

Для вулканизата из каучука СКМС-10 получены следующие значения  $T_c$ :

$p$ , МПа	5	10	20	30
$T_c$ , °	-73	-78	-82	-91

Как видно, при повышении  $p$  значения  $T_c$  поникаются, причем  $T_c$  для воздуха и азота совпадают.

Предложенный метод позволяет получать достоверные значения температур стеклования при различной степени газонасыщения с погрешностью

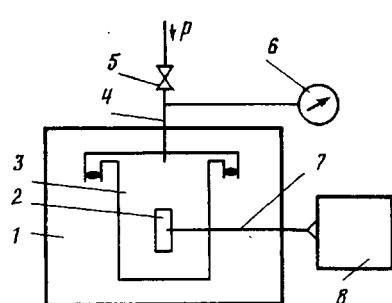


Рис. 1

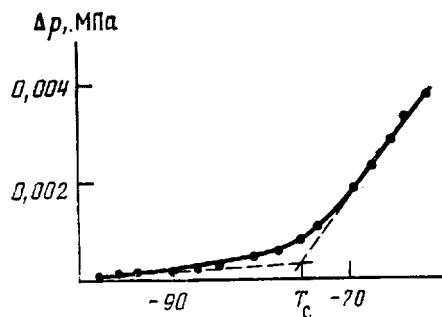


Рис. 2

Рис. 1. Схема приспособления для определения температуры стеклования: 1 – термобронекамера, 2 – образец, 3 – рабочая емкость, 4 – трубопровод, 5 – вентиль, 6 – датчик давления, 7 – термопара, 8 – потенциометр

Рис. 2. Зависимость  $T_c$  от перепада давления  $\Delta p$  десорбируемого газа

$\pm 2^\circ$  и дает возможность снизить погрешность при прогнозировании работоспособности изделий из эластомеров в различных условиях эксплуатации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аржаков С. А., Рылов Е. Е., Штаркман Б. П. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1438.
- Аржаков С. А., Слонимский Л. Г., Штаркман Б. П., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 12. С. 1854.
- Рейтингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
- Ребизова В. Г., Стогова Е. П., Косенкова А. С., Бартенев Г. М. Изменение свойств резин при длительном воздействии газообразных сред под повышенным давлением: Тематический обзор. М., 1977. 31 с.
- Резниковский М. М., Лукомская А. И. Механические испытания каучука и резин. Изд. 2-е. М., 1968. 499 с.
- А. с. 1171710 СССР // Б. И. 1985. № 29.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
26.I.1987

УДК 541.64:539.2

## УЛУЧШЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ЗАРЯЖЕНИИ ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ

Василевская В. В., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р.

Известно, что в полимерных смесях даже очень небольшая энергетическая невыгодность контакта звеньев различных макромолекул приводит к фазовому расслоению [1, 2]. Причиной этого является высокомолеку-

лярная природа полимерных цепей. Действительно, рассмотрим в рамках решеточной модели Флори [3] смесь двух полимеров А и Б, степень полимеризации каждого  $N_A$  и  $N_B$ . Свободная энергия для такой системы запишется в виде [4]

$$\frac{F}{n_0 T} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B, \quad (1)$$

где  $\Phi_A$  и  $\Phi_B$  – объемные доли компонентов ( $\Phi_A + \Phi_B = 1$ );  $\chi$  – параметр взаимодействия Флори – Хаггинса;  $T$  – температура;  $n_0$  – число ячеек решетки, на которой в модели Флори располагаются полимерные цепи, составляющие рассматриваемую смесь. Анализируя выражение (1), можно найти координаты критической точки  $\chi_c$  и  $\Phi_c$  для фазового расслоения в системе [4]

$$\chi_c = \frac{(N_A^{1/2} + N_B^{1/2})^2}{2N_A N_B}, \quad \Phi_c = \frac{N_B^{1/2}}{N_A^{1/2} + N_B^{1/2}} \quad (2)$$

Из соотношений (2) видно, что при  $N_A \sim N_B \sim N$   $\chi_c \sim 1/N \ll 1$  т. е. для длинных цепей ( $N \gg 1$ ) уже малые положительные значения параметра  $\chi$  приводят к несовместимости компонентов.

Цель настоящего сообщения – теоретическое и экспериментальное доказательство того факта, что слабое заряджение одного из компонентов полимерной смеси резко улучшает совместимость (увеличивает  $\chi_c$ ).

