

В средней области температур (253 К) при меньших скоростях деформирования увеличение содержания пластификатора приводит к монотонному возрастанию прочности, которое тем больше, чем большее скорость. При дальнейшем повышении скорости деформирования прочность ПВХ увеличивается, а введение пластификатора уменьшает прочность.

Таким образом, результаты работы показывают, что эффект антипластификации как одно из релаксационных явлений пластифицированной системы проявляется только в определенных диапазонах температур и скоростей деформирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ghersa P. Mol. Plast.*, 1958, v. 36, № 2, p. 136.
2. *Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров*. М.: Химия, 1973, с. 125.
3. *Mascia L. Polymer*, 1978, v. 19, № 3, p. 325.
4. *Кузьмин В. Й., Перепечко И. И., Звонкова Е. М. Высокомолек. соед. А*, 1985, т. 27, № 1, с. 127.
5. *Иканина Т. В., Песчанская Н. Н., Суворова А. И., Степанов В. А., Тагер А. А. Высокомолек. соед. Б*, 1985, т. 27, № 9, с. 717.
6. *Воскресенский В. А., Шакирзянова С. С. Журн. прикл. химии*, 1962, т. 35, № 5, с. 1145.
7. *Тагер А. А., Иканина Т. В., Суворова А. И., Ключко О. М. Высокомолек. соед. Б*, 1984, т. 26, № 7, с. 525.
8. *Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров*. М.: Химия, 1984. 280 с.
9. *Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров*. М.: Химия, 1978. 328 с.
10. *Зезин Ю. П., Козырев Ю. И., Малинин Н. И., Барт Ю. Я., Тунда М. А. Механика композитных материалов*, 1985, № 2, с. 207.
11. *Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шлейzman В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах*. Л.: Наука, 1984. 246 с.
12. *Суворова А. И., Иканина Т. В. В кн.: Тез. докл. XXII конф. по высокомолекулярным соединениям*. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985, с. 191.
13. *Hedvиг P. Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Budapest: Akademiai Kiado, 1977, p. 245.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4.II.1986

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

УДК 541.64:536.7:532.77

СОВМЕСТИМОСТЬ НЕИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Заславский Б. Ю., Багиров Т. О., Боровская А. А.,
Гасanova Г. З., Гуляева Н. Д., Левин В. Ю.,
Махмудов А. У., Местечкина Н. М.,
Михеева Л. М., Рогожин С. В., Слонимский Г. Л.

К числу нерешенных или неоднозначно трактуемых вопросов в проблеме совместимости полимеров в растворах [1, 2] относится, на наш взгляд, вопрос о совместимости полимеров в сильно структурированных растворителях, например в воде. Возможности изучения влияния растворителя на совместимость полимеров в воде расширяются благодаря тому, что введение низкомолекулярных добавок позволяет изменять структуру растворителя, не изменяя его природу. В качестве таких добавок можно использовать неорганические соли.

В настоящей работе исследовано влияние добавок неорганических солей на фазовое расслоение в водных растворах трех пар неионных поли-

меров: декстрран — ПВС, декстрран — поливинилпирролидон (ПВПД) и декстрран — фиколл¹.

В работе использовали декстрран-70 ($\bar{M}_w=57,2 \cdot 10^3$, $\bar{M}_n=28 \cdot 10^3$), ПВПД ($\bar{M}_w=12,7 \cdot 10^3$, $\bar{M}_n=5,5 \cdot 10^4$; 1,3% ацетатных групп), фиколл-400 ($\bar{M}_w=4 \cdot 10^3$), соли KSCN, KI, KClO₄, KBr, KF, KCl, KNO₃, K₂SO₄, NH₄Cl, CsCl, NaCl, LiCl квалификации х.ч. или о.с.ч., воду, дважды перегнанную в кварцевой посуде.

Пороговые концентрации фазового расслоения полимеров в водно-солевых растворах определяли нефелометрически, фиксируя границу перехода двухфазная система — гомогенный раствор при 25°, как описано в работе [3].

