

LiCl на процесс термоокислительного разложения ПВС правдивой остается первая гипотеза.

Элементный состав карбонизатов из термоокисленного ПВС и термоокисленного ПВС, предварительно обработанного 1%-ным раствором LiCl, свидетельствует о наличии в них малых количеств кислорода и водорода (табл. 2). Содержание углерода в карбонизате, полученном из ПВС, термоокисленного в присутствии LiCl, увеличивается. Это связано с тем, что LiCl является активным агентом дегидратации при предварительном термоокислении ПВС, что обусловливает более благоприятные внутренние структурные условия для формирования блочных полимерных карбонизатов, имеющих более высокую упорядоченность углеродной структуры и повышенную термостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие материалы. М., 1974. С. 376.
2. Забукас В. К., Андрюлайтене Р. Ю., Анюнене Й. А., Васюнина Г. В. // Тр. АН ЛитССР. Б. 1977. Т. 6(103). С. 87.
3. Забукас В. К., Андрюлайтене Р. Ю., Мачюлис А. Н. // ЛитССР. Б. 1978. Т. 1(104). С. 95.
4. Audebert R., Anbinea C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 7. P. 965.
5. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. С. 463.

Институт физико-технических
проблем энергетики АН ЛитССР
Каунасский политехнический
институт им. Антанаса Снечкуса

Поступила в редакцию
18.07.88

УДК 541.64:536.7

Т. Н. Базилюк, Е. В. Лебедев

ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ АНОМАЛИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ В ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

Исследовали поверхностные, адгезионные и термодинамические свойства бинарных полимерных систем на основе сополимера стирола и акрилонитрила (САН) с ПММА и ПА-12. Система САН – ПММА совместима в широком концентрационном интервале, а САН – ПА-12 – в очень узком. Для обеих систем наблюдали аномальное концентрационное изменение поверхностных (для смеси САН – ПА-12 и адгезионных) характеристик. Максимум указанных параметров расположен вблизи бинодали фазовой диаграммы со стороны однофазного состояния системы, а резкое понижение этих же параметров приходится на область, заключенную между бинодалью и спинодалью.

Качественное описание аномалей, возникающих при расслоении полимерных смесей, хорошо укладывается в рамки представлений, развитых Я. И. Френкелем, о критическом переходном состоянии. Полимер-полимерная система, попадающая в область предельных концентраций, при переходе из однофазного состояния в двухфазное испытывает аномальные изменения свойств, которые в первом приближении можно рассматривать по аналогии с критическими. Переходная область от гомо- к гетерогенному состоянию – сложная область непрерывного продвижения через цепь особых состояний и соответствующих им структур. Особое своеобразие рассматриваемой области в полимер-полимерных системах связано с обилием возможных структурных вариантов и быстрой сменой коллоидно-химического состояния, часто при самых незначительных изменениях соотношения компонентов.

Резкие структурные перестройки, сильное изменение межмолекулярных расстояний и взаимодействий не только количественно, но и качественно различны в до- и закритических интервалах переходной области, что соответствующим образом отражается в регистрируемых экспериментально аномалиях свойств. Закритические предпереходные явления можно связать с микрогетерогенным состоянием. Закритические явления характерны для возбужденных, с избыточной энергией систем, которые реализуются в концентрационном интервале, заключенном между бинодалью и спинодалью на фазовой диаграмме. Движущей силой этих явлений служит развитие флуктуаций, их переход от гомо- к гетерофазным и развитие межфазных взаимодействий в системе.

При исследовании систем в предпереходном состоянии выделяется также докритическая область — концентрационная область предела существования полимер-полимерных систем в виде бинарного раствора. В отличие от закритических процессы в докритической области определяются межмолекулярными взаимодействиями, в то время как в закритической — в основном межфазными.

Интересную информацию об окологритической области может дать измерение поверхностного натяжения γ системы.

С одной стороны, величина γ (характеристика межмолекулярного взаимодействия, прямо сопряженная с энергией когезии системы) должна резко отреагировать на возможное докритическое повышение энергии когезии, с другой — она очень чувствительна к присутствию низкомолекулярных примесей и ПАВ. Поэтому аномалию γ можно связать с перераспределением таких ПАВ с поверхности в межфазную зону возникающей при расслоении дисперсной коллоидной полимерной смеси, которая реализуется в метастабильной области. Именно так, предположительно (из-за отсутствия на то время экспериментальных данных по термодинамике для исследованной системы), трактовали эффект экстремального повышения поверхностного натяжения авторы работы [1], описавшие его первыми. Однако позднее, в работе [2] установили корреляцию концентрационного изменения γ с фазовым состоянием в бинарной полимерной системе ацетобутират целлюлозы — полиоксиметилен (АБЦ—ПОМ). Было показано, что для этой системы экстремальное повышение γ сопряжено с концентрационной областью существования предельной однофазной системы полимер — полимер, т. е. эффект трактовали как докритический.

