 26, № 1, p. 10.
10. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983, с. 272.
11. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Ерж Б. В., Егоров А. М. А. с. 957547 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1985, № 33, с. 238.
12. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. М.: Госхимиздат, 1968, с. 674.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1985

Кемеровское научно-производственное
объединение «Карболит»

УДК 541.64:532.77.536.7:539.2

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ПОЛЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ ВОЛОКОН

Андреева В. М., Будницкий Г. А., Тагер А. А.,
Шильникова Н. И., Бакунов В. А., Майборода Л. Ф.

Для разделения газовых и жидкых смесей широко используют полимерные мембранны в виде плоских пленок и полых волокон [1]. Для выбора оптимального состава исходного раствора и температуры формования волокна необходимо исследование фазового равновесия формуемых систем.

Цель настоящей работы – изучение фазовой диаграммы системы ацетат целлюлозы (АЦ) – ПЭГ – ДМАА, применяемой в практике для формования полого селективного волокна. Для построения диаграммы состояния трехкомпонентной системы изучали также фазовое равновесие бинарных систем.

Использовали АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 55% и $M=7 \cdot 10^3$. ПЭГ имел $M=1500$. ММ обоих полимеров определяли вискозиметрически, используя константы, предложенные в работах [2, 3]. ДМАА (ч.д.а.) очищали вакуумной перегонкой над гидридом лития.

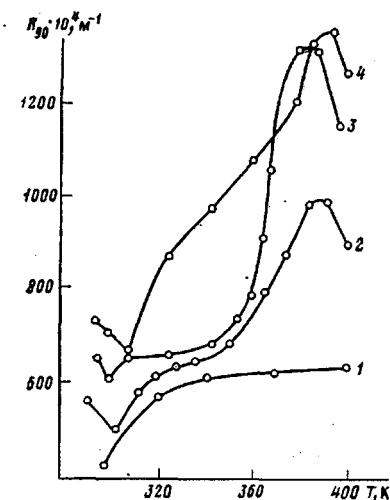


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости рэлеевского коэффициента рассеянного света под углом 90° системами АЦ : ДМАА = 20 : 80 (1), АЦ : ПЭГ : ДМАА = 8 : 38 : 54 (2), АЦ : ПЭГ : ДМАА = 30,5 : 15,8 : 53,7 (3) и АЦ : ПЭГ : ДМАА = 13 : 25 : 62 (4)

Рис. 2. Зависимость размеров рассеивающих свет частиц от температуры для системы АЦ : ПЭГ : ДМАА = 25 : 23 : 52

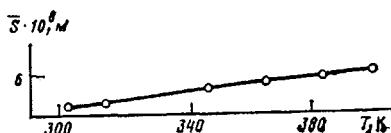


Рис. 2

Фазовые диаграммы изучали методом точек помутнения. В случае систем, обогащенных компонентами с близкими значениями показателей преломления (АЦ и ДМАА), о температуре фазового разделения $T_{\text{фр}}$ судили по максимуму температурной зависимости R_{90} рэлеевского коэффициента рассеянного света под углом 90°.

Жидкие бинарные и трехкомпонентные системы разной концентрации готовили в запаянных ампулах. Всего было приготовлено ~100 ампул, которые выдерживали для гомогенизации систем в течение нескольких часов при 323–333 К. Смеси АЦ – ПЭГ готовили в виде пленок, отлитых из 5%-ных растворов, содержащих полимеры в заданном весовом соотношении. Жидкие смеси в ампулах и пленки помещали в воздушный термостат, температуру в котором изменяли со скоростью 3 град/ч. За появлением помутнения следили визуально, и за равновесную $T_{\text{фр}}$ принимали температуру появления и исчезновения помутнения, которые различались не более чем на 1°.

Светорассеяние измеряли с помощью серийного фотоэлектрического прибора ФПС-3, кюветами служили запаянные ампулы.

На рис. 1 приведена типичная температурная зависимость R_{90} . Видно, что R_{90} для бинарной системы АЦ – ДМАА возрастает при нагревании, достигая практически насыщения. Это указывает на то, что в изученном диапазоне температур система не расслаивается. В противоположность этому для трехкомпонентных систем при нагревании наблюдали увеличение R_{90} с последующим спадом, что свидетельствует о резком нарастании флуктуаций концентрации и о фазовом разделении системы. Аналогичная зависимость $R_{90}(T)$ была описана ранее для системы ПС – циклогексан [4].

В области 303–310 К на кривых 2–4 (рис. 1) наблюдается минимум. Рост R_{90} с понижением T является результатом возрастания флуктуаций концентрации, обусловленных кристаллизацией ПЭГ. Образование сферолитов ПЭГ обнаружили с помощью поляризационного микроскопа.

Была сделана попытка расчетов размеров рассеивающих свет частиц в изученных растворах по данным об угловой зависимости рэлеевского рассеяния света. С этой целью использовали уравнение [5]

$$R(\theta) = R(0) \exp \left\{ -\frac{1}{3} \bar{S}^2 h^2 \right\} \quad \text{или} \quad \ln R(\theta) = \ln R(0) - \frac{1}{3} \bar{S}^2 h^2, \quad (1)$$

где $R(\theta)$ и $R(0)$ – рэлеевское рассеяние под некоторым углом θ и под $\theta=0$; \bar{S} – средний радиус инерции частиц, h – волновой фактор, равный $\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$.

