

ным, чем хлорированный ХПС, где атомы хлора расположены как в ароматическом ядре, так и в основной цепи полимера. Из табл. 2 также следует, что по термической стабильности бромированный полимер превосходит исходный ПС. С увеличением содержания брома от 6,8 до 42 мас.% теплостойкость по Вика БПС по сравнению с ПС увеличивается от 373 до 420 К.

Таким образом, бромирование промышленного полистирола бромом или солями бромистоводородной кислоты с участием окислителей (H_2O_2 или $NaOCl$) позволяет получить БПС с необходимой степенью замещения, при которой обеспечивается полное использование бромирующего агента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parrall M. T., Frechet J. M. S. // J. Organ. Chem. 1976. V. 41. № 14. P. 3877.
2. Grundmann R. Pat. 2800013 Ger. // РЖХим. 1980. 11C403П.
3. Кодзи К. Заявка 59-102903 Япония // РЖХим. 1985. 7C411П.
4. Рустамов Х. Р., Поршакова Т. П. // Узб. хим. журн. 1973. № 1. С. 7.
5. Barda N. S., Gray S. L. Pat. 4352909 USA // РЖХим. 1983. 12C407П.
6. Органические реакции. Т. 7/Под ред. Адамса Р. М., 1956. С. 576.
7. Садыхов О. А., Чалабиев Ч. А., Салахов М. С. А. с. 1468896 СССР // Б. И. 1989. № 12. С. 98.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1969. С. 541.
9. Гусейнов М. М., Салахов М. С., Рзаев А. Х., Чалабиев Ч. А. // Пласт. массы. 1982. № 1. С. 9.

Институт хлорорганического синтеза
Академии наук Азербайджана,
Сумгайт

Поступила в редакцию
03.10.91

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. Р. А. Гаспарян, В. Г. Баранов, М. А. Мартынов,
С. Я. Френкель

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ – РАСПЛАВ В ГИБКОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Получены аналитические зависимости энтропии и теплоемкости в области фазового перехода кристалл – расплав в гибкоценных полимерах. Анализ этих зависимостей позволяет утверждать, что фазовый переход в гибкоценных полимерах наблюдается при температуре ниже термодинамической температуры плавления и является переходом первого рода.

Цепочечное строение макромолекул и наличие межмакромолекулярных зацеплений (физических сшивок) в расплаве полимера приводит к тому, что при кристаллизации происходит образование двухфазной системы, в которой кристаллические структуры чередуются с аморфными прослойками. Причем суммарная толщина кристаллита и прилегающей к нему аморфной области, которую обозначим L , в конечном закристаллизованном образце соответствует большому периоду L' , наблюдаемому методом

малоуглового рентгеновского рассеяния. Это допускает введение понятия «микрообласть», которая включает в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную прослойку, что позволяет, рассматривая в термодинамическом отношении микрообласти как замкнутые системы, описать термодинамику частично кристаллического состояния гибкоцепного полимера [1, 2]. Так как размер микрообласти L является конечной величиной, переход кристалл – расплав в полимерах должен содержать в себе характерные черты фазового превращения, наблюдаемые в конечной системе. Известно [3], что в конечной системе не может быть истинного фазового перехода, и лишь после перехода к термодинамическому пределу (в нашем случае $L \rightarrow \infty$) можно обнаружить и, следовательно, классифицировать фазовый переход. Кроме того, поведение термодинамических параметров, таких, как изменения энтропии Δs и теплоемкости ΔC_p , в окрестности фазового превращения кристалл – расплав в полимерах даст дополнительную информацию для классификации фазового перехода. В связи с этим рассмотрение данного вопроса представляет несомненный интерес.

В работе [2] определен термодинамический потенциал образования кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S в расплаве полимера с размером клубка макромолекулы R (R^2 – среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы в расплаве полимера)

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h (1 - T/T_{пл}^0) Sl + \sigma_0 \frac{TSl}{(1 - L/R)(L - l)}, \quad (1)$$

где σ_t , σ_b – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh , $T_{пл}^0$ – удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита. Параметр σ_0 обусловлен конформационными изменениями, возникающими в аморфной прослойке в процессе образования в микрообласти кристаллита и, согласно работам [1, 2], равен

$$\sigma_0 = 3kev/2a \quad (2)$$

Здесь k – постоянная Больцмана; a – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; $v = 1 + l^*/l_e$ (l^* – критическая толщина зародыша кристаллита; l_e – среднее расстояние между зацеплениями макромолекул в расплаве полимера); a – эффективная площадь поперечного сечения сегмента макромолекулы.

Рассматривая микрообласти как термодинамически замкнутые системы [1], запишем выражение для удельного термодинамического потенциала образования частично кристаллического состояния

$$\Delta G = N\Delta g = \frac{1}{L} \left[2\sigma_t + \frac{c\sigma_b l}{\sqrt{S}} - \Delta h (1 - T/T_{пл}^0) l + \sigma_0 \frac{Tl}{(1 - L/R)(L - l)} \right]. \quad (3)$$

где N – концентрация микрообластей, объем которой равен SL .