Однако выводы, сделанные в результате рассмотрения лишь одной системы могут вызвать определенные сомнения. Кроме того, необходимо сравнение обсуждаемых эффектов в расслаивающихся системах и в системах совместимых.

В связи с этим цель настоящей работы — комплексное исследование термодинамических, поверхностных и адгезионных свойств систем с ограниченной совместимостью компонентов сополимер стирола и акрилонитрила — ПА-12 (САН — ПА-12) и совместимой — САН — ПММА.

Использовали промышленные полимеры САН (ТУ 6-05-1580-80), ПА-12 (ТУ 6-05-425-76), ПММА (ТУ 6-01-707-72). Термодинамический анализ проводили методом обращенной газовой хроматографии на хроматографе «Хром-3». В качестве сорбата для системы САН — ПА-12 использовали стирол, а для системы САН — ПММА — стирол при содержании САН 100–50% и ДМФА при таком же содержании ПММА. Образцы готовили способом, аналогичным описанному в работе [2]. Методика измерения, получение и подготовка образцов для поверхностных γ и объемных γ_{ob} слоев соответствующих бинарных полимерных композиций были такими же, как в работе [3].

В области малых добавок САН (рис. 1) поверхностное натяжение зависит от состава немонотонно. Так, при соотношении ПММА : САН = 98 : 2 зарегистрирован максимум γ (кривые 2, 3), особенно четкий для объемных слоев. Такое поведение системы, характерное для смесей с ограниченной

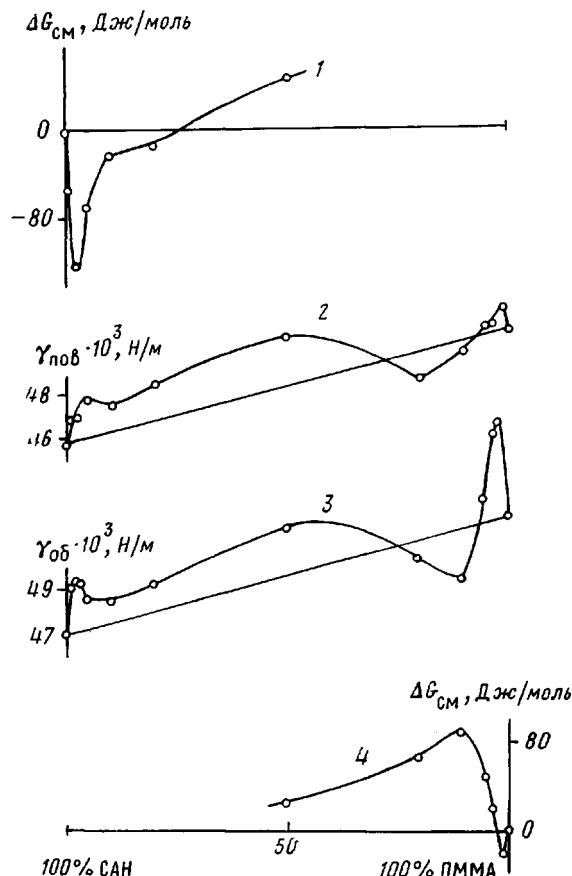


Рис. 1. Концентрационное изменение свободной энергии смешения $\Delta G_{\text{см}}$ при преимущественном содержании САН (1) и ПММА (4) и поверхностного натяжения для поверхностных (2) и объемных (3) слоев композиций системы ПММА – САН

совместимостью компонентов [3] для САН – ПММА требует пояснений.

Известно [4], что система САН – ПММА может быть неограничено совместимой (при условии, если содержание акрилонитрильных (АН) блоков в сополимере 9–30%). Кроме того, известно [4], что для системы характерно наличие НКТС, которая при содержании АН 9–30% равна 423 К. Однако, если содержание таких блоков больше (или меньше) указанных пределов, область взаимной растворимости компонентов сужается. В зависимости от этого при комнатной температуре (т. е. при температуре регистрации поверхностного натяжения) система может быть полностью совместимой или давать полимер-полимерный раствор (по крайней мере со стороны избыточных содержаний САН) в широкой концентрационной области.