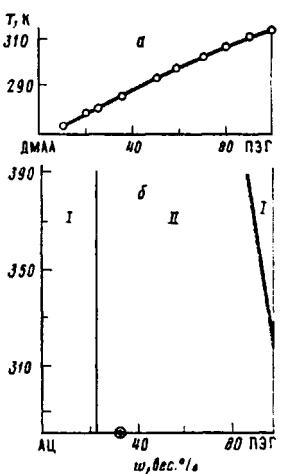


Рис. 3. Диаграммы состояния систем ПЭГ – ДМАА (а) и АЦ – ПЭГ (б). Точка на оси абсцисс отвечает соотношению полимеров в формовочной системе. I – области гомогенных систем, II – области гетерогенных

Значения S рассчитывали по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln R(\theta) - \sin^2 \frac{\theta}{2}$. Минимальное значение $S = 130 \cdot 10^{-10}$ м, найденное из измерений для разбавленного раствора АЦ в ДМАА ($c = 0,02\%$), может быть отнесено к отдельным молекулам.

Размеры рассеивающих свет частиц в трехкомпонентной системе (рис. 2) в 5–6 раз превышают молекулярные размеры и при нагревании увеличиваются незначительно. Следовательно, резкое возрастание R_{90} вблизи температуры фазового распада (рис. 1) обусловлено увеличением не размеров, а количества рассеивающих свет частиц.

АЦ неограниченно смешивается с ДМАА в изученном диапазоне температур 290–420 К. Диаграмма состояния системы ПЭГ – ДМАА (рис. 3) имеет вид кривой ликвидуса. Супензию ПЭГ, образовавшуюся при $< T_{\text{фр}}$ рассматривали с помощью поляризационного микроскопа. При $T < T_{\text{фр}}$ как из расплава ПЭГ, так и из его раствора в ДМАА выпадают сферолиты ПЭГ.

Диаграмма состояния системы АЦ – ПЭГ (рис. 3, б) имеет вид, характерный для аморфного разделения систем полимер – полимер, а именно: гомогенная область невелика и мало изменяется с температурой. Система АЦ – ПЭГ должна обладать ВКТР, которая недостижима из-за термического разложения полимера. Однако эта система имеет особенность, связанную с кристаллизацией ПЭГ, происходящей при ≤ 319 К. В мутных пленках смеси АЦ – ПЭГ при $T < 319$ К наблюдали сферолиты ПЭГ. Следовательно, для системы АЦ – ПЭГ характерно смешанное фазовое разделение как по аморфному, так и по кристаллическому типу [6]. Состав этой смеси, отвечающий соотношению полимеров, применяемому в технологии формирования полых волокон, соответствует гетерогенной области.

На рис. 4 представлены фазовые диаграммы трехкомпонентной системы при четырех температурах. Пограничную кривую на диаграмме проводили между точками, соответствующими гомогенным и гетерогенным составам. За гомогенные системы принимали при данной температуре те, для которых максимум на зависимости $R_{90}(T)$ не достигается.

ДМАА неограниченно смешивается с АЦ и ограниченно с ПЭГ, т. е. сосуществующие фазы, обогащенные АЦ, содержат ДМАА больше, чем фаза, обогащенная ПЭГ. Поэтому волны на диаграммах должны быть при всех температурах непараллельны основанию треугольника, и критический состав лежит на правой ветви бинодали. С изменением температуры гомогенная область возрастает не монотонно – при повышении T от 298 К

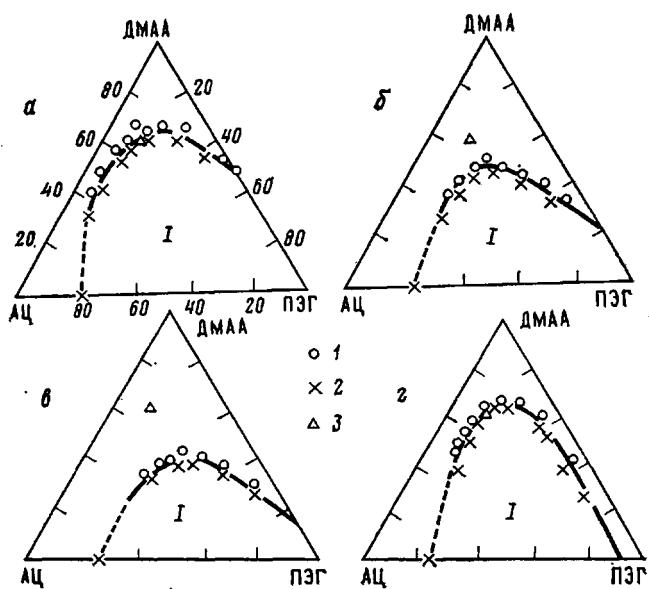


Рис. 4. Диаграммы состояния системы АЦ – ПЭГ – ДМАА при 298 (а), 308 (б), 313 (в) и 383 К (г). I – гомогенные, 2 – гетерогенные системы, 3 – формовочный состав. I – область гетерогенных систем

до 313 гомогенная область увеличивается вследствие плавления ПЭГ, а при 383 К она значительно уменьшается в результате аморфного фазового распада. Состав формовочной смеси при 298 и 383 К отвечает бинодали, а в области 313–383 К – гомогенным системам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981, с. 232.
2. Kamide K., Saito M. Polymer J., 1982, v. 14, № 7, p. 517.
3. Bailey F. E., Koleske I. V. Poly(ethylene oxide). N. Y.: Acad. Press, 1976, p. 174.
4. Тагер А. А., Аникеева А. А., Андреева В. М., Гумарова Т. Я., Черноскутова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1661.
5. Goebel K. D., Berry G. C. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 555.
6. Панков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1983, с. 272.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
5.X.1985