

УДК 541.64 : 620.183

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина

Исследование полимеров чрезвычайно затруднено тем, что их высокая вязкость не позволяет достигнуть полного равновесия в этих системах в короткий промежуток времени. Это обстоятельство не позволяет даже ответить на простой вопрос: могут ли два полимера образовывать равновесную однофазную систему, т. е. являются ли они взаиморастворимыми или нерастворимыми. По этой причине большую информацию об особенностях структурообразования в смесях полимеров дает исследование растворов смесей полимеров. Здесь изучение взаимодействия самих полимеров осложняется присутствием растворителя и в то же время облегчается, благодаря относительно быстрому достижению равновесия в системе.

Часто переработка полимеров осуществляется через стадию раствора [1], и было показано, что структура раствора может оказывать существенное влияние на свойства получаемого полимера [2]. Вполне естественно, что присутствие второго полимера в растворе вносит специфику в структурообразование раствора, главным образом, в состояние агрегации макромолекул. Второй полимер в смеси можно рассматривать как высокомолекулярный растворитель по отношению к первому. Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал показывает, что даже при наличии двухфазной структуры смеси полимеры оказывают влияние на структуру каждой фазы [3]. Таким образом, структура полимера и его свойства меняются не только в зависимости от типа растворителя (если полимер сформован из раствора), но и от природы второго полимера в смеси, если мы рассматриваем смесь полимеров. Изучение структурообразования в растворе смеси полимеров, помимо самостоятельного интереса к исследованию растворов, имеет целью определить основные направления и характер влияния одного полимера на структуру другого как при смешивании в растворе, так и при смешивании в отсутствие растворителя. Исходя из указанных соображений, мы провели исследование структурообразования в смесях полимеров в растворе [4]. В этой работе приводятся результаты исследования светорассеяния и вязкости растворов смесей полистиrolа (ПС) и полизобутилена (ПИБ).

Исследование проводили на паре неполярных полимеров с тем, чтобы взаимодействие по полярным группам не осложняло картину структурообразования макромолекул, обусловленную их большим молекулярным весом и гибкостью. Были исследованы светорассеяние и вязкость смесей ПС различных молекулярных весов с одним и тем же нефракционированным ПИБ с молекулярным весом $M = 3,0 \cdot 10^6$. Молекулярные веса фракций ПС меняли в пределах $(0,65-8,3) \cdot 10^5$. Интенсивность рассеяния света измеряли на фотоэлектрическом нефелометре, вязкость — на капиллярном вискозиметре с висячим уровнем.

Растворы смесей полимеров термодинамически устойчивы и однофазны лишь в определенном интервале концентраций. При достижении некоторой концентрации, которую удобно называть пределом расслаивания, смесь делается мутной и через некоторое время расслаивается на два слоя. Концентрацию раствора c_2 , соответствующую пределу расслаивания, определяли по изменению оптической плотности в процессе увеличения концентрации раствора. Резкое увеличение оптической плот-

ности соответствовало пределу расслаивания [4, 5]. В табл. 1 приведены результаты определения c_2 для смесей ПС и ПИБ в различных растворителях и в зависимости от молекулярного веса ПС.

Видно, что c_2 зависит от сродства полимер — растворитель [6] и заметно увеличивается с уменьшением \bar{M}_w полимера.

Что касается сродства растворителей к полимерам, то, по литературным данным [7], оба растворителя являются хорошими по отношению к ПС. Качество этих растворителей по отношению к ПИБ оценивали по величине $[\eta]$. Для ПИБ в толуоле $[\eta]$ составляла 3,7 дЛ/г, тогда как в CCl_4 — 8,2 дЛ/г. На основании этих данных CCl_4 можно отнести к хорошим растворителям ПИБ, а толуол — к плохим.

Расслаивание наступает тем раньше (при тем меньших концентрациях раствора), чем меньше сродство полимера и растворителя (хуже растворитель) и чем больше молекулярный вес. Известно, что ухудшение качества растворителя и увеличение

Таблица 1

Концентрация начала ассоциации c_1 и предел расслаивания
 c_2 (дЛ/л) для смесей растворов ПС и ПИБ (7 : 3)
 в толуоле и CCl_4

$\bar{M}_w \cdot 10^5$	Толуол		CCl_4	
	ПС	ПИБ	c_1	c_2
5,50	3,0	0,09	0,9	0,25
3,7	3,0	—	1,1	0,36
2,2	3,0	0,20	1,3	0,42
1,2	3,0	0,24	1,7	0,65
0,65	3,0	0,41	2,4	0,79

молекулярного веса полимера приводит к увеличению степени ассоциации макромолекул. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, таким образом, что с увеличением степени ассоциации макромолекул уменьшается концентрация раствора смеси полимеров, при которой наступает расслаивание. Дальнейшие исследования проводили с растворами при концентрации меньше c_2 , т. е. в области однофазных растворов.