С помощью метода обращенной газовой хроматографии было установлено, что температура стеклования T_c сополимера составляет 381 К. Такой T_c соответствует САН, содержание АН-блоков в котором 37–38% [5]. Был сделан вывод о том, что система не относится к неограничено совместимым. Рассмотрение зависимости $\Delta G_{\text{см}} = f(c)$, представленной на рис. 1 (кривая 4), приводит к заключению, что расслоение в расплаве ПММА – САН происходит при 1%-ном содержании САН. Однако при понижении температуры до уровня комнатной зона растворения может несколько расширяться. Все это позволяет констатировать, что максимум γ , зарегистрированный в смеси ПММА : САН = 98 : 2 при 498 К, вполне оправдан.

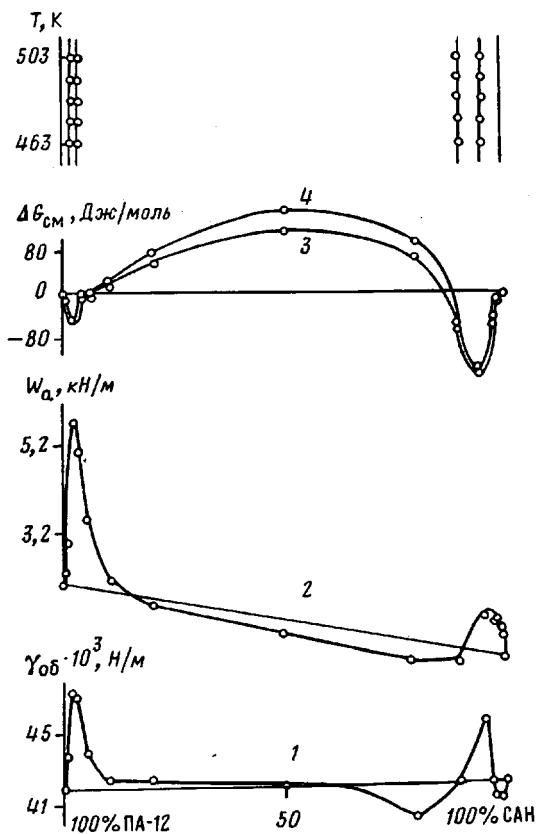


Рис. 2. Концентрационное изменение поверхностного натяжения (1), адгезионной прочности (2), свободной энергии смешения при 463 (3), 493 К (4) и фазовая диаграмма системы САН – ПА-12

Наличие экстремума γ связали [2] с предпереходным состоянием системы полимер – полимер, достигшей (но не перешедшей) рубежа расслоения, а именно с критическим повышением когезионных сил в однофазной системе. Последний вывод для композиции САН – ПММА подтверждается и тем обстоятельством, что при добавлении в смесь 0,5–1% САН самый высокотемпературный, зарегистрированный методом обращенной газовой хроматографии, переход в ПММА сдвигается в сторону больших температур и составляет 467 К по сравнению с 453 К для чистого ПММА. Это, очевидно, является результатом повышенного межмолекулярного взаимодействия. При дальнейшем изменении соотношения компонентов в пользу САН температура рассматриваемого перехода снова резко понижается до 453 К и остается на этом уровне не только в области малых добавок САН, но и при соизмеримых концентрациях полимеров.

Рассмотрим кривые 1–3 в левой части рис. 1, отражающие изменения в композиции, которая содержит 100–30% САН. Видно, что подъем поверхностного натяжения происходит уже при первых (малых) дозах полимера-модификатора: γ_{0b} при 1–3% и $\gamma_{\text{пов}}$ при $\sim 5\%$ -ной добавке ПММА. Далее γ несколько понижается (при содержании САН $\sim 90\%$), оставаясь, однако, выше аддитивных значений, и вновь плавно растет вплоть до содержаний САН $\sim 30\%$.

Термодинамические исследования показали, что эта система, имеющая НКТС и достигшая расслоения при температурах расплава 463–493 К, в области таких содержаний ПММА совместима (рис. 1). Косвенная оценка интервала взаимного растворения по изменению T_c показала, что при

понижении температуры на 100 К система с соотношением компонентов 50 : 50 еще совместима.

Исходя из изложенного, а также с учетом того, что блочные образцы таких составов совершенно прозрачны, можно с достаточной степенью точности определить область гомогенного смешения при температурах, близких к комнатной, как область, занимающую весь диапазон концентраций от избыточных содержаний САН вплоть до ~30%-ного содержания САН. В любом случае несомненно, что рост γ , регистрируемый при 298 К, происходит в полимер-полимерном растворе. К такому же выводу пришли и авторы работы [6], исследовавшие зависимость $\gamma=f(c)$ для системы ПВХ – нитрильный каучук.

