

47. Levchik G.F., Levchik S.V., Sachok P.D. et al. // *Ibid.* 1995. Vol.257. P.117.
48. Levchik S.V., Levchik G.F., Selevich A.F. et al. // *Proceedings of the 2nd Beijing International Symposium-Exhibition Flame Retardants.* Beijing, 1993. P.197.
49. Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G. et al. // *J. Fire Sci.* 1995. Vol.13. P.43.
50. Levchik G.F., Levchik S.V., Lesnikovich A.I. // *Polym. Degr. Stab.* 1996. Vol.54. P.361.
51. Левчик Г.Ф., Левчик С.В., Лесникович А.И. // *Докл. АН Беларуси.* 1996. Т.40. №5. С.74.
52. Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G. et al. // *Fire Mater.* 1996. Vol.20. P.183.
53. Селевич А.Ф., Левчик Г.Ф., Лесникович А.И. // *Пат.* 00260-01, РБ. 1993.
54. Weil E.D., Choudhary V. // *J. Fire Sci.* 1995. Vol.13. P.104.
55. Levchik S.V., Baibabanovich A.I., Levchik G.F. et al. // *Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials.* Stamford, 1996.
56. Myers R.E., Dickens jr. E.D., Licursi E. et al. // *J. Fire Sci.* 1985. Vol.3. P.432.
57. Shen K.K., Ferm D.J. // *Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials.* Stamford, 1995. P.186.
58. Левчик Г.Ф., Левчик С.В., Селевич А.Ф. и др. // *Вести АН Беларуси. Сер. хим.* 1995. № 3. С.34.
59. Martel B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. Vol.35. P.1213.
60. Zhu W., Weil E.D. // *Ibid.* 1995. Vol.56. P.925.
61. Левчик Г.Ф., Левчик С.В., Лесникович А.И. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1997. № 1. С.9.
62. Levchik S.V., Levchik G.F., Camino G. // *Angew. Makromol. Chem.* 1997. Vol.245. P.23.
63. Hornsby P.R., Wang J. // *Flame Retardants'94.* London, 1994. P.93.
64. Hornsby P.R., Wang J., Cosstick K. et al. // *Progress in Rubber and Plastic Technologies.* 1994. Vol.10. P.204.
65. Honsby P.R., Wang J., Rothon R. et al. // *Polym. Degr. Stab.* 1996. Vol.51. P.235.

Поступила в редакцию 10.07.97.

УДК 541.64:541.123.23

В.М. СИДЕРКО, И.А. ПАШКОВСКАЯ, О.Г. КУЛИНКОВИЧ

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОМУТНЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА

The broad molecular weight distribution of poly(N-isopropylacrylamide) determine the concentration dependence of the cloud-points in aqueous solutions. By small molecular weight distribution and larger polymerisation grade of poly(N-isopropylacrylamide) cloud-points of water solutions depend on concentration.

Системы, способные обратимо изменять свои свойства при небольшом варьировании внешних воздействий, в последние годы привлекают серьезное внимание в связи с широкими возможностями их применения [1–5]. Водные растворы поли-N-изопропилакриламида (ПИПАА) обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) в области температур, близких к физиологическим [6,236]. На значение НКТР оказывают влияние такие факторы, как присутствие ионогенных [7,8], поверхностно-активных веществ [9–11] и органических растворителей [12,13]. В литературе имеются противоречивые данные о влиянии молекулярной массы (ММ) и концентрации ПИПАА на температуру фазового перехода в водных растворах. Согласно данным [14], она не зависит от ММ и концентрации полимера, тогда как в [15,16] такая зависимость отмечается. Возможными причинами несогласованности этих данных могли явиться различия в молекулярных массах исследуемых полимеров и характере молекулярно-массового распределения.

В данной статье рассматривается влияние ММ и концентрации ПИПАА на температуру помутнения водных растворов.

На рис.1 представлена концентрационная зависимость температуры помутнения водных растворов ПИПАА. Из рисунка видно, что для синтезированных в водной среде образцов ПИПАА с относительно небольшой ММ ($4,3 \cdot 10^4$ и $1,7 \cdot 10^4$) наблюдается повышение температуры помутнения с уменьшением концентрации полимера, особенно в области его малых содержаний (кривые 1, 2). Для выделенной узкой фракции ПИПАА (ММ = $4,88 \cdot 10^5$), синтезированного нами в бензоле, значение температуры помутнения практически не зависит от кон-

центрации раствора в изученной области (кривая 3). Синтез в бензоле приводит к получению более высокомолекулярного ПИПАА, поскольку отсутствует реакция передачи цепи на растворитель [6,255].

