

ЛИТЕРАТУРА

1. *Collins G. L., Thomas N. W.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 8. P. 1819.
2. *Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 3. С. 698.
3. *Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Костюшкина В. Ю., Тихонов К. И.* // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 8. С. 1867.
4. *Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Хабарова Е. В., Тихонов К. И.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 6. С. 880.
5. *Громов В. Ф., Завьялова Е. Н., Абкин А. Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 44.
6. *Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Козлова В. Н., Тихонов К. И.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 8. С. 1110.
7. *Перелыгин И. С., Изосимова С. В., Кесслер Ю. М.* // Журн. структ. химии. 1968. Т. 9. С. 390.
8. *Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1766.
9. *Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 668.
10. *Темникова Т. Н.* Курс теоретических основ органической химии. Л., 1968. 1008 с.
11. *Райд К.* Курс физической органической химии. Л., 1972. 420 с.
12. *Скорик Н. А., Кумок В. Н.* Химия координационных соединений. М., 1975. С. 208.
13. *Ротинян А. Л., Зытнер Я. Д., Шошина И. А., Птицына Т. В., Сысоева В. В.* // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. «Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах». Л., 1975. С. 39.
14. *Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. 256 с.
15. *Кравцов В. И.* Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Л., 1969. 192 с.
16. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций. М., 1971. 592 с.
17. *Посон П.* Химия металлоорганических соединений. М., 1970. 238 с.
18. *Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Соколова Л. А.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 12. С. 1656.
19. *Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 2. С. 232.

1-й Ленинградский медицинский
институт им. акад. И. П. Павлова

Поступила в редакцию
21.I.1988

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

УДК 541.64:537.7:539.2

О ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ СМЕСИ ПОЛИСТИРОЛ — ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТ

Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Шифрин В. В.

Как известно, термодинамическое состояние смесей полимеров можно охарактеризовать либо фазовой диаграммой, показывающей области составов и температур, в которой компоненты бинарной системы совместимы, либо параметром термодинамического взаимодействия χ_{23} , связанным со свободной энергией смешения. В области термодинамической несовместимости могут возникать различные неравновесные состояния, являющиеся результатом незавершенного фазового разделения. В этом случае χ_{23} зави-

сит от температуры и состава бинарной смеси, а также от ее предыстории [1, 2]. Определение экспериментального значения χ_{23} тесно связано с микроструктурой смеси, которая зависит от тех же величин, что и X_{23} . Ранее [3] на основании определения χ_{23} для смесей был сделан вывод о том, что для термодинамически менее устойчивых смесей в расплаве (большее значение χ_{23}) характерна повышенная степень кристалличности в твердом состоянии и наоборот. В цитированной и других работах была установлена связь между термодинамическим состоянием компонентов в расплаве смеси и физическим состоянием смеси в твердом состоянии.

С этой точки зрения существенно выяснить взаимосвязь термодинамической устойчивости, характеризуемой χ_{23} , и микроструктурой смеси. Это возможно сделать (поскольку χ_{23} зависит от концентрации) путем исследования микроструктуры смесей разных составов и сопоставляя ее с χ_{23} . Известно, что смесь двух несовместимых полимеров в области, ограниченной бинодалью и спинодалью на кривой фазового равновесия, стремится к фазовому разделению. В силу кинетических и других причин это разделение остается незавершенным [2], и система остается в состоянии незавершенного фазового разделения сколь угодно долго. В этом случае к ней можно применять методы равновесной термодинамики, если время термодинамического эксперимента мало в сравнении со временем перехода системы в равновесное состояние. Этот случай всегда реализуется при определении параметров термодинамического взаимодействия компонентов в полимерных смесях. Вместе с тем сам параметр χ_{23} является термодинамической характеристикой, определяющей степень неравновесности системы [1].