Известно, что в достаточно разбавленных растворах полимеров при некоторой концентрации, называемой иногда критической, начинается взаимодействие макромолекул, приводящее к тому, что многие свойства растворов начинают отклоняться от зависимостей, предсказываемых теорией разбавленных растворов. В частности, было показано [8], что при некоторой концентрации ПС в толуоле наблюдается перегиб на кривой $(1/R_{90^\circ}) - c$, где R_{90° — интенсивность рассеяния под углом 90° , c — концентрация. В случае ПС с $M = 9 \cdot 10^5$, по данным [8], перегиб соответствовал концентрации 0,3% в толуоле. Было выдвинуто объяснение этому явлению, сводящееся по существу к тому, что при указанной «критической концентрации» клубки макромолекул начинают взаимодействовать между собой, и раствор перестает быть разбавленным. Представляло интерес установить величину критической концентрации для смесей полимеров.

Из рис. 1, а видно, что при малых концентрациях обе кривые совпадают, а начиная с некоторой концентрации, резко расходятся, причем светорассеяние в смеси значительно выше, чем в растворе индивидуальных полимеров. Выбор толуола в качестве растворителя обусловлен тем, что показатель преломления его практически равен показателю преломления ПИБ. Таким образом, в системе ПС — ПИБ — толуол основной вклад в рассеяние дает ПС, так как избыточное рассеяние ПИБ в толуоле близко к нулю. Учитывая это обстоятельство при анализе результатов, приведенных на рис. 1, можно заключить, что, начиная с некоторой концентрации, макромолекулы ПС в смеси с ПИБ начинают рассеивать свет гораздо интенсивнее, чем в толуоле. На наш взгляд, это можно объяснить лишь тем, что при этой концентрации начинается ассоциация макромоле-

кул ПС. Концентрацию, при которой начинается несовпадение кривых для раствора ПС в толуоле и в растворе ПИБ в толуоле, мы назвали концентрацией начала ассоциации и обозначили ее c_1 . На рис. 1, б те же экспериментальные данные приведены в координатах $Kc / R_{90^\circ}'' - c$ (где K — константа в уравнении светорассеяния). Совершенно очевидно, что координаты на рис. 1, б наиболее удобны для определения концентрации c_1 . Значения c_1 , определенные этим способом, приведены в табл. 1. Видно, что по аналогии с c_2 величина c_1 растет с уменьшением молекулярного веса ПС и уменьшается с уменьшением сродства полимера и растворителя, что согласуется с общими представлениями о закономерностях ассоциации полимеров в растворе.

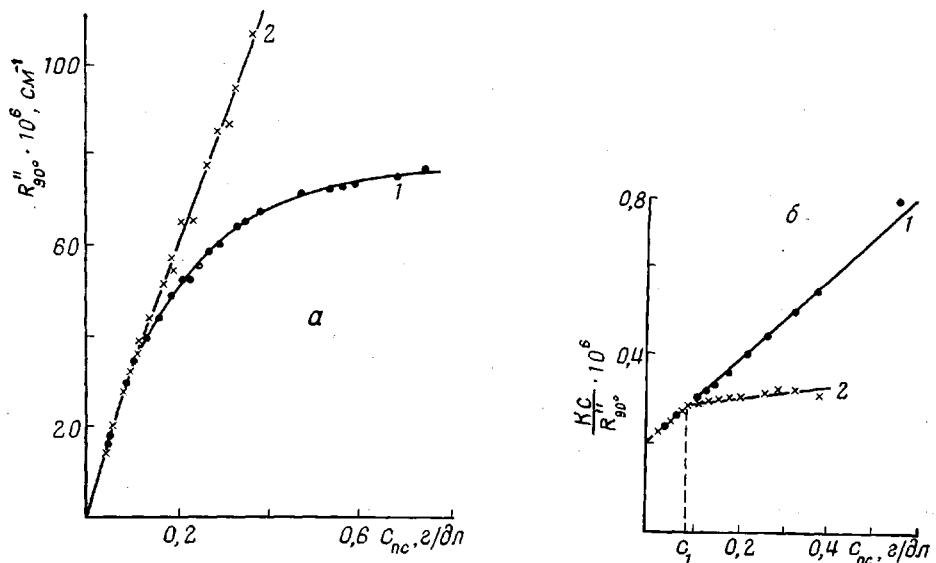


Рис. 1. Зависимость R_{90°'' (а) и Kc / R_{90°'' (б) растворов ПС (1) и смеси ПС и ПИБ (2) в толуоле от концентрации ПС; $M_{w\text{ПС}} = 5,5 \cdot 10^5$

По данным [8], критическая концентрация ПС в толуоле превышает величину c_1 , определенную нами для смеси ПС — ПИБ. Количественное сравнение этих двух величин провести невозможно, так как в опытах [8] в растворе находился только ПС с $M = 9 \cdot 10^5$, а в наших опытах ПС был в смеси с ПИБ, имеющим высокий молекулярный вес ($3 \cdot 10^6$), что само по себе могло уменьшить величину c_1 . Вместе с тем можно указать и другую причину снижения c_1 по сравнению с критической концентрацией.

