

рителе хотя и имеет место (о чем свидетельствует рост произведения  $K_d\eta^{1/2}$ , обнаруженный при полярографическом восстановлении стирола в среде ДМФ с различными добавками бензола), но оказывается на выходе полимера в меньшей степени. Заметим, что увеличение произведения  $K_d\eta^{1/2}$  незначительно по сравнению с таковым для MMA (рис. 4).

Таким образом, в зависимости от полярности исследуемых винильных мономеров и их способности сольватироваться растворителем характер влияния бензола на электрохимически инициированную на катоде полимеризацию этих мономеров в ДМФ различен.

Украинский заочный  
политехнический институт

Поступила в редакцию  
14 IX 1979

Харьковский государственный  
фармацевтический институт

#### Литература

1. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
2. П. А. Мельяновский, С. А. Михайленко, А. А. Котенко, Приборы и техника эксперимента, 1961, № 4, 92.
3. Л. А. Коршиков, Л. И. Кравцова, В. Д. Безуглый, Электрохимия, 1974, 10, 106.
4. А. Вайсбергер, Э. Прокшаэр, Д. Риддиг, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 283.
5. В. L. Funt, F. J. Blain, R. A. Yong, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 11, 1, 2, 1970.
6. Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Высокомолек. соед., А13, 24449, 1971.
7. А. П. Карпинец, Кандидатская диссертация, Донецк, Ин-т физико-органической химии и углехимии, 1976.
8. К. Швабе, Труды IV Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 170.
9. K. Schwabe, Chem. Technik, 13, 723, 1961.

УДК 541.64:532.77:536.7

### ОСОБЕННОСТИ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

Клыкова В. Д., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н.,  
Виноградов Г. В., Бризицкий В. И., Сельченков В. Л.

Изучение вязкоупрого поведения ограничено смешивающихся полимерных систем, например растворов и расплавов смесей полимеров, представляет значительный интерес в связи с особенностями их аномального поведения, вызванного специфическим состоянием системы в критических областях составов и температур. Растворы смесей полимеров являются термодинамически устойчивой однофазной системой только в области довольно низкой концентрации. При увеличении последней наступает процесс расслоения системы. В области фазового расслоения полимеров происходит сложный комплекс явлений на молекулярном и надмолекулярном уровнях, а возникающие при этом системы представляют собой большой теоретический интерес и имеют практическую ценность в связи с особенностями их физико-механических свойств.

Например, установлено наличие максимума асимметрии рассеянного света [1], являющегося следствием критической опалесценции. Наблюдается сильное и постоянное сжатие полимерных клубков [2] в некотором температурном интервале (около  $T_{cr}$ ). С другой стороны, имеются сведения [3] о межмолекулярной агрегации при переходе от гомогенного раствора к расслоению и дальнейшему высаживанию полимера, приводящей к увеличению времени релаксации дипольной поляризации.

Для текучих систем двух жидкостей, как было показано в работах Семенченко с сотр. [4], в критической области наблюдается прохождение вязкости смеси через максимум и изменение знака ее температурного коэффициента. Наличие максимума на полимере вязкости наблюдали Тагер с сотр. [5] в концентрированных растворах, при этом высота максимума была тем больше, чем выше концентрация раствора полистирола в циклогексане. В разбавленных растворах подобного максимума не наблюдали.

В связи со спецификой полимерной цепи в условиях фазового разделения могут быть различные процессы структурообразования [6], обусловленные в случае гибкоцепного полизобутилена развитием флюктуаций концентрации и плотности, в случае жесткоцепного поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата существенная роль принадлежит и флюктуации ориентации. При этом уменьшаются коэффициенты диффузии, возрастают времена релаксации и вязкость по сравнению со снижением ее в первом случае. Нами [7] было показано увеличение вязкости декалинового раствора ПС при увеличении содержания полизопрена в области, близкой к расслаиванию, а также обнаружено снижение вязкости при расслаивании. Эффект резкого падения вязкости растворов и расплавов смесей полимеров наблюдается только в области перехода системы из однофазного состояния в двухфазное [7]. При этом снижение вязкости и модуля упругости [8] в момент расслаивания может быть вызвано как добавлением менее вязкого полимера к более вязкому, так и, наоборот, добавлением более вязкого к менее вязкому полимеру [9].

Переход через бинодаль на фазовой диаграмме сопровождается возникновением поверхности раздела, несущей избыточную энергию. Если межфазное натяжение велико, то возникает обычная неустойчивая быстро-расслаивающаяся эмульсия. При малом межфазном натяжении на границе раздела растворов полимеров (оно составляет сотые и тысячные доли  $\text{эр}/\text{см}^2$ ) в области составов, непосредственно примыкающей к бинодали, возникают термодинамические устойчивые двухфазные коллоидные системы, самопроизвольно образующиеся в условиях малых значений межфазных напряжений [10, 11].

Термодинамически устойчивые коллоидные системы могут возникать при малых  $\sigma$  и при условии, что прирост свободной поверхностной энергии при образовании капельки эмульсии ( $\sim \sigma r^2$ ) компенсируется выигрышем свободной энергии за счет возрастания энтропии системы вследствие включения образующейся капельки в броуновское движение, т. е. условием существования таких систем является  $\sigma r^2 < kT$ .

Экспериментально термодинамически устойчивые эмульсии были получены в системах полимер — полимер — растворитель [12], в смесях низкомолекулярных веществ при снижении межфазового натяжения до тысячных долей  $\text{эр}/\text{см}^2$  [11], при выделении из метастабильного раствора ацетилцеллюлозы в этиловом эфире при изменении температуры [13].

Было установлено, что у растворов смесей полимеров помимо концентрации помутнения, т. е. предела их молекулярной растворимости, существует второй, больший по величине, концентрационный предел, связанный с началом появления второго слоя. В промежутке между этими концентрациями могут самостоятельно образовываться высокодисперсные эмульсии [12].

Цель данной работы — изучение вязкоупругих свойств системы полимер — полимер — растворитель в области расслоения.

Исследовали ~6,5%-ные толуольные растворы смесей полизопренового каучука (ПИ) марки «Карифлекс» с  $M=9,0 \cdot 10^5$  и блочного ПС с  $M=3,7 \cdot 10^5$ . Переход однофазных растворов к двухфазным достигался двумя способами — увеличением содержания второго полимера в смеси при постоянной температуре и изменением температуры при постоянном, близком к расслаиванию, составе смеси.

Поскольку растворимость 6,5%-ного толуольного раствора ПС в равноконцентрированном растворе ПИ при комнатной температуре менее 0,5 вес.%, а с повышением

шением температуры растворимость возрастает, то смесь с 0,5%-ным содержанием ПС (двуихфазная при комнатной температуре) становится однофазной при 80°. Таким образом, для исследования были взяты смеси толуольных растворов ПИ и ПС с общей концентрацией полимеров 6,5% и содержанием ПС по отношению к ПИ 0,1; 0,2; 0,35; 0,4; 0,5 вес.%. Температуру меняли в интервале 20–80°, что позволяло наблюдать фазовый переход в смеси в указанном диапазоне концентраций и температур.

Исследование вязкоупругих свойств указанных выше эмульсий проводилось динамическим методом, в условиях малоамплитудного периодического деформирования. В случае задания малых амплитуд (линейная область) измеряются свойства материала, структура которого не изменяется под действием деформирования. В этих исследованиях регистрируются величины модулей упругости  $G'$  и потерь  $G''$ . Эксперименты проводили на виброметре ВР-72 [14] и механическом спектрометре ДХП [15]. Диапазон частот исследования составлял  $10^{-2}$ – $10^3$  с<sup>-1</sup>, температур – 20–80°.

На рис. 1 представлены температурные зависимости модулей раствора полизопрена при частоте 1,4 с<sup>-1</sup>. Показано изменение модулей при нагревании и охлаждении. Видно, что кривые ( $G'$ ,  $G''$ ) =  $f(T)$  при охлаждении

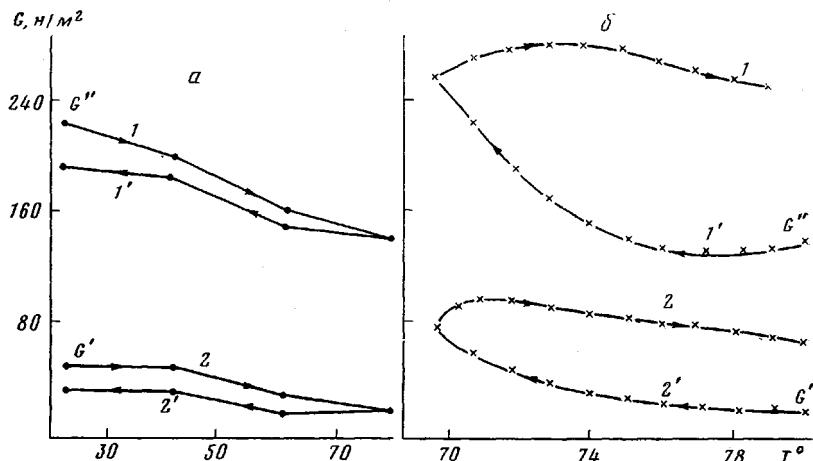


Рис. 1. Температурная зависимость модулей  $G'$  и  $G''$  для 6,5%-ного толуольного раствора ПИ. Скорость изменения температуры 1/6 (а) и 1/20 град/мин (б). Здесь и на рис. 2 и 3: 1, 1' –  $G''$ , 2, 2' –  $G'$

и нагреваний не совпадают. Это приводит к возникновению своеобразного гистерезиса, даже при медленном изменении температуры (1/6 град/мин).

Несовпадение кривых ( $G'$ ,  $G''$ ) =  $f(T)$  при нагревании и охлаждении указывает на неравновесность системы, на то, что при изменении температуры изменение модуля происходит не только вследствие естественного изменения кинетической энергии сегментов макромолекул и молекул растворителя, но и вследствие перестройки структуры раствора, которая не завершается полностью за время эксперимента. Так на рис. 1, а видно, что после нагревания системы от 20 до 80° и последующего медленного охлаждения снова до 20° модуль упругости и модуль потерь снизились соответственно с 55 до 35 ( $G'$ ) и с 240 до 190 ( $G''$ ) Н/м<sup>2</sup>. Это различие возникло несмотря на то, что общее время эксперимента (нагревание – охлаждение) составило 6 час.

На рис. 1, б показаны результаты эксперимента, проведенного с еще меньшей скоростью изменения температуры в интервале 70–80°. Кривые 1 и 2 показывают изменение модуля  $G'$  и  $G''$  при охлаждении со скоростью 1/20 град/мин. Модули естественно растут с понижением температуры, однако структурообразование при таком медленном изменении температуры происходит настолько интенсивно, что значения модулей  $G'$  и  $G''$  при 70° (рис. 1, б) оказываются выше, чем при 20° (рис. 1, а). Полученные результаты воспроизводимы. При таком же медленном нагре-

вании того же раствора от 70 до 80° вначале модули даже растут (рис. 1, б, кривые 1 и 2). Таким образом, снижение скорости изменения температуры (рис. 1, б) не только уменьшает гистерезис, но даже увеличивает его, что указывает на большое время жизни надмолекулярных

Рис. 2. Температурная зависимость  $G'$  и  $G''$  для раствора ПИ с 0,1%-ным содержанием ПС

Рис. 3. Температурная зависимость  $G'$  и  $G''$  для раствора ПИ с 0,5%-ным содержанием ПС

Рис. 4. Концентрационная зависимость модуля  $G''$ : 1 – 80° (быстрое нагревание); 2 – 80° (медленное нагревание от 70°); 3 – 70° (медленное охлаждение от 80°)

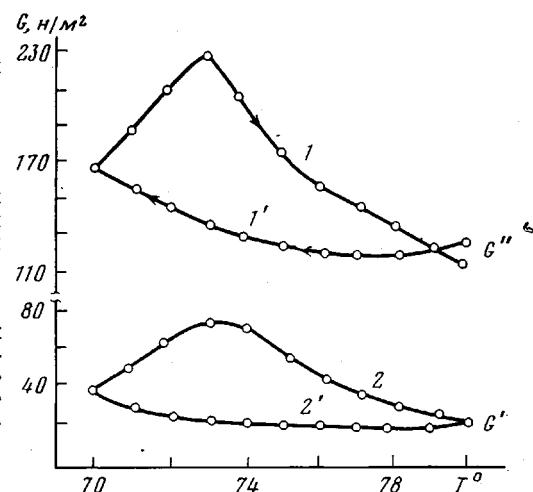


Рис. 2

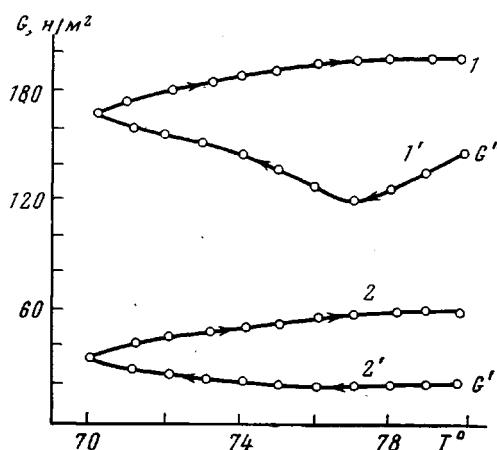


Рис. 3

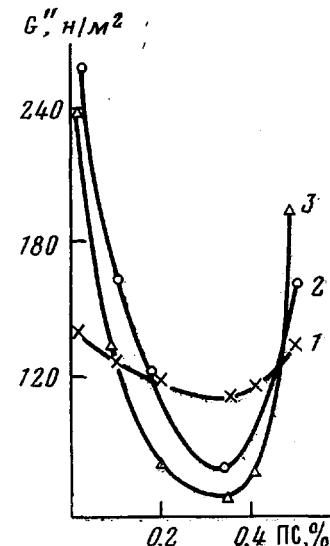


Рис. 4

структур в растворе и неравномерность изменения  $G'$  и  $G''$  при изменении температуры даже со скоростью 1/20 град/мин.

Характер изменения  $G'$  и  $G''$  с температурой меняется уже при содержании 0,1% ПС в растворе ПИ, когда не наблюдается никаких признаков расслаивания или критической опалесценции в растворе (рис. 2). Структурообразование здесь также имеет место, и это выражается в несовпадении кривых нагревания и охлаждения, однако начальные и конечные точки в эксперименте совпадают (температуры 70 и 80°), что указывает на завершенность релаксационных процессов при 80° и возвращение в исходное структурное состояние при охлаждении раствора до 70°.

Можно предположить, что введение даже небольшого количества второго полимера снижает общее межмолекулярное взаимодействие в системе вследствие малого сродства (несовместимости) полимеров, что выражается в облегчении протекания долговременных релаксационных процессов, и обеспечивает равновесное изменение свойств в цикле нагревание — охлаждение. Наличие долговременных релаксационных процессов в растворах полимеров отмечалось и ранее, как выражющееся в зависимости свойств расплава полистирола от концентрации раствора, из которого был получен образец ПС [16]. В нашей работе влияние второго полимера на долговременные процессы релаксации (перестройки структуры) выражается еще и в том, что при введении 0,2%-ного ПС в смесь с ПИ гистерезис в изменении модулей вообще отсутствует.

При содержании ПС в смеси, близком к пределу расслаивания в интервале температур 76–78°, гистерезис достигает максимальной величины (рис. 3, кривые 1" и 2"). При этом  $G''$  проходит через минимум, что обычно наблюдается в области расслаивания [7, 8].

Таким образом, полученные результаты показали, что в растворе ПИ с концентрацией 6,5% осуществляются долговременные релаксационные процессы, отражающие долговременные структурные изменения в растворе с концентрацией значительно меньшей, чем концентрация образования единой флюктуационной сетки. Обнаружен своеобразный «пластифицирующий» эффект введения небольших количеств второго полимера, когда 0,1–0,2% ПС в растворе его смеси с ПИ приводят к ускорению протекания долговременных релаксационных процессов и устраниению гистерезисных явлений в процессе нагревания — охлаждения раствора. Устранение гистерезисных явлений в данном случае может быть, предположительно, вызвано, наоборот, резким повышением времени релаксации в растворе при введении второго полимера, в результате чего релаксация структурных образований не происходит вообще и гистерезис также отсутствует. Такое предположение, однако, маловероятно, учитывая высокие температуры опыта (70–80°) и малую полярность макромолекул ПС и ПИ.

Другой важный аспект трактовки полученных результатов состоит в оценке зависимости модуля потерь (диссипативные, вязкостные потери [7, 8]) от содержания ПС. Такая зависимость характеризует свойства системы в области фазового перехода, т. е. в области расслаивания раствора. Снижение модуля потерь  $G''$  в области расслаивания уже отмечалось на температурной зависимости (рис. 3, кривая 1"). Концентрационная зависимость потерь  $G''$  приведена на рис. 4. Значительное понижение величин  $G'$  и  $G''$  наблюдается лишь в случае медленного охлаждения однофазного раствора (рис. 4, кривая 3) или медленного нагревания двухфазного раствора (рис. 4, кривая 2), так как только в этих условиях реализуется возможность возникновения и сохранения метастабильных или высокодисперсных коллоидных систем. При быстром изменении температуры система «перескакивает» через окологритическую область и становится однофазной или, наоборот, неустойчивой (двухфазной) и тогда падения  $G''$  (или вязкости) не наблюдается. Это хорошо видно из рис. 4, кривая 1, для раствора ПС в количестве от 0,1 до 0,5 вес. %.

Методом спектра мутности [17] был определен размер частиц в этих полимерных системах до момента начала макрорасслаивания. Найдено, что размер частиц соответствует  $\sim 1000 \text{ \AA}$  и остается практически неизменным на протяжении семи месяцев [18]. Это свидетельствует о том, что низкое поверхностное натяжение на границе раздела растворов полимеров в общем растворителе, а также резкое падение поверхностного натяжения в окологритической области составов [11] при переходе из состояния истинного раствора в состояние быстро расслаивающейся двухфазной системы приводит к самопроизвольному образованию высокодисперсной эмульсии [19]. Благодаря малому размеру частиц эмульсии,

в ней существует высокоразвитая межфазная поверхность с пониженным взаимодействием полимеров в межфазном слое вследствие их несовместимости [20]. Высокоразвитая поверхность раздела фаз и пониженное взаимодействие полимеров на этой поверхности приводят к облегчению релаксационных процессов в системе в присутствии микродобавок второго полимера (0,2–0,4 вес. %). Это свидетельствует о том, что в полимерных системах в момент расслаивания микродобавки второго полимера выполняют функцию модифицирующих добавок, изменяя существенным образом структуру смеси в целом, и приводят к значительному изменению ряда свойств, в частности, к снижению диссипативных потерь.

Принципиально новым экспериментальным фактором, полученным в этой работе, является очень большая роль временного фактора в проявлении эффекта снижения модуля потерь в критической области составов раствора смеси полимеров.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова  
Институт нефтехимического синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
19 IX 1979

### Литература

1. В. Н. Кулезнев, В. М. Андреева, Высокомолек. соед., 4, 1951, 1962; P. Debue, D. Woerman, B. Chu, J. Chem. Phys., 36, 851, 1962; A. A. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
2. В. Е. Эскин, А. Е. Несторов, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966; Б9, 192, 1967.
3. Б. И. Лирова, А. Л. Смоленский, Т. Л. Савченко, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б14, 265, 1972.
4. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 21, 1461, 1947; В. К. Семенченко, Е. Л. Зорина, Докл. АН СССР, 73, 331, 1950; Докл. АН СССР, 80, 903, 1951.
5. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., 6, 1593, 1964.
6. Н. Ф. Бакеев, И. С. Лакоба, Высокомолек. соед., А14, 2443, 1972.
7. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 34, 231, 1972.
8. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Гольда, «Химия», 1974, стр. 10.
9. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Е. И. Чернин, Ю. В. Евреинов, Коллоидн. ж., 37, 267, 1975.
10. M. Volmer, Z. Phys. Chem., 125, 151, 1927; 155, 281, 1931; 206, 181, 1957; 207, 307, 1957.
11. А. А. Коганова, Н. П. Федосеева, В. М. Кучумова, А. В. Перцов, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 39, 1199, 1977.
12. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 853, 1969; В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Л. Б. Кандырин, Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах, Изд-во ЛГУ, 1972, стр. 11.
13. М. А. Абатурова, И. Н. Владавец, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 34, 315, 1972.
14. Ю. Г. Яновский, Е. А. Даюра, Заводск. лаб., 35, 1485, 1969.
15. М. П. Ульянов, Ю. Г. Яновский, В. Н. Неймарк, С. И. Сергеенков, Заводск. лаб., 39, 11, 1973.
16. Г. П. Андрианова, Е. П. Нарожная, Высокомолек. соед., А17, 923, 1975.
17. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин, Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
18. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Ю. П. Мирошников, Препринты докладов на Международной конференции по каучуку и резине, Секция А, кн. 1, Киев, 1978.
19. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Л. Б. Кандырин, Е. Ф. Буканова, Коллоидн. ж., 33, 539, 1971.
20. В. Н. Кулезнев, А. Г. Шварц, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 27, 211, 1965.