

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-

бутиловый эфир полипропиленгликольадипината (ППА-4) – ДОС (III), ППА-4 – ДДДФ (IV), ППА-4 – ДОС (V). Физико-химические характеристики пластификаторов соответствовали приведенным в работе [5].

Смесевые композиции ПВХ с пластификаторами готовили вальцево-прессовым методом, как подробно описано в работе [6]. T_c пластифицированных композиций определяли по кривым температурной зависимости теплоемкости, которую измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре [7]. Погрешность определения T_c не превышала 1 К.

Для установления зависимости ВКТС систем ПВХ – смесь пластификаторов от соотношения компонентов в пластифицирующей смеси находили, как в работе [6], ВКТС квазибинарных систем, в которых смесь пластификаторов определенного соотношения считали одним компонентом.

Энталпии смешения пластификаторов друг с другом изучали в калориметре ДАК-1-1.

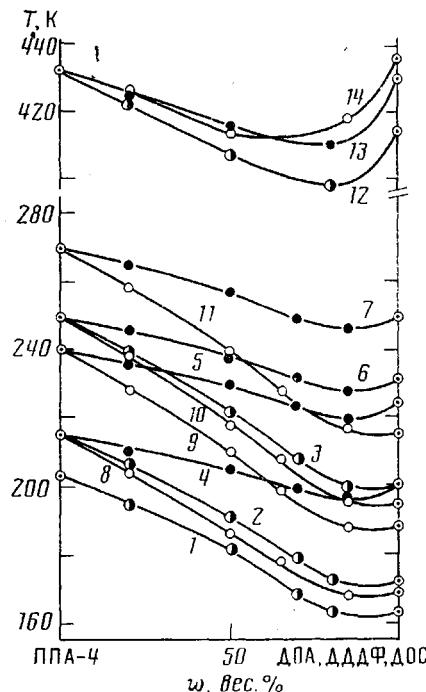


Рис. 1

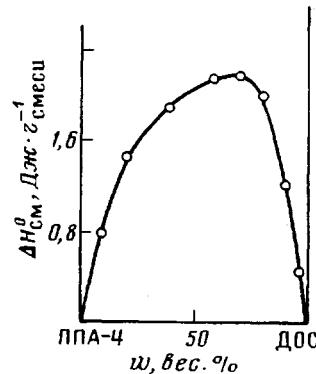


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость T_c (1–11) и ВКТС (12–14) в тройной системе от соотношения пластификаторов в пластифицирующей смеси. Кривые 1–3, 12 – система ПВХ – ППА-4 – ДОС; 4–7, 13 – система ПВХ – ППА-4 – ДДДФ; 8–11, 14 – система ПВХ – ППА-4 – ППА-4. Содержание пластифицирующей смеси в системе ПВХ – смесь пластификаторов 95,0 (1); 80,0 (2, 4, 8, 12–14); 44,4 (5, 9); 37,5 (3, 6, 10) и 28,6 вес.% (7, 11)

Рис. 2. Энталпия смешения ППА-4 с ДОС при 340 К

На рис. 1 представлены значения T_c и ВКТС тройных композиций, содержащих различное количество пластифицирующей смеси, в зависимости от соотношения пластификаторов в ней. Видно, что для систем ПВХ – III, ПВХ – IV и ПВХ – V обсуждаемые зависимости отклоняются от аддитивности, причем отклонение максимально при содержании ~80 вес.% низкомолекулярного пластификатора. Для систем ПВХ – I и ПВХ – II указанные зависимости аддитивны относительно свойств бинарных смесей ПВХ с соответствующими пластификаторами.

Для объяснения различий в изменении свойств ПВХ при пластификации смесями I, II, и III, IV, V были изучены энталпии смешения ΔH_{cm}^0 пластификаторов друг с другом. Оказалось, что пластификаторы первых двух систем смешиваются практически идеально, т. е. ΔH_{cm}^0 близка к нулю. Смешение же компонентов в системах III–V сопровождается поглощением энергии ($\Delta H_{cm}^0 > 0$), причем максимум ΔH_{cm}^0 наблюдается

при соотношении ППА-4 к диэфирному пластификатору $\sim 1 : 4$ (по весу) (рис. 2)¹.

Ранее [8] было установлено, что компоненты систем I и II неограниченно смешиваются друг с другом, а смеси III–V в определенных областях состава и температуры двухфазны. При этом форма кривых $\Delta H_{cm}^0 = f(\text{состав})$ в системах III–V в области неограниченного смешения сходна с кривыми их фазового равновесия, которые асимметричны, и ВКТС относится к составу, близкому к уже отмеченному выше соотношению 1 : 4.

Ясно, что фактором, определяющим взаимное растворение пластификаторов в системах III–V, является энтропийная составляющая энергии Гиббса, причем процесс протекает вследствие того, что $T\Delta S_{cm}^0 > 0$ и при $T\Delta S_{cm}^0 > \Delta H_{cm}^0$.

Эндотермичность процесса свидетельствует о том, что при смешении ППА-4 с ДОА, ДДДФ и ДОС идет замена энергетически более прочных связей между однородными молекулами на более слабые между разнородными. Ослабление межмолекулярного взаимодействия в смеси обуславливает рост ее энтропии. Как видно, соотношению компонентов, наиболее благоприятному для максимального увеличения энтропии в системах III–V, отвечает состав смесей, проявляющих наибольшее отклонение пластифицирующего эффекта от аддитивной величины.