При наличии второго полимера, сродство которого с первым невелико, уменьшается число контактов сегментов разнородных макромолекул, что в результате приводит к уменьшению свободного объема, в котором могут располагаться в растворе молекулы каждого полимера. Уменьшение свободного объема в смеси полимеров ведет к тому, что ассоциация однородных макромолекул начинается при меньших концентрациях, чем в растворе одного полимера, следовательно, c_1 должна быть, как правило, меньше критической концентрации, определенной для индивидуальных полимеров.

Указанное обстоятельство хотелось бы подчеркнуть особо, так как, не уделяя достаточного внимания специальному характеру кривых, подобных кривой 2 на рис. 1, а, можно получить неверную информацию относительно молекулярного веса и размера молекул в смеси полимеров. С этой точки зрения известной осторожности требует и применение теории све-

торассеяния к растворам блок-сополимеров, где явления ассоциации однородных по химическому составу блоков должны проявляться при весьма малых концентрациях.

Необходимо отметить также, что переход через c_1 с ростом концентрации вызывает резкое уменьшение второго вириального коэффициента A_2 [5]. Уменьшение A_2 , как известно, служит указанием на ухудшение качества растворителя, что также подтверждает предположение о возможной дополнительной (избыточной) ассоциации макромолекул ПС в присутствии второго полимера в растворе при $c > c_1$.

Полученные данные позволяют разделить всю область концентраций, в которой существуют растворы смесей полимеров, на три области в зависимости от молекулярного веса полимеров.

На рис. 2 приведена зависимость c_1 и c_2 системы ПС – ПИБ – толуол от молекулярного веса ПС. При $c < c_1$ смесь полимеров в растворе состоит из отдельных неассоциированных макромолекул, в интервале $c_1 < c < c_2$ макромолекулы ассоциированы и при $c > c_2$ раствор является двухфазным.

Представляло интерес исследовать более детально изменение структуры растворов в интервале $c < c_1$ и $c_1 < c < c_2$.

Для исследования структуры раствора при концентрации меньше c_1 был применен метод «полимерного растворителя», разработанный ранее [5]. Метод поясним следующим примером.

Из ПИБ и ПС с $M = 6,45 \cdot 10^5$ готовили растворы в толуоле и смешивали их в соотношении 1 : 1. Общая концентрация смеси составляла 0,26 г/дл, а парциальная концентрация каждого полимера — 0,13 г/дл. Смесь разбавляли возрастающими количествами раствора ПИБ с концентрацией 0,13 г/дл и измеряли зависимость R_{90° от разбавления. В процессе разбавления смеси полимерным растворителем (раствор ПИБ с $c = 0,13\%$) парциальная концентрация ПС уменьшается, а парциальная концентрация ПИБ остается постоянной. Зависимость Kc/R_0 от парциальной концентрации ПС дает возможность путем экстраполяции к нулевой концентрации обычным способом определить молекулярный вес ПС, а проведя замеры под разными углами рассеяния можно найти размер молекул ПС. Такое определение можно провести для разных концентраций полимерного растворителя и установить характер изменения молекулярного веса и размера клубка ПС от концентрации ПИБ в растворе. Напомним, что такой эксперимент возможен в том случае, когда избыточное рассеяние полимера, образующего полимерный растворитель (ПИБ), практически равно нулю.

Диаграммы Зимма для смеси ПС и ПИБ оказались сильно искривленными в области больших концентраций. Но при малых концентрациях и малых углах можно было провести надежную экстраполяцию к нулевому углу и нулевой концентрации для определения размера клубка $(\bar{h}^2)^{1/2}$ ПС и его молекулярного веса при разных концентрациях полимерного растворителя (табл. 2).

Видно, что с ростом концентраций полимерного растворителя не наблюдается ассоциации макромолекул ПС, на что указывает постоянство молекулярного веса ПС. При малых концентрациях ПИБ не происходит также и изменения размеров клубка (радиуса инерции). Это объясняется тем, что при концентрации раствора меньше c_1 молекулы ПС и ПИБ достаточно удалены друг от друга и не оказывают взаимного влияния в той мере, в какой это необходимо для увеличения степени ассоциации при изменении формы клубка.

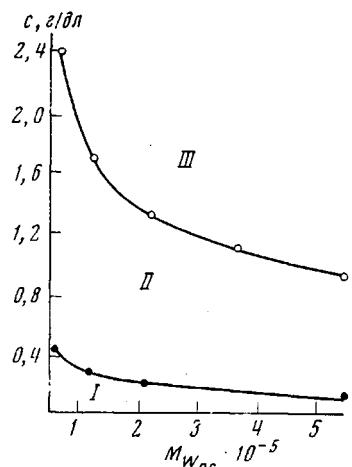


Рис. 2. Концентрационные пределы существования растворов смесей ПС и ПИБ (7:3) в трех структурных состояниях в зависимости от M_w_{nc} :

I — изолированные макромолекулы;
II — ассоциаты в растворе, III — двухфазные растворы

Если концентрация ПИБ в полимерном растворителе становится равной или превышает c_1 , то размер клубка ПС увеличивается при сохранении постоянства молекулярного веса.