Выводы такого рода были получены после проведенных аналогичных исследований в системах с ограниченной взаимной растворимостью компонентов АБЦ – ПОМ [2] и САН – ПА-12, в которых процессы расслоения ярко выражены.

На рис. 2 представлены результаты комплексного исследования концентрационного изменения поверхностных адгезионных и термодинамических свойств, а также приведена фазовая диаграмма системы САН – ПА-12.

Корреляционная связь поверхностного натяжения с фазовым составом систем САН – ПА-12 в общем аналогична таковой для АБЦ – ПОМ [2]: наблюдаются два отчетливых максимума на кривой $\gamma=f(c)$ при содержании САН 2% и 95–97%, расположенных в непосредственной близости от бинодали при движении к ней по оси концентраций с со стороны однофазного состояния. В метастабильной области (3–5% САН и 5–10% ПА-12) имеет место резкое понижение γ .

Интересны наблюдения, связанные с аналогичным интервалом в системе ПММА – САН, который приходится на область от 95–90 до 80%-ного содержания ПММА (рис. 1, кривые 2, 3). Очень хорошо выраженное, особенно для γ_{ob} , понижение поверхностного натяжения наблюдалось при ПММА : САН = 95 : 5 и 90 : 10. Блочные образцы композиции состава ПММА : САН = 95 : 5 мутны. Этот эффект внешне очень похож на явление критической опалесценции в растворах. Однако образцы с содержанием ПММА 90–80% вновь прозрачны. Очевидно, в первом случае это метастабильная область с очень высоким уровнем развития флюктуаций, а во втором – расслоившаяся по спинодальному механизму смесь, структура которой, как установил Мак Мастер, характеризуется наличием крайне мелких доменов [7, 8], вследствие чего образцы таких полимерных композиций кажутся прозрачными [9].

Вернемся к анализу композиции САН – ПА-12. Следует особо подчеркнуть, что и после прохождения спинодали продолжается (хотя несколько более замедленное) снижение рассматриваемой характеристики вплоть до 80%-ного содержания сополимера. Система как бы не замечает рамок, накладываемых спинодалью. Аналогично поведение системы АБЦ – ПОМ [2] и ПММА (основной полимер) – САН (рис. 1, кривые 2–4), причем вновь рассматриваемая особенность в этих системах выражена сильнее.

Подобные эффекты, обнаруживаемые экспериментаторами при рассмотрении процессов в закритической области для различного класса веществ, привели теоретиков к необходимости введения понятий псевдо(квази)спинодали [10, 11], на которой развитие флюктуаций достигает своего максимума и система характеризуется минимумом термодинамической устойчивости.

Приведенные результаты подтверждают выводы, сделанные авторами работы [12] при обсуждении аномалий реологических свойств: прямой и обратный переход из одно- в двухфазное состояние является необходимым, но не достаточным условием проявления особых эффектов, т. е. «...областью проявления экстремальности является не собственно точка перехода и соответственно не момент перехода..., а область предпереходных

аномалий или область предпереходного состояния, возбужденного, с избыточной энергией», с выраженной термодинамической неустойчивостью.

Вне критического интервала на протяжении всего диапазона соизмеримых концентраций система САН – ПА-12 обнаруживает практически аддитивную зависимость поверхностное натяжение – состав, и такая аддитивность значений γ в области средних составов отличает зависимость $\gamma=f(c)$ вновь рассматриваемой композиции от аналогичной зависимости смеси АБЦ – ПОМ.

Различие можно объяснить естественной, связанной с процессами сегрегации, гетерогенностью блочной сополимерной матрицы и с хорошо известным фактом [13] выхода на поверхность исследуемых образцов блоков с меньшей поверхностной энергией. Учитывая большую поверхностную активность ПС вообще [14] и меньшую его поверхностную энергию по сравнению с ПАН в частности [15], можно полагать, что на поверхности локализуются ПС-блоки САН. Этот эффект затушевывает другие, более слабые процессы в полимере и снижает γ до аддитивных значений.

С гетерогенностью сополимерной матрицы можно связать и более сложную концентрационную зависимость γ данной системы со стороны преимущественного содержания САН. Первые добавки ПА-12 в количестве 1–2% приводят к незначительному понижению γ . Это требует пояснений.