На рис. 1 приведены бинодали систем декстрран — ПВС — вода, декстрран — ПВПД — вода и декстрран — фиколл — вода. При введении неорганических солей в концентрации 0,5; 0,1 моль/кг и ниже положение бинодалей для всех исследованных систем заметно изменяется. Анализ бинодалей, наблюдаемых в присутствии солевых добавок, свидетельствует о том, что степень влияния соли на совместимость полимеров в водном растворе зависит от положения соли в лиотропном ряду [4]. Мы попытались проанализировать эту зависимость. Количественной характеристикой степени лиотропности соли может служить величина мольного инкремента соли

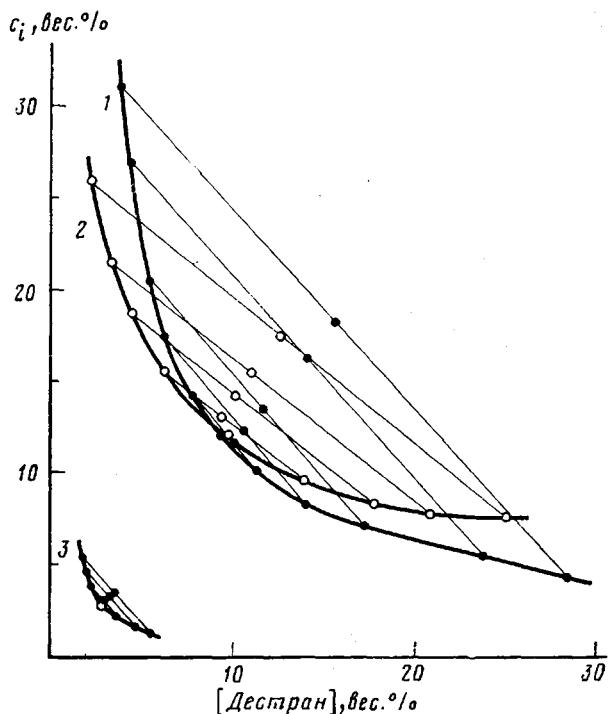


Рис. 1. Бинодали фазовых диаграмм систем декстрран — фиколл — вода (1), декстрран — ПВПД — вода (2) и декстрран — ПВС — вода (3)

в поверхностное натяжение водного раствора этой соли $\Delta\sigma$ [5]. Для количественной характеристики совместимости полимеров в растворе мы использовали величину пороговой концентрации полимера, необходимой для фазового расслоения в растворе при постоянном для всех систем соотношении концентраций фазообразующих полимеров 1 : 1, c_i (концентрация ПВС, ПВПД или фиколла). Разница Δc_i между величиной c_i в присутствии соли и величиной c_i в воде служит количественной мерой влияния соли на совместимость данной пары полимеров в водном растворе.

¹ Фиколл — сополимер сахарозы и эпихлоргидрина.

Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что степень влияния соли на совместимость изучавшихся пар полимеров линейно зависит от величины $\Delta\sigma$. Как видно на рис. 2, введение соли в зависимости от ее природы может приводить как к увеличению, так и к уменьшению совместимости полимеров (положительное или отрицательное значение Δc_s). Из сопоставления зависимостей на рис. 2 следует, что величина $\partial\Delta c_s/\partial\Delta\sigma$, уменьшается в ряду декстран — ПВПД (0,1) > декстран — фиколл (0,1) > декстран — фиколл (0,5) > декстран — ПВС (0,5) (в скобках концентрация соли, моль/кг). Более высокая концентрация соли в системах декстран — ПВС и декстран — фиколл, чем в системе декстран — ПВПД, не мешает рассмотрению ряда, ибо величина $\partial\Delta c_s/\partial\Delta\sigma$ оказывается больше для пар полимеров с меньшей концентрацией соли. Следует отметить, что данные, полученные для системы декстран — фиколл с разным содержанием солей (0,1 и 0,5 моль/кг), свидетельствуют о наличии концентрационного эффекта соли, изучение которого проводится в настоящее время.