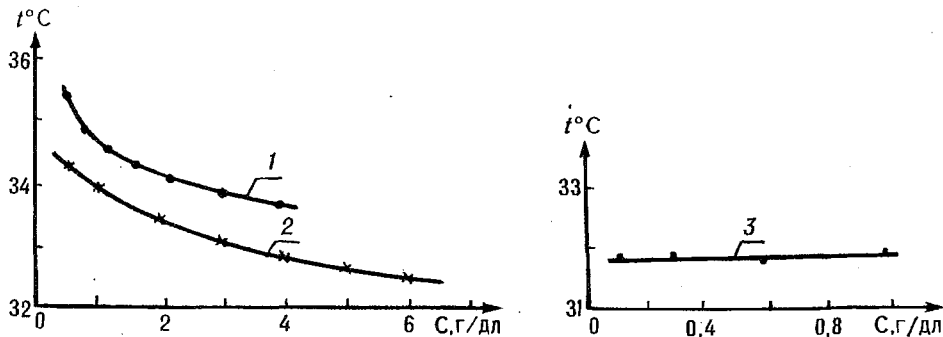


Рис.1. Концентрационная зависимость температуры помутнения водных растворов ПИПАА с ММ, равной $4,3 \cdot 10^4$ (1), $17,8 \cdot 10^4$ (2) и фракции полимера с ММ = $4,88 \cdot 10^5$ (3)

ПИПАА, полученный в водной среде без буферной системы, характеризуется широким молекулярно-массовым распределением (ММР) [7]. Для синтезированного нами образца полимера в водной среде было проведено фракционирование. Полученные кривые ММР представлены на рис.2.

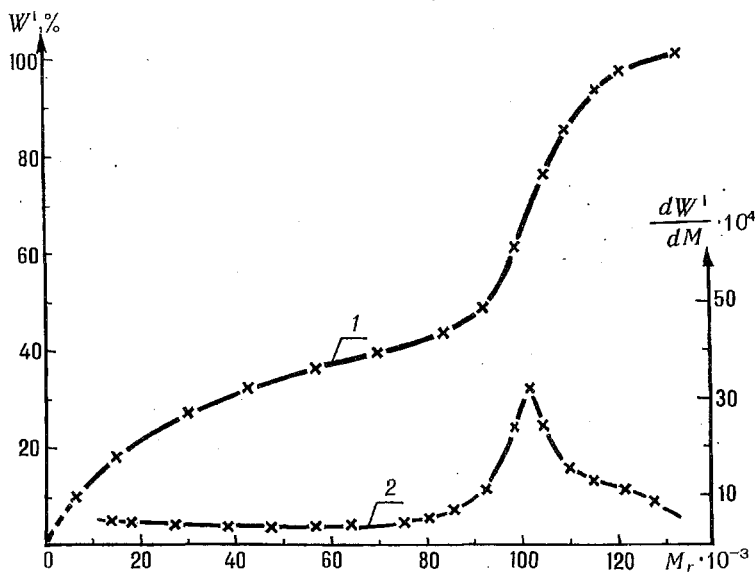


Рис.2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР образца ПИПАА, синтезированного в водной среде при концентрациях мономера 1,47 М, и инициатора 16 мМ

Образец ПИПАА характеризуется унимодальным ММР. По интегральной кривой ММР было рассчитано отношение M_w/M_n , равное 2,33 [17]. Для других синтезированных в водной среде образцов ПИПАА ММР носит аналогичный характер с отношением M_w/M_n больше двух, и для них характерна зависимость температуры помутнения от концентрации и ММ полимера. Для узкой фракции ПИПАА с более высокой ММ такой зависимости не наблюдается: при уменьшении концентрации температура помутнения не изменяется и остается равной $\sim 32^\circ\text{C}$. Это, видимо, обусловлено тем, что на начальной стадии расслоения системы макромолекулы ПИПАА претерпевают конформационный переход клубок – глобула [18,19], причем он четко выражен для молекул с высокой молекулярной массой и слабо – для молекул малого размера. Образующиеся глобулы объединяются в частицы большего размера, что приводит к макрорасслоению системы с образованием фазы, обогащенной полимером [19].

Скорость этого процесса должна зависеть от относительного содержания в системе молекул с высокой степенью полимеризации. Этими факторами, по-видимому, объясняется различие температуры помутнения в растворе полимеров с широким и узким молекулярно-массовым распределением. Следует также иметь в виду, что для растворов полимеров с широким ММР может наблюдаться несовпадение кривой температур помутнения с бинодалью [20].