В работе [2] в предположении $\sqrt{S}/l \rightarrow \infty$, которое выполняется при не слишком высоких степенях переохлаждения $\Delta T = T_{пл}^0 - T$, из условий экстремума

$$(\partial \Delta g / \partial l)_{L=L^*, S} = 0, \quad (\partial \Delta g / \partial S)_{L=L^*, l} = 0 \quad (4)$$

и минимума ΔG при $l \rightarrow l_e$

$$(\partial \Delta G / \partial L)_{l=l_e, S/l \rightarrow \infty} = 0 \quad (5)$$

получена система уравнений

$$2\sigma_r - \frac{\sigma_0 T}{1-L^*/R} \left(\frac{l_k}{L^*-l_k} \right)^2 = 0 \quad (6)$$

$$2\sigma_r - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}^0} l_k + \frac{\sigma_0 T}{(1-L^*/R)(L^*-l_k)} \left[\frac{2L^*-l_k}{L^*-l_k} - \frac{L^*}{L^*-R} \right] = 0,$$

позволяющая определить конечную толщину кристаллита l_k и большой период L^* в зависимости от температуры изотермической кристаллизации T_k . При этом степень кристалличности можно ввести как $\alpha_k = l_k/L^*$. Решение системы (6) приводит к следующим итерационным соотношениям [2]:

$$\alpha_k = 1 / \left[1 + \sqrt{\frac{3k\text{eV}T}{4\sigma_r a (1-l_0^*/\alpha_k^2 R)}} \right] \quad (7)$$

$$l_k = \frac{l_0^*}{\alpha_k + l_k/R} \quad (8)$$

$$L^* = \frac{l_0^*}{\alpha_k^2 + l_0^*/R}, \quad (9)$$

где

$$l_0^* = \frac{4\sigma_r T_{\text{пл}}^0}{\Delta h \Delta T} \quad (10)$$

Из соотношения (3) определим изменение удельной энтропии Δs , возникшей в процессе перехода расплава в частично кристаллическое состояние при заданной температуре изотермической кристаллизации

$$-\Delta s = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{L=L^*, l=l_k} = \frac{\Delta h}{T_{\text{пл}}^0} \alpha_k + \frac{\sigma_0}{L^*(1-L^*/R)} \frac{\alpha_k}{1-\alpha_k} \quad (11)$$

При нахождении уравнения (11) мы учли условия (4) и (5). Выражение (11), согласно первому уравнению системы (6) и определению $\alpha_k = l_k/L^*$, запишем в виде

$$-\Delta s = \frac{\Delta h}{T_{\text{пл}}^0} \alpha_k + \frac{2\sigma_r}{l_k T_k} (1-\alpha_k) \quad (12)$$

В частности, в случае $\alpha_k=1$ (что возможно, как следует из выражения (7), при $\epsilon=0$), т. е. при отсутствии валентной связи между аморфной областью и кристаллитом, мы приходим к величине скачка энтропии, наблюдаемого в процессе фазового перехода первого рода при плавлении низкомолекулярных соединений

$$\Delta s = \Delta h / T_{\text{пл}}^0 \quad (13)$$

При $R \rightarrow \infty$ выражение (12) с учетом формул (8) и (10) переходит в

$$-\Delta s = \frac{\Delta h}{T_{\text{пл}}^0} \alpha_k + \frac{\Delta h \Delta T}{2T_{\text{пл}}^0 T_k} \alpha_k (1-\alpha_k) \quad (14)$$

Используя уравнение (14), определим изменение удельной теплоемкости

$$\Delta C_p = T \frac{\partial \Delta s}{\partial T} = \frac{\Delta h}{2T_k} \alpha_k (1-\alpha_k) - \left(T_k + \frac{\Delta T}{2} - \alpha_k \Delta T \right) \frac{\Delta h}{T_{\text{пл}}^0} \frac{\partial \alpha_k}{\partial T} \quad (15)$$

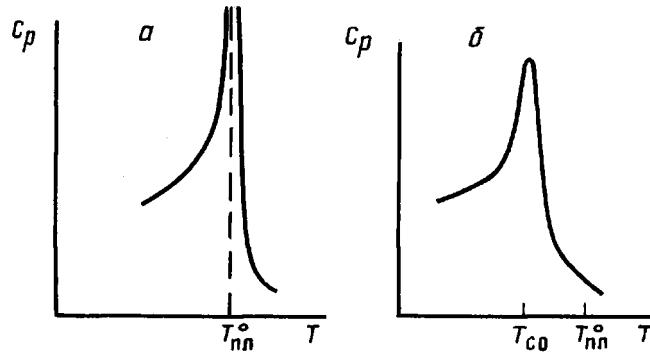


Рис. 1. Аномалия теплоемкости при $L \rightarrow \infty$, т.е. в бесконечной системе (а), и ее «сглаживание» в полимерах (б)