Это происходит тогда, когда концентрация исходного раствора смеси полимеров до разбавления его полимерным растворителем оказывается значительно выше, чем концентрация начала ассоциации. Разбавляя такой раствор полимерным растворителем, мы уменьшаем концентрацию ПС в смеси. Разбавление ПС полимерным растворителем ведет к распаду

Таблица 2

**Результаты определения \bar{M}_w , A_2 и размера макромолекул ПС
в толуоле и в полимерном растворителе
(раствор ПИБ в толуоле)**

Образец, №	Концентрация ПИБ, г/дл	$A_2 \cdot 10^4$	Радиус инерции, Å	$(h^2)^{1/2}$, Å	Образец, №	Концентрация ПИБ, г/дл	$A_2 \cdot 10^4$	Радиус инерции, Å	$(h^2)^{1/2}$, Å
1	0	4,55	434	960	2	0	3,3	620	1520
	0,13	0,19	434	—		0,1	0,9	620	—
	0,225	0,16	495	—		0,2	0,9	720	—
						0,3	-0,3	848	—

* Молекулярный вес образца 1 — $6,45 \cdot 10^5$, образца 2 — $9,55 \cdot 10^5$.

ассоциатов ПС вплоть до отдельных макромолекул (молекулярный вес ПС в полимерном растворителе не увеличивается), однако большая концентрация ПИБ приводит к увеличению размеров клубков макромолекул ПС.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. При концентрации раствора выше c_1 (по меньше c_2) молекулярные клубки разнородных полимеров могут проникать друг в друга. Это вполне возможно, потому что раствор в этой области концентраций однофазен, и, следовательно, нет физической поверхности раздела между клубками разнородных полимеров или их ассоциатов. Таким образом, можно считать, что в однофазном растворе смеси полимеров внутри клубка одного полимера может создаться значительная концентрация сегментов другого полимера. Благодаря предпочтительности контактов однородных сегментов, взаимодействие разнородных сегментов будет равносильно отталкиванию. Благодаря наличию сегментов ПИБ как вне, так и внутри клубка ПС, последний может либо развертываться, либо сжиматься в зависимости от того, внутрь или вне клубка будет направлено результирующее действие сегментов ПИБ. В нашем случае клубок ПС развертывается, увеличивая размеры, тем самым подготавливается ассоциация такой «развернутой» макромолекулы с себе подобными, что и происходит при большем содержании ПС в растворе. В других случаях [9] наблюдалось уменьшение полимерного клубка при увеличении концентрации «полимерного» растворителя. Однако Куном было отмечено, что в «полимерном» θ -растворителе клубок больше, чем в низкомолекулярном θ -растворителе» [9].

Дальнейшим этапом работы было исследование ассоциации макромолекул ПС в области концентраций c_1 — c_2 . Идея изорефрактивного растворителя была применена и в этом случае. На рис. 3 приведена зависимость величины избыточного рассеяния от соотношения ПС и ПИБ в растворах разных концентраций и разных молекулярных весов ПИБ.

Избыточным рассеянием ПИБ в толуоле можно пренебречь, поэтому экспериментальное значение рассеяния смеси ПС и ПИБ следует сравнивать с рассеянием ПС в растворе толуола при концентрации, равной его парциальной концентрации в смеси с ПИБ. Пунктирные линии на рис. 3

представляют собой экспериментальные значения R''_{90° для ПС в толуоле при концентрации, равной парциальной концентрации его в смеси. Разность между рассеянием ПС в смеси и рассеянием его в толуоле обусловлена избыточной ассоциацией ПС в присутствии ПИБ по сравнению с ассоциацией ПС в толуоле при одинаковых концентрациях ПС в обеих случаях.

Теория не позволяет определить размер ассоциатов в растворе конечной концентрации по данным светорассеяния, поэтому величину избыточ-

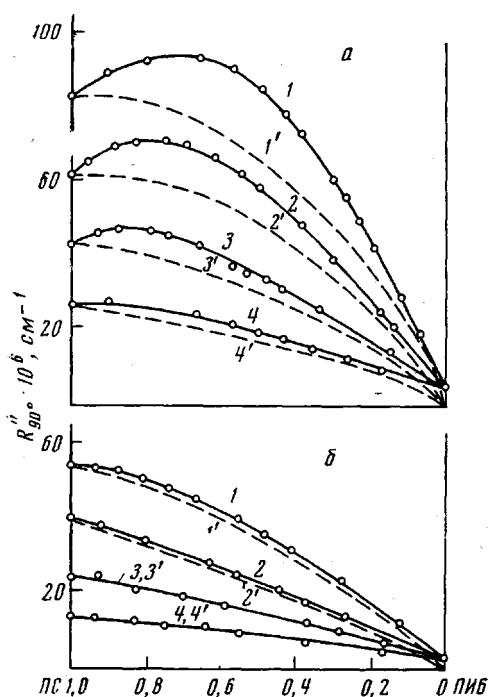


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость R''_{90° от соотношения полимеров для растворов и смесей ПС с ПИБ (1—4) при постоянной концентрации растворов 0,5 (а) и 0,2 г/дл (б) с $M_{\text{ПС}} \cdot 10^5 = 5,5$ (1), 2,2 (2), 1,2 (3) и 0,65 (4) и R''_{90° для растворов ПС в толуоле (1'—4')