Исследовали смесь атактического ПС и полибутилметакрилата (ПБМА). Средневязкостные ММ полимеров соответственно равны $5,0 \cdot 10^5$ и $6,0 \cdot 10^4$. Методика приготовления образцов подробно описана в работе [2]. Микроструктуру смеси изучали с помощью ИК-спектроскопии пропускания. Толщину пленок для этих исследований подбирали таким образом, чтобы обеспечить выполнение закона ЛамBERTA – БЭРА для анализируемых полос. Спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 со скоростью сканирования 25 и 64 см^{-1} , щелевая программа 4.

Определение параметров термодинамического взаимодействия проводили методом обращенной газовой хроматографии на ГЖ-хроматографе «Хром-5». Образцы предварительно размалывали на криогенном измельчителе, отбирали фракции диаметром 150 – 200 мкм и смешивали со стеклянными шариками диаметром 200 – 400 мкм. В качестве сорбата использовали о-ксилол, поскольку взаимодействие данного сорбата с каждым из компонентов примерно одинаково, следовательно, $\Delta\chi$ -эффект [4] не скрывается на сравнительной оценке величины параметра χ_{23} . Параметры χ_{23} рассчитывали по измеренным удерживаемым объемам за вычетом вкладов, вносимых адсорбией сорбатов инертной подложкой стеклянных шариков. Методика измерений и расчетов χ_{23} приведена в работе [5]. ИК-спектроскопические исследования проводили для образцов, полученных охлаждением расплава до комнатной температуры от тех температур, при которых определены параметры термодинамического взаимодействия между компонентами расплавленной смеси.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости параметра термодинамического взаимодействия χ_{23} исследуемой смеси в расплаве при двух температурах. Положительные значения χ_{23} свидетельствуют о том, что смесь ПС – ПБМА в расплаве несовместима во всем диапазоне составов. Сведения, приведенные в работе [6], также подтверждают несовместимость этой смеси. Снижение параметра χ_{23} при повышении температуры указывает на наличие ВКТС. Этот вывод подтверждается данными работы [7]. Таким образом, понижение температуры и переход от расплава к твердому состоянию увеличивает степень термодинамической несовместимости системы. Известно также, что при понижении температуры для полимер-полимерных систем фазовое разделение тормозится, и система остается в состоянии незавершенного микрофазового разделения.

На концентрационной зависимости χ_{23} (рис. 1) обращает на себя внимание некоторое снижение параметра термодинамического взаимодействия в диапазоне 20 – 40 вес. долей ПБМА. Несмотря на то что значения χ_{23}

в этой области составов остаются положительными, они уменьшаются по абсолютной величине, что свидетельствует о повышении термодинамической устойчивости системы в этом диапазоне составов.

В ИК-спектрах смесей этого состава наблюдается перераспределение интенсивности в сложной полосе ПС при $540/560 \text{ см}^{-1}$. Эти изменения не связаны с наложением полос ПБМА, так как последний в этой области спектра имеет очень слабую полосу при 520 см^{-1} , которая не вносит практически никакого вклада в спектр смеси в исследуемом диапазоне составов.

Полоса $540/560 \text{ см}^{-1}$ обусловлена неплоскостными колебаниями бензольного кольца и является конформационно-чувствительной [8]. Дублет связан с наличием в цепи ПС *транс*-($\nu_{tt}=540-544 \text{ см}^{-1}$) и *гош*-изомеров ($\nu_{gg}=560 \text{ см}^{-1}$). В спектре пленки с 30 вес. долями ПБМА относительная интенсивность полосы 560 см^{-1} снижается (рис. 2). Полоса валентных колебаний карбонильных групп при этом уширяется; ее полуширина увеличивается на 5 см^{-1} . Эффект воспроизводится с высокой степенью точности на пленках разной толщины. Представленные на рис. 2 фрагменты спектров приведены к одной толщине и получены как среднее из пяти измерений.