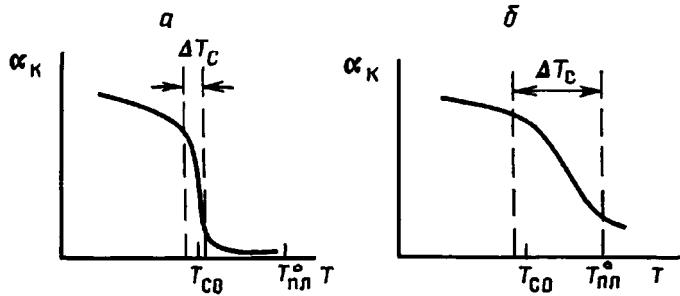


Рис. 2. Возможные типы поведения α_k в окрестности перехода вблизи T_{co} . Пояснения в тексте

При $R \rightarrow \infty$, согласно формуле (7), $\alpha_k \sim \sqrt{\Delta T}$ (заметим, что $v \sim l_0 \sim 1/\Delta T$). В этом случае из уравнения (14) следует, что при T_{pl}^0 , если бы наблюдался фазовый переход, то он должен был произойти без скачка энтропии ($\Delta s = 0$). При этом ΔC_p в рассматриваемом случае, согласно выражению (15), имел бы корневую расходимость:

$$\Delta C_p \sim 1/\sqrt{\Delta T}. \quad (16)$$

Таким образом, в случае $R \rightarrow \infty$ фазовый переход, который должен был бы наблюдаться при T_{pl}^0 , в пределе $L \rightarrow \infty$ являлся бы фазовым переходом второго рода. Следует отметить, что даже при $R \rightarrow \infty$ толщина микрообласти L должна оставаться конечной величиной по кинетическим причинам, так как время релаксации межмакромолекулярного зацепления из области образования кристаллита в межкристаллитное пространство, согласно работе [4], $\tau \sim R^\gamma$ ($\gamma = 6,0 - 6,8$) становится бесконечно большим. В соответствии с закономерностями, наблюдаемыми в конечных системах [3], можно утверждать, что фазовый переход в гибкоцепных полимерах будет наблюдаться при $T_{co} < T_{pl}^0$. При этом аномальное поведение теплоемкости (формула (16)), наблюдаемое вблизи T_{pl}^0 при фазовом переходе в бесконечной системе, должно «сглаживаться» в конечной системе [3]. На рис. 1 приведена качественная картина сглаживания удельной теплоемкости в окрестности фазового перехода кристалл — расплав, наблюдавшегося в полимере. Для выяснения природы фазового перехода при T_{co} нам необходимо обратиться к зависимости параметра порядка α_k в окрестности T_{co} . На рис. 2 приведены два возможных типа поведения α_k вблизи T_{co} . Из выра-

жения (7) следует, что для гибкоцепных полимеров скорее всего имеет место зависимость α_c вблизи T_{co} , подобно изображенной на рис. 2, а, при чем ширина перехода $\Delta T_c \ll T_{al}^0 - T_{co}$. В этом случае можно утверждать, что в области перехода существуют два минимума термодинамического потенциала и соответственно два устойчивых состояния, каждое из которых является термодинамически стабильным по одну сторону от точки перехода и метастабильным по другую ее сторону. Но тогда по общей классификации фазовых переходов можно сказать, что фазовое превращение кристалл — расплав в гибкоцепных полимерах является фазовым переходом первого рода. Если поведение α_c вблизи T_{co} было бы подобно изображенному на рис. 2, б, то при T_{co} наблюдался бы фазовый переход второго рода, но при этом при T_{al}^0 , возможно, предварительно должен был бы произойти фазовый переход расплав — жидкокристаллическое состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 465.
2. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
3. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973. С. 327.
4. Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.

Санкт-Петербургский институт
машиностроения

Поступила в редакцию
14.10.91

Институт высокомолекулярных соединений
Российской Академии наук,
Санкт-Петербург

УДК 541.64 : 532.77 : 534.8

© 1992 г. Р. М. Алигулиев, А. А. Шибаева.

ДЕСТРУКЦИЯ БУТИЛКАУЧУКА В РАСТВОРАХ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Изучены особенности структурных превращений и кинетики накопления макрорадикалов в бутилкаучуке в процессе УЗ-воздействия различной длительности на его растворы. Независимо от природы растворителя и концентрации раствора, процесс ультразвуковой деструкции бутилкаучука происходит по радикальному механизму. Предложена схема образования газообразных продуктов, выделяющихся при УЗ-воздействии на растворы бутилкаучука.

Одним из прогрессивных направлений современной науки и техники является использование действия различных физических полей (ультразвука, ионизирующих излучений, электрического разряда и т. д.) на процессы химической технологии [1]. Характерной особенностью УЗ- поля является многообразие определяющих его факторов, таких, как интенсивность, длительность, частота, кавитации. Специфика явлений, происходящих при УЗ-воздействии на жидкие среды (и находящиеся в них компо-