Рис. 4. Концентрационная зависимость избыточного рассеяния $\Delta R''_{90^\circ}$ ПС в смеси с ПИБ (ПС : ПИБ = 7 : 3) по сравнению с индивидуальным раствором ПС; $M_{\text{ПС}} \cdot 10^5 = 5,5$ (1, 5); 2,2 (2); 1,2 (3) и 0,65 (4); 1—4 — растворы в толуоле; 5 — в CCl_4

Рис. 5. Зависимость избыточного рассеяния ПС в смеси с ПИБ от приведенной концентрации $c^* = (c - c_1) / (c_2 - c_1)$ при $M_{\text{ПС}} \cdot 10^5 = 5,5$ (1), 2,2 (2), 1,2 (3) и 0,65 (4)

ного рассеяния можно лишь качественно сравнивать с размером ассоциатов. Вместе с тем причиной появления избыточного рассеяния ПС в присутствии ПИБ в растворе толуола может быть, по нашему мнению, только ассоциация макромолекул ПС. Степень ассоциации ПС при этом тем больше, чем значительнее интенсивность светорассеяния ПС в толуоле в присутствии ПИБ превышает соответствующее значение светорассеяния ПС в толуоле при одинаковых концентрациях ПС.

В качестве меры избыточной ассоциации мы, таким образом, приняли избыточное рассеяние света при соотношении полимеров в растворе ПС : ПИБ = 7 : 3. Выбор соотношения полимеров здесь обусловлен лишь

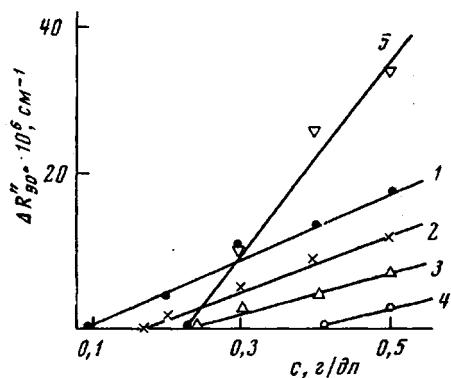


Рис. 4

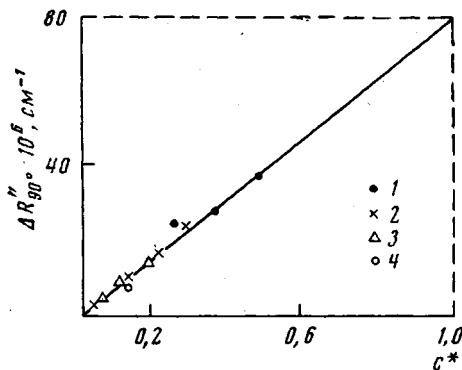


Рис. 5

тем, что избыточное рассеяние для данной системы оказывается максимальным. Представляло интерес определить зависимость ΔR_{90° от концентрации раствора смеси полимеров при указанном постоянном их соотношении в смеси.

Из рис. 4 видно, что избыточное рассеяние света увеличивается с ростом концентрации смеси полимеров в растворе и с ростом молекулярного веса ПС. Зависимость ΔR_{90° от концентрации раствора выражается прямой линией, пересекающей ось абсцисс при $c = c_1$. Это еще раз подчеркивает то обстоятельство, что избыточная ассоциация ПС, обусловленная присутствием ПИБ, начинается при $c = c_1$ и далее увеличивается с концентрацией вплоть до c_2 , когда ассоциаты ПС достигают такой величины и плотности полимерного вещества в них, что происходит образование границы раздела между разнородными ассоциатами, и раствор разделяется в микрообъемах на две фазы.

Явления ассоциации в смеси полимеров в растворе, начинаяющиеся при концентрации начала ассоциации c_1 , развиваются при увеличении концентрации и завершаются микрорасслаиванием при концентрации, соответствующей пределу расслаивания c_2 . Разные полимеры в зависимости от их химической природы, молекулярного веса, типа растворителя и других факторов имеют весьма различные значения c_1 и c_2 , и рост величины и плотности ассоциатов с ростом концентрации будет происходить, по-видимому, тем интенсивнее, чем меньше интервал концентраций $c_1 - c_2$. Все это приводит к мысли о том, что в смеси полимеров существуют некоторые соответственные (эквивалентные) состояния ассоциации в области однофазных растворов. Если раствор имеет некоторую концентрацию, величина которой находится как раз посередине интервала $c_1 - c_2$, то другая пара полимеров в растворе при другой концентрации, но лежащей также посередине интервала $c_1 - c_2$, должна характеризоваться эквивалентной степенью ассоциации. Это предположение пока еще не удалось проверить на совершенно различных парах полимеров, так как избыточное рассеяние в разных парах зависит от инкремента показателя преломления полимеров и от вклада каждого полимера в рассеяние.