Таким образом, из результатов данной работы следует, что уменьшение межмолекулярного взаимодействия в бинарных смесях пластификаторов по сравнению с таковым в их компонентах приводит к снижению (по сравнению с аддитивной величиной) ВКТС тройных систем ПВХ – пластификатор – пластификатор и указывает на увеличение термодинамического средства к ПВХ именно таких смесей. Максимальное отклонение ВКТС тройной системы от аддитивности наблюдается при соотношениях пластификаторов, когда межмолекулярное взаимодействие в их смеси минимально.

Теперь рассмотрим, как влияет ослабление межмолекулярного взаимодействия в указанных бинарных системах на T_c тройных композиций. Качественно это можно сделать с помощью известного уравнения Канига [9]: $\Delta T_c = K_1 \frac{T_c}{V_w} + K_2 (A_{pp} - A_{pw}) + K_3 (A_{pp} - A_{ww})$, где величины A_{pp} , A_{pw} и A_{ww} характеризуют термодинамическое средство между молекулами полимера, полимера и пластификатора, пластификатора соответственно. Из этого уравнения видно, что увеличению пластифицирующей способности (т. е. увеличению ΔT_c) смесевого пластификатора относительно соответствующей аддитивной величины способствует уменьшение величины A_{ww} (также относительно аддитивной). Однако соблюдение этого в конкретных системах полимер – смесевой пластификатор зависит от соотношения величин A_{pw} и A_{ww} . В нашем случае в системах ПВХ – III, ПВХ – IV, ПВХ – V уменьшение величины A_{ww} , по-видимому, перекрывает увеличение A_{pw} (которому отвечает экспериментально установленный факт отклонения ВКТС этих систем от аддитивного значения к более низким температурам), что в конечном счете определяет эффективность пластифицирующих смесей III–V в отношении понижения T_c пластифицированного ПВХ. Если же изменение величины A_{pw} будет превышать изменение A_{ww} , смесь пластификаторов может быть неэффективной и даже «плохой» в отношении понижения T_c в тройной системе.

Таким образом, наибольшей вероятностью быть эффективными (по сравнению с аддитивной величиной) в отношении одновременного понижения как ВКТС, так и T_c пластифицированных композиций, должны обладать пластифицирующие смеси, компоненты которых смешиваются эндотермически.

¹ Кривые энタルпии смешения для систем ППА-4 – ДДДФ и ППА-4 – ДОА близки по форме и величинам ΔH_{cm}^0 к кривой, показанной на рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nejedly E. Chem. prumysl., 1960, B. 10, № 10, S. 545.
2. Мошинская Н. К., Васильев Н. Н., Будинская Н. Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1964, т. 7, № 1, с. 127.
3. Штаркман Б. П., Петербургская Л. Д., Балакирская В. Л., Курев Е. М. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2496.
4. Ченборисова Л. Я., Барштейн Р. С., Манушин В. И., Малышев Л. Н., Жихаревич Л. Б., Сагитов Р. Я. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 11.
5. Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
6. Овчинников Е. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1983, с. 59.
7. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 5, с. 89.
8. Овчинников Е. Ю., Рабинович И. Б., Мосеева Е. М. В кн.: Тез. докл. VI Менделеевской дискуссии. Харьков, 1983, с. 225.
9. Kanig G. Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1963, B. 190, № 1, S. 1.

Научно-исследовательский
институт химии при Горьковском
государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Владimirский химический завод

Поступила в редакцию
12.IX.1985

УДК 541. 64:532.72:539.2

ВЛИЯНИЕ ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКА НА СТРУКТУРУ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Колнибоготчук Н. К., Кленин С. И., Курляндина В. И.,
Молотков В. А., Солонина Н. А., Кленин В. И.,
Иванюта Ю. Ф.

Природа нестабильности водных растворов высокомолекулярного поликарбамиды (ПАА) и его сополимеров, подвергнутых воздействию гидродинамического поля, остается дискуссионной. Авторы большинства работ [1, 2] уменьшение вязкости и ухудшение эксплуатационных характеристик растворов под действием гидродинамического поля связывают с деструкцией макромолекул. В работах [3, 4] обращается внимание на возможность изменения фазового состояния системы в гидродинамическом поле, что отражается в формировании частиц коллоидной степени дисперсности (надмолекулярного порядка), а также на недеструкционный характер уменьшения вязкости [5]. В этой связи целесообразно сравнительное исследование влияния молекулярной структуры ПАА на нестабильность водных растворов в гидродинамическом поле.

Настоящая работа посвящена изучению влияния разветвленности макромолекул ПАА на нестабильность водных растворов в условиях интенсивного перемешивания.

Линейные и разветвленные ПАА (таблица) синтезировали радикальной полимеризацией с использованием окислительно-восстановительных систем с металлами переменной валентности [6]. ПАА-7 – промышленный образец.

ММ образцов определяли методами скоростной седиментации (центрифуга МОМ-3170) и поступательной диффузии (диффузометр Цветкова) [7]. Вязкость измеряли на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,54 мм. Надмолекулярный порядок характеризовали методом спектра мутности на приборе ФЭК-56 в диапазоне длин волн 400–580 нм. Турбулентный поток создавали перемешиванием раствора лопастной мешалкой при скорости 2800 об/мин. Опыт проводили так же, как в работе [3]. Нестабильность растворов в турбулентном потоке характеризовали изменением относительного числа вязкости $\beta = \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) / \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)_0$ и надмолекулярного порядка.