Снижение относительной интенсивности полосы 560 см^{-1} указывает на перераспределение поворотных изомеров в макромолекулах атактического ПС при введении в него ПБМА. Для количественной оценки этого эффекта необходимо разложить сложную полосу на составляющие. Разделение проведено нами по методу, предложенному в работе [9]. Полуширины полос 540 и 560 см^{-1} составляли соответственно 19 ± 1 и $29 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Результаты этого разложения также приведены на рис. 2. Отношение оптических плотностей в максимуме полос 540 и 560 см^{-1} в спектре чистого ПС после разложения составляет $2,20$, что совпадает с литературными данными [10]. В спектре смеси с 30 вес. долями ПБМА это отношение равно $2,70$. Для интегральных интенсивностей анализируемых полос значение этого параметра в спектре чистого ПС и смеси составляют соответственно $1,55$ и $1,90$. Таким образом, как по оптическим плотностям в максимумах полос, так и по интегральным интенсивностям отношение A_{540}/A_{560} в ИК-спектре смеси увеличивается в 1,2 раза. Это означает, что в смеси с ПБМА в макромолекулах ПС увеличивается статистический вес *транс*-изомеров.

В рамках поворотно-изомерной теории полимерных цепей изменение статистического веса того или иного изомера свидетельствует об изменении гибкости макромолекул [11]. В термодинамике смесей полимеров представления о влиянии окружения одного полимера на гибкость другого полимера впервые введены в новой теории Хаггинса в интерпретации работ [1, 12, 13]. В этих работах параметр термодинамического взаимодействия расписывается таким образом, что в него в явном виде входят члены, отражающие влияние одного полимера на гибкость цепей другого. Исходя из теории Хаггинса и Силберберга, в цитируемых работах были получены соотношения между некоторыми параметрами, характеризующими энтропию смешения [13]. Анализ этих выражений позволил прийти к выводу, что при вариации содержания одного полимера в другом следует ожидать существенного изменения размеров клубка. Полученные выражения были успешно применены для интерпретации формы спинодалей и кривых точек помутнения некоторых олигомер-олигомерных смесей с ВКС.

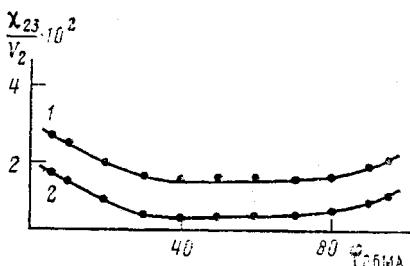


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметра термодинамического взаимодействия χ_{23} смеси ПС-ПБМА при 434 (1) и 454 К (2)

ИК-спектроскопические исследования смеси ПС – ПБМА проводили при комнатной температуре, т. е. в условиях незавершенного микрофазового разделения компонентов. Поэтому естественно полагать, что влияние ПБМА на гибкость макромолекул ПС реализуется преимущественно в межфазной области, доля которой с увеличением содержания ПБМА в смеси изменяется. ПС является слабополярным полимером. Его полярность обусловлена наличием в макроцепи бензольных колец. Последние легко поляризуются. Последовательность *транс*-изомеров атактического ПС характеризуется пространственным разделением полярных (бензоль-

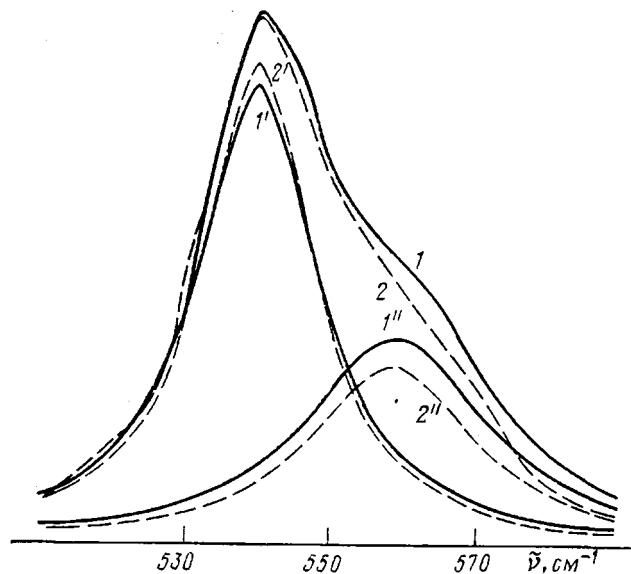


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров чистого ПС (1) и смеси ПС с 30 вес. долями ПБМА (2) в области $500-600 \text{ см}^{-1}$. Дисперсионные кривые $1'$, $1''$ и $2'$, $2''$ получены в результате разложения спектров 1 и 2