В этой работе продемонстрирована правильность предположения о наличии соответственных состояний ассоциации в растворах смесей полимеров на примере образцов ПС, отличающихся молекулярным весом. На рис. 5, построенном по данным рис. 4, показана зависимость избыточного светорассеяния ΔR_{90° от величины приведенной концентрации $c^* = (c - c_1) / (c - c_2)$. Приведенная концентрация является мерой соответственного состояния ассоциации смеси полимеров в растворе. Растворы с разными весовыми концентрациями, но с одинаковой приведенной концентрацией должны иметь близкую по величине или даже одинаковую степень избыточной ассоциации. Рисунок подтверждает это предположение: зависимость избыточного рассеяния от приведенной концентрации выражается единой прямой, независимо от молекулярного веса ПС, т. е. независимо от величины c_1 и c_2 . На основании полученных данных можно полагать, что одинаковая величина избыточного рассеяния вблизи точки расслаивания для всех образцов ПС соответствует однаковому значению степени ассоциации и плотности полимерного вещества в ассоциатах, необходимых для того, чтобы образовалась поверхность раздела между ассоциатами разных полимерных молекул, т. е. для того, чтобы произошло разделение раствора на две фазы.

Для сравнения на рис. 4 показана зависимость избыточного рассеяния от приведенной концентрации для раствора смеси ПС и ПИБ в CCl_4 . Избыточное рассеяние в этом растворителе гораздо выше, чем в толуоле, что, по-видимому, является следствием не только большего инкремента показателя преломления ПС в этом растворителе, но и того, что в данном случае ПИБ вносит значительную величину избыточного рассеяния света.

Данные, полученные методом светорассеяния, подтверждаются вискосиметрическими исследованиями. На капиллярном вискозиметре была определена относительная вязкость $\eta_{отн}$ смесей растворов с различным соотношением полимеров при постоянной концентрации.

При исследовании зависимости любых свойств смеси от ее состава большие затруднения представляет обоснование характера теоретической зависимости свойство – состав, т. е. такой зависимости, которая наблюдалась бы в отсутствие специфического взаимодействия разнородных полимеров. Такие затруднения имеются и при интерпретации данных по вязкости. Совершенно очевидно, что вязкость не является аддитивным свойством, и поэтому по отклонению экспериментальных значений вязкости от аддитивных величин нельзя судить об особенностях структуры смеси полимеров. Мы предложили два способа построения теоретической зависимости вязкость – состав. В первом случае [10] использовали уравнение $\eta_{уд} = L\omega_1^2 + N\omega_1 + P$, где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора смеси полимеров, ω_1 – весовая доля одного из полимеров в смеси, L , N , P – коэффициенты, зависящие от величины молекулярного веса полимеров, их концентрации в растворе и константы Хаггинса k' в уравнение концентрационной зависимости вязкости. Это уравнение справедливо в ограниченной области концентраций. Другое уравнение было получено для смеси расплавов полимеров [11] и в принципе может быть применено для смеси растворов любой концентрации.

Уравнение имеет вид

$$\eta = (w_1 \eta_1^{1/\alpha} + w_2 \eta_2^{1/\alpha})^\alpha, \quad (1)$$

где η – начальная ньютона вязкость расплава смеси полимеров; η_1 и η_2 – вязкость компонентов, α – показатель степени в уравнении $\eta = KM^\alpha$. Уравнение (1) практически достаточно точно может быть аппроксимировано прямой в координатах логарифм вязкости – состав ($\lg \eta - w$). Это согласуется с уравнением Нийомия – Ферми [12], указавшими на аддитивность логарифма вязкости для смеси фракций полимера, и с эмпирическим уравнением для расчета вязкости смеси пластификаторов [13].

Вязкость системы полимер – полимер – растворитель может быть также рассчитана на основе правила логарифмической аддитивности вязкости как вязкость смеси двух жидкостей, каждая из которых – раствор полимера в низкомолекулярном растворителе. Из рис. 6, а видно, что отклонения экспериментальных значений от рассчитанных по правилу логарифмической аддитивности возрастают с ростом концентрации раствора. Величина отклонений в зависимости от концентрации раствора приведена на рис. 6, б. Прямая $\Delta \lg \eta_{отн}$ – с пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей концентрации раствора 0,2 г / л. Эта точка может рассматриваться как концентрация начала ассоциации c_1 , полученная по данным вязкости. В табл. 1 величина c_1 для этой же системы равна 0,09, т. е. по вязкости мы получаем завышенное значение концентрации начала ассоциации.

Наблюдаемая закономерность представляется вполне естественной, учитывая, что в потоке часть ассоциатов может разрушаться, особенно при малых концентрациях, когда ассоциация только начинается. Это явление аналогично обнаруженному нами влиянию напряжения сдвига на предел расслаивания раствора смеси полимеров c_2 [14], когда сдвиговая деформация раствора приводит к увеличению концентрации расслаивания.