Действительно, рассмотрим ту же систему, что и выше, с той лишь разницей, что каждая макромолекула А содержит  $f$  зарядов. Будем предполагать, что  $f \ll N_A$ , т. е. цепи А слабо заряжены. Разумеется, поскольку вся система в целом должна быть электронейтральной, в смеси должны находиться также  $f$  низкомолекулярных контрионов в расчете на каждую цепь А. Сходная система уже рассматривалась нами при анализе явления коллапса в слабо заряженных сетках [5, 6]. В работах [5, 6] было показано, что из-за наличия зарядов на полимерных цепях возникают два дополнительных вклада в свободную энергию, связанных с трансляционной энтропией контрионов и собственно с электростатическими взаимодействиями, причем последний вклад для случая одноименно заряженных полимерных цепей намного меньше первого.

Анализ показывает, что та же ситуация сохраняется и в рассматриваемом случае: наиболее важный дополнительный вклад в свободную энергию смеси за счет заряженности одного из компонентов связан с трансляционной энтропией контрионов:  $\Delta F = T f n_0 \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A$ . Поэтому можно записать

$$\frac{F}{n_0 T} = (f+1) \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \quad (3)$$

Из сравнения выражений (1) и (3) видно, что учет заряженности макромолекул А сводится просто к перенормировке  $N_A \rightarrow N_A/(f+1)$  т. е. наличие на цепи  $f$  зарядов с точки зрения термодинамики фазового расслоения эквивалентно уменьшению ее длины в  $f+1$  раз. Поэтому для координат критической точки имеем

$$\chi_c = \frac{[N_A/(f+1)]^{1/2} + N_B^{1/2}}{2N_A N_B} (f+1), \quad \Phi_c = \frac{N_B^{1/2}}{[N_A/(f+1)]^{1/2} + N_B^{1/2}} \quad (4)$$

В случае  $N_A \sim N_B \sim N$ ,  $f \gg 1$  получаем оценки

$$\chi_c \sim f/N, \quad 1 - \Phi_c \sim f^{-1}, \quad (5)$$

т. е. критическая точка фазового расслоения сдвигается по сравнению со

случаем смеси из незаряженных полимеров в сторону больших концентраций заряженной компоненты и больших значений параметра  $\chi$ . Тем самым область, отвечающая фазовому расслоению, существенно уменьшается, т. е. совместимость полимерной смеси улучшается.

Данный вывод справедлив не только для смеси двух полимеров А и Б, но и для системы полимер А+полимер Б+общий растворитель. Обобщение изложенного рассмотрения на этот случай не представляет принципиальных трудностей. Уравнение спинодали имеет вид

$$\left( \frac{f+1}{N_A \Phi_A} + \frac{1}{\Phi} - 2\chi_{AP} \right) \left( \frac{1}{N_B \Phi_B} + \frac{1}{\Phi} - 2\chi_{BP} \right) = \left( \frac{1}{\Phi} + \chi_{AB} - \chi_{AP} - \chi_{BP} \right)^2 \quad (6)$$

где  $\Phi$  – объемная доля растворителя ( $\Phi_A + \Phi_B + \Phi = 1$ ), а  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BP}$ ,  $\chi_{AP}$  – параметры Флори – Хатгинса для взаимодействия компонент. На рис. 1

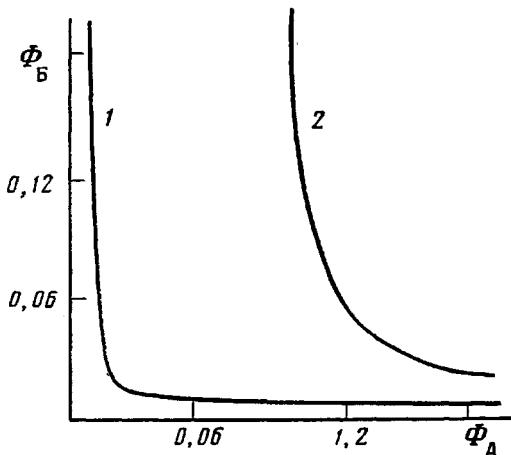


Рис. 1

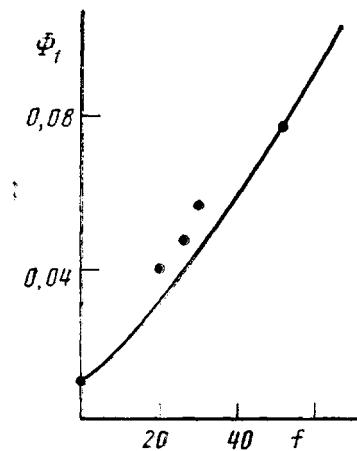


Рис. 2

Рис. 1. Спинодали для системы полимер А – полимер Б – растворитель, вычисленные согласно уравнению (6) при  $\chi_{AB}=0,05$ ,  $\chi_{AP}=\chi_{BP}=0$ ,  $N_A=N_B=1000$ , и для значений  $f=0$  (1) и  $10$  (2)

Рис. 2. Зависимость  $\Phi_1(f)$ , отвечающая фазовому расслоению в системе ПВП – ПЭГ – растворитель (водно-метанольная смесь). Показаны экспериментальные точки, а также теоретическая кривая, вычисленная согласно уравнению (6) при значениях параметров, указанных в тексте

изображены спинодали для данной системы в переменных  $\Phi_A$ ,  $\Phi_B$  при постоянных параметрах взаимодействия. Видно, что при наличии зарядов на цепях А область фазового расслоения существенно сужается.

Для проверки приведенных соображений были выполнены эксперименты по изучению термодинамической совместимости в системах слабо протонированный поли-4-винилпиридин (ПВП) – ПЭГ – растворитель и ПВП – поливинилпирролидон (ПВ).

Методики получения и фракционирования ПВП с  $M=1,7 \cdot 10^5$  описаны в работе [7]. ПЭГ производства фирмы «Мерсек» (Япония) имел  $M=4 \cdot 10^4$ . В качестве растворителя использовали смесь воды с метанолом (73:60 по объему). Эксперименты проводили в условиях, когда величины объемных долей полимеров в растворителе  $\Phi_{\text{ПЭГ}}$  и  $\Phi_{\text{ПВП}}$  совпадали ( $\Phi_{\text{ПЭГ}}=\Phi_{\text{ПВП}}=\Phi_1$ ). Значения  $\Phi_1$  рассчитывали в предположении об аддитивности объемов водно-метанольной смеси и полимеров. Серии растворов полимеров уменьшающихся концентраций готовили в закрытых кюветах (1 см) при 40–50°. Далее кюветы помещали в термостат с температурой  $25 \pm 0,2^\circ$  и выдерживали 15–20 мин. Области фазового расслоения соответствовали растворы,

для которых наблюдалось помутнение. Наибольшие значения  $\Phi_1$ , при которых расслаивания не наблюдалось, определяли границы совместимости системы. Заряжение цепей ПВП осуществляли путем их протонирования, для чего в растворы вводили соляную кислоту, растворенную в водно-метанольной смеси того же состава. При использованных в настоящей работе высоких концентрациях ПВП доля протонов, связанных пиридиновыми звеньями (рК 3,5) превышала 99%. С целью избежать ошибок за счет испарения растворителя во всех экспериментах контролировали массу кювет с раствором.

Найденная зависимость значений  $\Phi_1$ , отвечающих фазовому расслоению от числа зарядов  $f$  на цепях ПВП показаны на рис. 2. На этом же рисунке показана теоретическая кривая, которая получается для данных условий ( $\Phi_A = \Phi_B = \Phi_1$ ) согласно уравнению (6). При этом были выбраны следующие значения параметров в этом уравнении  $N_A = 1700$ ;  $N_B = 900$ ;  $\chi_{AB} = 0,19$ ;  $\chi_{AP} = \chi_{BP} = 0$ . Видно, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с изложенной теорией.

Полимерные смеси ПВП и ПВ с  $M = 1,1 \cdot 10^4$  готовили в виде пленок путем испарения метанола из растворов, содержащих рассчитанное количество соляной кислоты для обеспечения нужной степени протонирования ПВП. Готовые пленки прогревали в течение 6 ч при 40°. При достижении критической степени протонирования пленки становились прозрачными. Для пленок, содержащих равные объемные доли ПВП и ПВ, совместимость достигалась, начиная со степени протонирования 8%. Тем самым получаем еще одно подтверждение основного качественного вывода настоящей работы об улучшении совместимости с ростом количества зарядов на цепи одного из компонентов.

В литературе можно найти и другие подтверждения этого вывода. Укажем, например, что нейтральные полисахариды, как правило, не смешиваются с белками вблизи изоэлектрической точки последних, тогда как для сульфатированных полисахаридов наблюдается полная совместимость [8]. Аналогичные результаты были получены в работе [9], где было показано, что совместимость желатины с метилцеллюлозой возрастает по мере заряжения молекул желатины. По-видимому, эти явления имеют ту же природу, что обсуждаемое в данной работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Scott L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 279.
2. Tompa H. // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. № 12. P. 1142.
3. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca. 1953.
4. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
5. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Математические методы для исследования полимеров. Пущино, 1982. С. 45.
6. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.
7. Кирил Ю. Э., Плужнов С. К., Шомина Т. С., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 186.
8. Толстогузов В. Б., Браудо Е. Е., Гринберг В. Я., Гуров А. Н. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 10. С. 1738.
9. Crishchenkova E. V., Antonov Yu. A., Braudo E. E., Tolstoguzov V. B. // Nahrung. 1984. B. 28. № 1. S. 15.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт глазных болезней

Поступила в редакцию  
27.1.1987