ные кольца) и неполярных (углеводородный хребет) группировок [10]. Очевидно, при понижении температуры расплава макромолекулы ПС, поляризующаяся, принимают в межфазном слое конформацию, обеспечивающую максимальное насыщение диполь-дипольных взаимодействий с макромолекулами полярного ПБМА, что приводит к повышению термодинамической стабильности смеси.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. // Докл. АН УССР. Б. 1988. № 3. С. 48.
- Липатов Ю. С. // Механика композит. материалов. 1983. № 5. С. 771.
- Несторов А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2665.
- Гагар А. А., Блинов В. С., Кириллова Т. И. // Композиц. полимер. материалы. 1987. № 32. С. 20.
- Липатов Ю. С., Несторов А. Е. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. 128 с.
- Полимерные смеси. Т. 1./Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. 1981. 550 с.
- McMaster L. P. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 5. P. 760.
- Дегант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
- Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1964. Т. 6. № 4. С. 647.
- Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 104.

11. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1956. 468 с.
 12. Koningsveld K., Stepto P. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 1166.
 13. Koningsveld K., Kleintjens L. A. // J. Polymer Sci. C. 1977. № 61. P. 221.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2.II.1988

УДК 541. 64:532.72

ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ И ДЕЙТЕРОПОЛИЭТИЛЕВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ПАРОВ H_2O и D_2O

Кондрашов Э. К., Рябых Л. И.

При исследовании диффузии воды в полимерах находят применение изотопные методы с использованием тритиевой метки [1] и тяжелой воды [2]. Однако изотопный эффект диффузии при этом не оценивался.

В настоящее время выявлено два типа изотопных эффектов: изотопный эффект, обусловленный различием масс изотопных ядер [3], и обнаруженный в последнее время магнитный изотопный эффект [4], связанный с различием магнитных моментов ядер.

Была осуществлена оценка изотопных эффектов при исследовании проницаемости ПЭ-пленки парами H_2O и D_2O . Различие H_2O и D_2O по массе составляет 10%, а по магнитному моменту — более 300% (0,86 ядерного магнетона у ядра дейтерия против 2,78 у ядра водорода).

Диффузионную проницаемость полимерных пленок определяли гравиметрическим методом с использованием стаканчиков специальной конструкции (рисунок), которая полностью предотвращает боковую утечку паров воды.

Проницаемость полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм
при $20 \pm 2^\circ$ при парциальном давлении паров H_2O
 $17,5$ мм рт. ст. и D_2O $15,2$ мм рт. ст.

Пленка	K, %	Пар	Q , $\text{см}^3/\text{см}^2\cdot\text{сут}$
ПЭНП	47 ± 5	H_2O	0,923
		D_2O	0,775
ПЭНП Дейтерополиэтиленовая	54 ± 5	H_2O	0,611
	52 ± 5	H_2O	0,269
		D_2O	0,234
ПЭВП	70 ± 5	H_2O	0,328
	88 ± 5	H_2O	0,269

Это было проверено при испытании стаканчиков с алюминиевой фольгой, когда в течение 1 мес не наблюдали испарения воды.

Результаты измерения количества прошедшей через пленку воды при указанном ниже парциальном давлении p таковы:

Пар	H_2O	H_2O (раствор KCl)	D_2O
p , мм рт. ст.	17,5	15,1	15,2
Q , $\text{см}^3/\text{м}^2\cdot\text{сут}$	1,703	1,503	1,368