Экспериментальная часть

Полимеризацию N-изопропилакриламида (Eastman Kodak) осуществляли в водной среде при 18°C в течение 6 ч в присутствии иницирующей системы персульфат аммония–бисульфит натрия (в разных концентрациях) или в бензоле в присутствии динитрила азодиизомаасляной кислоты при 70°C в течение 28 ч и $[M] = 0,9$ М и $[ДАК] = 5$ мМ. Из водного раствора полимер выделяли лиофильной сушкой, растворяли в ацетоне и осаждали гексаном. При проведении реакции в бензоле полимер выделялся в виде плотного студнеобразного осадка. По окончании реакции бензол декантировали, полимер растворяли в ацетоне, а затем осаждали гексаном и сушили при комнатной температуре в вакуумном шкафу при остаточном давлении 133,322 Па. Фракционирование ПИПАА проводили при использовании системы ацетон–гексан [18]. ММ полимеров определяли вискозиметрически (вода, 20°C) [21]. Точки помутнения определяли оптическим методом по изменению оптической плотности растворов, нагреваемых или охлаждаемых в термостатируемой ячейке со скоростью 0,2°C/5 мин., при длине волны света 500 нм [22]. Нагревание и охлаждение каждого раствора полимера проводили не менее двух раз. Значения измеряемых температур помутнения отличались не более чем на 0,2°C, из которых брали среднее.

1. Lehn J. M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988. Bd.27. №1. S.89.
2. Галаев И. Ю. // *Успехи химии*. 1995. Т.64. №5. С.505.
3. Валуев Л. И., Зефирова О. Н., Обыденнова И. В., Платэ Н. А. // *Высокомолекуляр. соед.* 1993. Т.35. №1. С.83.
4. Snowden M. J., Thomas D., Vincent R. // *Analyst*. 1993. Vol.118. №11. P.1367.
5. Kono K., Hayashi H., Takagishi T. J. // *J. Controlled Release*. 1994. Vol.30. №1. P.69.
6. *Reversible Polymeric Gels and Related Systems*. Washington. 1987.
7. Inomata H., Goto S., Otake K., Saito S. // *Langmuir*. 1992. Vol.8. №2. P.687.
8. Eliassaf J. // *J. Appl. Pol. Sci.* 1978. Vol.22. №3. P.873.
9. Там К. С., Wu Xy, Pelton R. H. // *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* 1993. Vol.31(A). №4. P.957.
10. Wu Xy, Pelton R. H., Woods D. R., Hamielec A. C. // *J. Pol. Sci. Pol. Chem.* 1993. Vol.31(A). №4. P.957.
11. Schild H. G. // *Langmuir*. 1991. Vol.7. №4. P.665.
12. Schild H. G., Muthukumar M., Tirrell D. A. // *Macromol.* 1991. Vol.24. №4. P.948.
13. Winnik F. M., Ringsdorf H., Venzmer J. // *Ibid.* 1990. Vol.23. №8. P.2415.
14. Fujishige S., Kubota K., Ando I. // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol.93. №8. P.3311.
15. Heskild V., Guillet J. E. // *Macromol. Sci. Chem.* 1968. A.2. P.1441.
16. Schild H. G., Tirrell D. A. // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol.94. №10. P.4352.
17. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А. и др. *Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-вещного распределения полимеров*. М.: Л., 1964. С.169.
18. Kubota K., Fujishige S., Ando I. // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol.94. №12. P.5154.
19. Чу Б., Ву Ч. // *Высокомолекуляр. соед.* 1996. Т.38(A). №4. С.574.
20. Папков С. П. *Равновесие фаз в системах полимер–растворитель*. М., 1981. С.127.
21. Chiantore O., Guaita M., Trossarelli L. // *Makromol. Chem.* 1979. Bd.180. №4. P.969.
22. Winnik F. M. // *Macromol.* 1987. Vol.20. №11. P.2745.

Поступила в редакцию 30.06.97.

УДК 541.133:537.312.6

А. А. ЯРЕМЧЕНКО, В. В. ХАРТОН, Е. Н. НАУМОВИЧ, А. А. ТОНОЯН, В. В. САМОХВАЛ

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $AgNbO_3$

Monoclinic and cubic perovskite phases of $AgNbO_3$ have been demonstrated to co-exist in air and oxygen atmospheres at 300–1100 K, whereas reducing oxygen partial pressure results in a transition of the monoclinic phase into the cubic one and in metallic silver formation. Electrical conductivity of the silver niobate is predominantly electronic. No oxygen anionic or silver cationic component of the conductivity has been found by the e.m.f. and Tubandt's methods. Thermal expansion coefficient of $AgNbO_3$ ceramics has been calculated from the dilatometric data in the temperature range 300 to 1100 K to be $(11,1 \pm 0,2) \times 10^{-6} K^{-1}$.