Полученные результаты исследования светорассеяния и вязкости растворов смесей двух обычных неполярных полимеров ПС и ПИБ служат надежным подтверждением наличия повышенной ассоциации в растворе

смеси полимеров. Нет никаких оснований считать это явление исключительным, присущим именно этой паре полимеров. Можно думать, что повышенная (избыточная) ассоциация в смеси полимеров в растворе присуща большинству смесей полимеров, в особенности таких полимеров, которые по свойствам близки к свойствам исследованной нами пары ПС – ПИБ. По крайней мере, это явление можно считать довольно характерным признаком надмолекулярных структур в растворах смесей неполярных полимеров, которые не имеют полярных функциональных групп, обеспечивающих сильное взаимодействие между разнородными макромолекулами.

При получении пленки смесей полимеров из раствора путем постепенного повышения концентрации при удалении растворителя

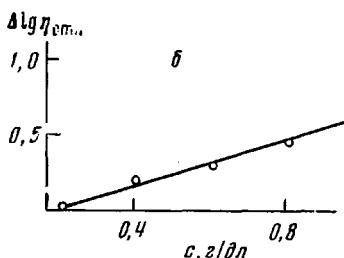
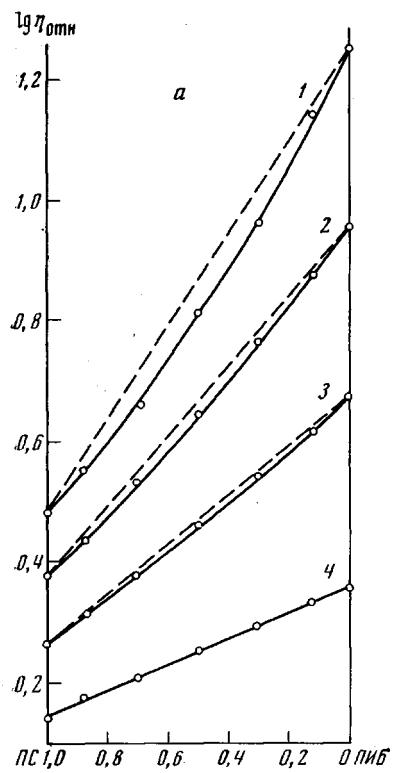


Рис. 6. Зависимость $\lg \eta_{\text{отн.}}$ от соотношения ПС ($M_w^{\text{ПС}} = 5,5 \cdot 10^5$) и ПИБ в смесях растворов в толуоле при концентрациях 0,8 (1), 0,6 (2), 0,4 (3), 0,2 г/дл (4) (а) (пунктир — аддитивные зависимости) и зависимость $\Delta \lg \eta_{\text{отн.}}$ от концентрации раствора смеси ПС и ПИБ (б)

или при смешении расплавов полимеров, когда времена релаксации полимеров достаточно малы, чтобы обеспечить перестройку структуры внутри каждой полимерной фазы, можно ожидать возникновения повышенной ассоциации в каждом полимере и в отсутствие растворителя. Подтверждение наличия изменения в надмолекулярной структуре полимеров при смешении было получено нами на примере смеси полиэтилена и полипропилена [3]. В этом случае было обнаружено сужение интервала между температурами плавления и кристаллизации в фазе полиэтилена и в фазе полипропилена в смеси по сравнению с соответствующими интервалами в отдельно взятых полимерах. В последнее время сообщается об изменении температур стеклования в смесях стеклообразных полимеров [15]. Можно думать, что изменение температуры стеклования также является следствием увеличения степени ассоциации (степени ближнего порядка) в каждой полимерной фазе в смеси полимеров. Заметим, что объяснение автора [15], согласно которому смешение температуры стеклования компонентов в смеси приписывается возникновению внутренних напряжений в двухфазной смеси при ее охлаждении, далеко не всегда согласуется с экспериментальными фактами.

Увеличение степени ассоциации в каждом полимере в смеси, экспериментально подтвержденное в нашей работе, как и в ряде предыдущих, хорошо объясняет результаты расчета Флори [16], показавшего, что при смешении полимеров (на примере смеси полиэтилена и ПИБ) энтропия системы не увеличивается, а уменьшается. При наличии в системе больших

молекул вклад комбинаториального фактора в изменение энтропии невелик, как это было показано еще Джи [17]. Вместе с тем наличие больших гибких макромолекул приводит к возникновению ассоциации, т. е. увеличению ближнего порядка, который, как это показано нами, сильно увеличивается в присутствии второго полимера. Это обстоятельство надо учитывать всегда при анализе закономерностей изменения свойств полимера при добавлении второго полимерного компонента, так как изменение надмолекулярной структуры полимера при смешении может привести к заметному изменению свойств каждой полимерной фазы в смеси полимеров.

Увеличение ближнего порядка в системе приводит обычно к уплотнению смеси, уменьшению ее удельного объема. Однако в двухфазной смеси помимо уплотнения полимера в каждой фазе может происходить разрывление структуры путем сегментального растворения полимеров на границе раздела [18].