В рассматриваемой системе может происходить следующее: известно, что соединения с амидными [16, 17] и нитрильными [18] группировками склонны к образованию водородных связей. Возникновение таких связей между атомами азота амидной группировки ПА-12 и нитрильной группировкой АН-блока сополимера должно приводить, с одной стороны, к повышению энергии когезии π , следовательно, γ , а с другой – облегчить агрегацию и последующий выход на поверхность «незадействованных» ПС-блоков САН, что ведет к понижению γ . Небольших количеств (1–2%) добавок ПА-12 явно не хватает, чтобы обеспечить достаточное количество водородных связей и тем самым существенно повысить взаимодействие между полимерами. Такой вывод подтверждается очень незначительным изменением свободной энергии смешения в рассматриваемом концентрационном интервале. Лишь при 3–5%-ной добавке ПА-12 абсолютная величина разности ΔG_{cm} резко увеличивается. Очевидно, при подавляющем содержании САН в области, еще не являющейся докритической предпереходной областью, регистрируем изменения γ в самой сополимерной матрице. Такие изменения контролируются двумя основными конкурирующими процессами, рассмотренными выше, доминирующими из которых является сегрегация и выход на поверхность образцов стирольных блоков сополимера.

Однако при приближении к окколокритической области явления в системе приобретают критический характер: структурные перестройки, связанные с изменением межмолекулярных расстояний и взаимодействий, становятся аномально большими, и проявляется эффект экстремального повышения γ . Можно полагать, что максимум был бы большим, если бы не гетерогенность сополимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 381.
2. Лебедев Е. В., Базилюк Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 793.
3. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Базилюк Т. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 2. С. 388.
4. Крузе С. // Полимерные смеси. Ч. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 26.
5. Johnston N. W. // J. Macromolec. Sci. C. 1976. V. 14. № 2. P. 215.
6. Jahn H., Schröder E., Thinius K. // Plaste und Kautschuk. 1970. B. 17. № 11. S. 811.
7. McMaster L. P. // Copolymers, Polyblends and Composites. Washington, 1975. P. 43.
8. McMaster L. P. // Polymer Preprints. 1974. V. 15. № 1. P. 254.

9. Макнайт Б., Караб Ф., Фрид Дж. // Полимерные смеси. Ч. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 219.
10. Семенченко В. К., Пугачевич П. П. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 1. С. 230.
11. Семенченко В. К. Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 573.
12. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 298 с.
13. Кулезнег В. Н., Конюх И. В., Виноградов Г. В., Дмитриева И. П. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 4. С. 540.
14. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Файнерман А. Е. // Докл. АЧ УССР. Б. 1974. № 7. С. 624.
15. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
16. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. // Укр. хим. журн. 1975. Т. 41. № 9. С. 939.
17. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961. С. 666.
18. Вандерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 166.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18.07.88

УДК 541.64:542.54

Г. С. Кикоть, Е. М. Иткин, И. М. Щербакова,
М. И. Черкашин

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИ [4-(АЗУЛЕН-1-ИЛАЗО)ФЕНИЛВИНИЛЕНОВ]

Реакцией азосочетания поли(*n*-фенилацетилен)- и поли(*n*-стирол)диазоний хлоридов с азуленами синтезированы полимерные азосоединения с ненасыщенной и насыщенной соответственно основными цепями, содержащими боковые азуленовые фрагменты, присоединенные к полимерной цепи через азогруппу. На основе *n*-толуидина и азуленов (незамещенного и 4, 6, 8-триметилазулена) получены модельные азосоединения. Изучены спектральные характеристики всех синтезированных соединений.

Синтез, исследование свойств и строения полимерных соединений, сочетающих свойства фоточувствительных соединений и полимеров с сопряженной основной цепью, составляют важную проблему в современной химии ВМС. Эти вещества открывают широкие возможности для создания материалов с интересными фото-, электро- и полупроводниковыми свойствами.

Весьма перспективно с этой точки зрения изучение полимерных соединений, содержащих азуленовые циклы и систему сопряженных связей в полимерной цепи.

Азулен и его производные отличаются своеобразием реакционной способности и интересными спектральными характеристиками. Способность азуленов поглощать свет в видимой области (около 500–700 нм) и высокая термостабильность (азулен выдерживает нагревание до 300–350°) привели к получению и исследованию азуленовых аналогов различных красителей: трифенилметановых, полиметиновых, азокрасителей, а также к изучению фотопроводимости азуленовых соединений.

Цель настоящей работы – синтез полимеров с системой сопряженных связей в основной цепи, содержащих азуленовые циклы, присоединенные к исходному полимеру через азогруппу. Синтез осуществляли по следующей общей схеме: