

Из условия (12) автоматически следует равенство нулю первого из них в ненагруженном состоянии

$$\mu_{y_{np}}(\Gamma_1=0, \Gamma_2=0, \Gamma_3=0, C_1, \dots, C_m)=0$$

Сказанное выше позволяет сделать следующие заключения. Для описания свойств набухшего полимера целесообразно использовать выражение (4), в котором инварианты Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 задаются формулами (3). В этом случае автоматически удовлетворяется требование независимости вычисляемых свойств от выбора натуральной отсчетной конфигурации. Математические выкладки подтверждают постулат о представимости свободной энергии набухшего полимера в виде суммы энергии упругого деформирования и энергии набухания (уравнения (11) и (12)). Для их определения достаточно проведения опытов на механическое нагружение (замер связи между напряжениями и деформациями) и опытов по измерению химического потенциала пластификатора в ненагруженном полимере. Нет необходимости проводить эксперименты по измерению химического потенциала в материале, находящемся в условиях сложнонапряженного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Crochet M. J., Naghdi P. M. Internat. J. Engng Sci., 1966, v. 4, № 4, p. 383.
2. Green A. E., Naghdi P. M. Internat. J. Engng Sci., 1965, v. 3, № 2, p. 231.
3. Green A. E., Steel T. R. Internat. J. Engng Sci., 1966, v. 4, № 4, p. 483.
4. Свистков А. Л. В кн.: Деформирование и разрушение композитов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985, с. 18.

Институт механики сплошных сред
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию:
10.IX.1985

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ ГОМОПОЛИМЕРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Никонорова Н. И., Бакеев Н. Ф.

Поведение молекул блок-сополимеров вследствие их дифильного строения во многом напоминает свойства низкомолекулярных ПАВ. При определенном соотношении лиофильного и лиофобного блоков в селективных растворителях происходит образование термодинамически равновесных мицелл, ядро которых составляют нерастворимые блоки, а оболочка образована цепями растворимого блока. Однако мицеллы блок-сополимеров проявляют ряд специфических свойств, которые нельзя предсказать по аналогии с низкомолекулярными ПАВ, поскольку они обусловлены полимерной природой сополимера [1, 2]. Дифильное строение блок-сополимеров обусловливает их широкое практическое использование как в качестве стабилизаторов полимерных дисперсий, так и в качестве эмульгаторов двух несмешивающихся жидкостей или полимеров [3–6]. Для регулирования процессов стабилизации и солюбилизации необходимо знание определенных характеристик мицелл и возможностей их варьирования.

Цель настоящей работы – выяснение границ устойчивости мицеллярных растворов бутадиен-стирольных блок-сополимеров в присутствии гомополимера, который в данном растворителе не способен самостоятельно растворяться, и факторов, влияющих на устойчивость смешанных мицелл.

Таблица 1
Характеристика исследуемых образцов сополимеров

Образец	$M_{СВ} \cdot 10^{-3}$	ПС, вес. %	$M_{ПС} \cdot 10^{-3}$
СВ ₁	29	45	13
СВ ₂	86	42	36
СВ ₃	63	63	40
СВ ₄	178	28	51

Таблица 2
Влияние ММ вводимого ПС на устойчивость мицеллярных растворов

Образец	Состав смеси СВ : ПС	$M_{ПС} \cdot 10^{-3}$	Устойчивость
СВ ₁	10 : 1	5	+
	10 : 1	10	+
	5 : 1	5	-
	5 : 1	10	-
СВ ₂	10 : 1	5	+
	10 : 1	10	-
	5 : 1	5	-
	5 : 1	10	-
СВ ₄	10 : 1	5	+
	10 : 1	10	+
	5 : 1	5	+
	5 : 1	10	+

Исследовали бутадиен-стирольные блок-сополимеры (типа СВ), полученные двустадийной анионной полимеризацией в циклогексане при 50° в присутствии *вторичного* бутиллита¹.

Для приготовления композиций использовали ПС различных ММ с узким ММР. ММ полимера изменялась от 5·10³ до 1·10⁵. Основные характеристики исследуемых блок-сополимеров представлены в табл. 1.

Изучали поведение мицелл, образованных в *n*-гептане, являющемся селективным растворителем для ПБ-блока. Готовили смеси блок-сополимер – *n*-гептан – ПС различных составов. Введение в мицеллярный раствор блок-сополимера ПС проводили различными способами.

Так, по способу I навеску блок-сополимера и ПС растворяли в перегнанном бензоле, высушивали от бензола путем его лиофильного испарения, а затем сухой остаток диспергировали в *n*-гептане. По способу II ПС добавляли непосредственно в раствор блок-сополимера и перемешивали несколько дней в *n*-гептане. Наиболее часто используемый способ III заключается в следующем. Готовили растворы одинаковой концентрации (1 г/100 мл) блок-сополимера в гептане и ПС в бензоле. Определенное количество раствора ПС добавляли к раствору блок-сополимера. Опalesценция раствора при слиянии растворов не исчезала. Затем бензол отгоняли на роторном испарителе. Концентрацию раствора контролировали весовым методом, добавляя рассчитанное количество *n*-гептана. Чтобы убедиться, влияет ли способ приготовления растворов на получаемые результаты, брали растворы ПС в бензоле меньшей концентрации (0,1 г/100 мл). При слиянии растворов блок-сополимера и ПС опalesценция исчезала. Однако после отгона бензола на роторном испарителе устойчивая опalesценция вновь появлялась (способ IIIa).

Все ниже обсуждаемые результаты приведены для систем, полученных в основном по способу III. Остальные случаи будут оговариваться особо.

Устойчивость растворов оценивали визуально и для некоторых систем с помощью метода светорассеяния. Результаты наблюдений совпадали.

При исследовании смеси состава сополимер: ПС=10 : 1 оказалось, что введение ПС с ММ, меньшей или равной ММ блока ПС в сополимере, не нарушает устойчивости мицеллярного раствора. Добавление ПС с ММ, равной 1·10⁵, превышающей ММ блока ПС, приводит к расслаиванию

¹ Авторы благодарят Я. М. Розиноера за любезно предоставленные образцы, синтезированные и охарактеризованные в Воронежском филиале ВНИИСК.

системы (наблюдается опалесцирующий раствор и осадок). Аналогичные результаты были получены для смесей СБ₁ и СБ₂ с ПС различных ММ. Таким образом, можно сделать вывод, что устойчивость мицеллярных растворов блок-сополимеров при введении гомополимеров зависит от ММ вводимого ПС, при этом решающее значение имеет не абсолютная величина ММ, а ее относительное значение по сравнению с ММ блока ПС в сополимере.

Было обнаружено, что использование перекрестно-селективных растворителей для введения ПС в мицеллярный раствор блок-сополимера (способ IV) дает возможность получить устойчивые системы независимо от ММ вводимого ПС. Так, когда к мицеллярному раствору СБ₁ в *n*-гептане добавляли раствор ПС (с $M=1 \cdot 10^5$) в метилэтилкетоне, опалесценция раствора вначале исчезала (смесь растворителей приближалась по качеству к общему растворителю), а затем вновь появлялась, и система оставалась стабильной. Для системы с таким же содержанием ПС, приготовленной по способам I и III, наблюдали расслаивание.

Введение ПС в мицеллярный раствор блок-сополимера по описанному выше способу IV в дальнейшем не использовали, поскольку селективная сорбция, которая существует в смешанных растворителях, сильно искачет реальную картину происходящих процессов [2].

Можно думать, что неоднозначность литературных данных о величине ММ вводимого гомополимера, способного образовывать устойчивые дисперсии в присутствии мицелл блок-сополимера, следует отнести за счет различных условий совмещения гомополимера с мицеллярным раствором блок-сополимера [4, 7].

Для выяснения влияния состава смеси на устойчивость рассматриваемых систем СБ₁ был смешан с различными количествами ПС. Смеси были приготовлены растворением в бензole сополимера и ПС с последующим лиофильным испарением бензола и диспергированием смеси в *n*-гептане. Ниже представлены данные по влиянию состава смеси на устойчивость системы СБ₁ – ПС – *n*-гептан. Здесь знаки плюс и минус означают соответственно, что система устойчива в течение длительного времени или расслаивается.

Состав смеси со-	20:1	15:1	10:1	5:1	1:1	1:2	1:5
полимер : ПС							
[ПС], вес. %	47,6	48,4	50	54,2	72,5	81,2	90,8
Устойчивость	+	+	+	+	-	-	-

Как видно из приведенных данных, увеличение содержания гомополимера в системе приводит к потере устойчивости мицеллярных растворов и наблюдается макрорасслаивание. Процесс расслаивания наблюдается тогда, когда общее содержание нерастворимого в *n*-гептане ПС (гомополимер+нерастворимый ПС-блок в сополимере) достигает ~70%. Ранее [2] было обнаружено наличие критического содержания нерастворимого блока, выше которого блок-сополимеры не способны диспергироваться самопроизвольно в селективном растворителе, и для бутадиен-стирольных блок-сополимеров в *n*-гептане содержание ПС-блока составляло ~70%. При больших содержаниях нерастворимого ПС растворы расслаиваются. Область устойчивых растворов для данной системы сохраняется и при ином (III) способе приготовления смеси.

Таким образом, увеличение количества вводимого гомополимера в мицеллярный раствор блок-сополимера не нарушает устойчивости, пока суммарное содержание нерастворимого ПС (нерастворимый блок в сополимере+гомополистирол) не превысит критического содержания нерастворимого блока. Естественно, что в таком случае можно ожидать, что влияние состава исходного блок-сополимера должно сказываться только на количественном уровне. Чем дальше от критического значения нерастворимого блока состав исходного блок-сополимера, тем большее количество гомополимера ПС можно ввести в такую систему, не нарушая ее

устойчивости. Подтверждением этого служит сравнение данных, представленных в табл. 2. Так, в мицеллярный раствор СБ₄ можно ввести ПС почти до 50 вес.%, а для СБ₁ только 10% ПС, и увеличение количества добавленного ПС приводит к расслаиванию системы.

Анализ табл. 2 позволяет выявить, что для двух образцов СБ₁ и СБ₂ практически одинакового состава, но различной длины блоков добавление в мицеллярный раствор ПС с $M=5 \cdot 10^3$ в количестве до 10% не меняет устойчивости системы. В том случае, когда ММ вводимого ПС составляет $1 \cdot 10^4$, только мицеллярные растворы СБ₁ остаются стабильными, а для СБ₂ наблюдали расслаивание системы, хотя ММ вводимого ПС ниже ММ блоков ПС в сополимере. Такое поведение мицеллярных растворов СБ₂ можно объяснить полимерной спецификой молекул, оболочки мицеллы, взаимодействие которой с растворителем обусловливает устойчивость мицеллы. Известно, что увеличение ММ полимерных молекул приводит к уменьшению их сродства с растворителем, т. е. стабилизирующее действие оболочки уменьшается. Это приводит к тому, что меньшее количество ПС можно добавить к мицеллярному раствору, не нарушая его устойчивости. При добавлении ПС с большей ММ, чем ММ соответствующего блока, наблюдали расслаивание системы на две фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авербух М. З., Никонорова Н. И., Розиноер Я. М., Лущиков И. И., Шаталов В. П., Гурари М. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Коллоид. журн., 1976, т. 38, № 3, с. 419.
2. Авербух М. З., Быстрова Н. И., Никонорова Н. И., Касаукин В. А., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 804.
3. Lally T. P., Price C. Polymer, 1974, v. 15, p. 325.
4. Sugar L., Kratochvil P. Makromolek. Chem., 1972, B, 160, S. 301.
5. Tuzar Z., Kratochvil P. Makromolek. Chem., 1973, B, 170, S. 177.
6. Walbridge D. J. In: Dispersion Polymerisation into Organic Media. L.-N. Y.-Sydney - Toronto: John Wiley and Sons, 1978, p. 45.
7. Tuzar Z., Kratochvil P. Makromolek. Chem., 1981, B, 182, S. 1751.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.IX.1985

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ СМЕСЕЙ НА ПЛАСТИФИКАЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Овчинников Е. Ю., Мосеева Е. М., Жихаревич Л. Б.,
Манушин В. И.

При пластификации ПВХ смесями двух пластификаторов установлены две принципиально различные особенности изменения свойств трехкомпонентных композиций в зависимости от состава пластифицирующей смеси: в одних работах [1, 2] наблюдали аддитивность свойств трехкомпонентных смесей относительно таковых для соответствующих бинарных систем ПВХ – пластификатор, в других [3, 4] обнаружены отклонения от аддитивности, иногда с ярко выраженным экстремумами.

Цель настоящей работы – выявить, как влияют состав и химическая природа компонентов ряда бинарных пластифицирующих смесей на температуру стеклования T_c и ВКТС тройной системы на основе ПВХ.

Исследовали ПВХ марки С-70 (ГОСТ 14332-69, константа Фикентчера $K=72$). Были изучены следующие смеси промышленных пластификаторов: диоктиладипинат (ДОА) – дидодецилфталат (ДДДФ) (I), ДДДФ – диоктилсебацинат (ДОС) (II), ди-