Разрывление полимера (уменьшение плотности) в переходном слое на границе раздела фаз и уплотнение полимера в каждой фазе путем увеличения степени ближнего порядка — вот два процесса, которые в результате могут обеспечить как увеличение, так и уменьшение плотности при смешении полимеров по сравнению с аддитивным значением плотности. Экспериментально такая закономерность наблюдалась ранее [19].

В заключение отметим еще одно обстоятельство, вытекающее из данной работы. Увеличение степени ассоциации полимеров в смеси растворов полимеров по мере приближения к пределу расслаивания аналогично ассоциации в растворах индивидуальных полимеров при приближении их к критической температуре. Температурная зависимость ряда свойств расслаивающихся растворов полимеров оказывается в принципе сходной с концентрационной зависимостью свойств смеси полимеров, как это следует из сопоставления результатов наших работ с работами Тагера с сотр. [20].

Выводы

1. Исследовано рассеяние света и вязкость смесей полистирола (ПС) и полизобутилена (ПИБ) в толуоле в зависимости от молекулярного веса ПС и концентрации растворов.

2. В смеси ПС и ПИБ наблюдается увеличение размеров клубка ПС при увеличении концентрации смеси полимеров при условии, что содержание ПС в смеси столь мало, что ассоциация его молекул не происходит.

3. Однофазные растворы смесей полимеров в зависимости от концентрации делятся на две области: область, характеризующуюся независимым поведением разных по природе макромолекул (до концентрации начала ассоциации c_1), и область, характеризующуюся высокой степенью ассоциации однородных макромолекул (от c_1 до предела расслаивания c_2).

4. Сформулировано представление об интервале ассоциации $c_1 - c_2$, в котором развиваются процессы ассоциации, приводящие к расслаиванию. Степень ассоциации в этом интервале определяется величиной приведенной концентрации, играющей роль параметра соответственных состояний ассоциации. К моменту расслаивания размер ассоциатов достигает определенной величины независимо от молекулярного веса полимеров.

5. Концентрация начала ассоциации макромолекул c_1 , определенная по вязкости растворов, превышает аналогичную величину, определенную по светорассеянию, что можно объяснить влиянием напряжения сдвига при определении вязкости на состояние агрегации макромолекул в растворе.

6. Увеличение степени ближнего порядка в каждом полимере в присутствии второго полимера может привести к изменению свойств каждой полимерной фазы в смеси в отсутствие растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки полимеров, изд-во «Химия», 1971.
2. Т. В. Дорохина, А. С. Новиков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 36, 1959; В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 27, 139, 1965; М. Курбаналиев, Диссертация, 1968; А. Л. Волынский, Диссертация, 1971.
3. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, В. Н. Кулезнев, Т. А. Иваненко, Коллоидн. ж., 28, 640, 1966.
4. Л. С. Крохина, Диссертация, 1971.
5. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 26, 475, 1964.
6. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злацей, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
7. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Есина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964.
8. P. Doty, R. Steiner, J. Polymer Sci., 5, 383, 1950.
9. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Коллоидн. ж., 28, 904, 1966; R. Kuhn, H. J. Canto, Makromolek. Chem., 122, 65, 1969; H. I. Hude, A. G. Tanner, J. Colloid and Interface Sci., 28, 179, 1968.
10. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 27, 341, 1965.
11. В. Н. Кулезнев, И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, И. П. Дмитриева, Коллоидн. ж., 27, 540, 1965.
12. K. Niomura, J. Fergu, J. Colloid Sci., 18, 421, 1963.
13. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 272.
14. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, Коллоидн. ж., 31, 245, 1969; В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, Л. С. Крохина, Е. Ф. Буканова, Коллоидн. ж., 33, 589, 1971.
15. Р. Мураками, Кобунси кагаку, Chem. High Polymer, 27, 878, 1970.
16. P. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwol, Macromolecules, 1, 287, 1968.
17. G. Gee, Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1, 265, 1947.
18. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 30, 255, 1968.
19. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Высокомолек. соед., 4, 1858, 1962.
20. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Шивков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б12, 789, 1970.

STRUCTURE FORMATION IN SOLUTIONS OF POLYMER MIXTURES

V. N. Kuleznev, L. S. Krokhina

Summary

Investigation of the light scattering and viscosity of solutions of polystyrene-polyisobutylene mixture in a common solvent in the region of single-phase solutions (up to c_2 — the concentration at which solutions undergo stratification) has shown that long before c_2 is reached, enhanced association of similar macromolecules is observed, culminating in stratification. The concentration of the beginning of association c_1 can be readily determined from the light scattering data. In accordance with this, single-phase solutions of polymer mixtures are divided into two regions: before c_1 the macromolecules of various polymers behave independently of one another; from c_1 to c_2 enhanced association of similar macromolecules is observed, culminating in stratification when the associates attain a certain size, regardless of the molecular weight of polymers. In the region $c_1 - c_2$ the degree of association is determined by the reduced concentration value $c^* = (c - c_1) / (c_2 - c_1)$, acting as the parameter of corresponding states.