Влияние солей на вязкость, набухание и растворимость нейонных полимеров в воде трактовалось в литературе [6—8] либо в терминах взаимо-

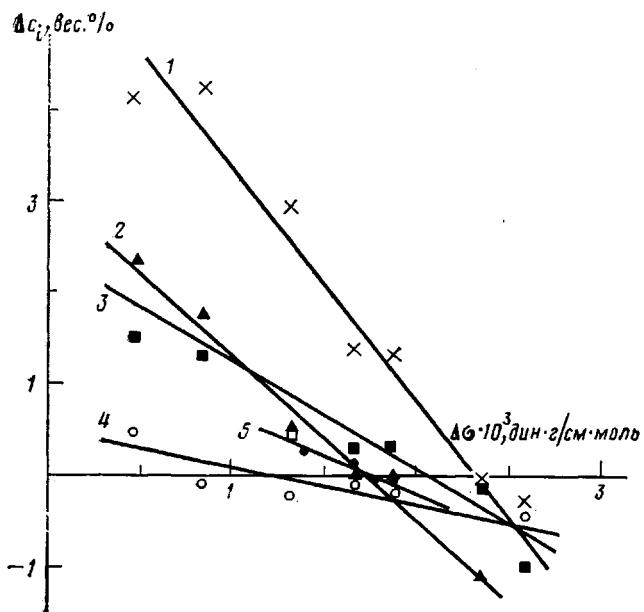


Рис. 2. Взаимосвязь между величиной мольного инкремента соли поверхности натяжения водного раствора этой соли $\Delta\sigma$ и изменением пороговой концентрации фазового расслоения полимера (ПВПД, фиколла или ПВС) в смеси с декстраном под влиянием данной соли Δc_s : 1: декстран — ПВПД — вода (0,1 моль/кг соли); 2: декстран — фиколл — вода (0,1 моль/кг соли); 3: декстран — фиколл — вода (0,5 моль/кг соли); 4 и 5: декстран — ПВС — вода (0,5 моль/кг соли). 1—4: ряд солей K^+ с анионами SCN^- , I^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , F^- и SO_4^{2-} ; 5: ряд солей с анионом Cl^- и катионами NH_4^+ , Li^+ , Cs^+ , Na^+ и K^+ .

действия макромолекула — ион (связывание ионов полярными группами макромолекулы), либо в терминах изменения структуры воды под действием соли. На рис. 2 показано качественно одинаковое влияние рядов солей с разными анионами (катион K^+) и с разными катионами (анион Cl^-) на совместимость декстриана и ПВС. Аналогичные результаты получены и для других пар полимеров. Это позволяет предположить, что доминирующим фактором в изменении совместимости изучавшихся пар полимеров в водном растворе под действием солей является влияние соли на структуру воды. Связывание воды ионами соли при используемых концентрациях солей вряд ли может существенно влиять на совместимость полимеров.

Как известно, структура воды изменяется как под действием неорганических солей [9], так и под действием макромолекул [10, 11]. В связи с этим можно предположить, что условия фазового расслоения в водной полимерной системе в присутствии добавки неорганической соли определяются суммарным эффектом воздействия соли и фазообразующих полимеров на структуру воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 659.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1983. 300 с.
3. Альбертссон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М.: Мир, 1974, с. 304.
4. Лук В. В кн.: Вода в полимерах/Под ред. Роуланд С. М.: Мир, 1984, с. 50.
5. Melander W., Horvath C. Arch. Biochem. Biophys., 1977, v. 183, № 1, p. 200.
6. Saito S. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 7, p. 1789.
7. Voelkel J. Polish J. Chem., 1981, v. 55, № 4, p. 445.
8. Bianchi E., Conio G., Ciferrri A. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 13, p. 4563.
9. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984, с. 139.
10. Ueberreiter K. Colloid Polymer Sci., 1982, v. 260, № 1, p. 37.
11. Masimov A. A., Zaslavsky B. Yu., Gasanov A. A., Rogozhin S. V. J. Chromatogr., 1984, v. 284, № 2, p. 337.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

Поступила в редакцию
4.II.1986

УДК 541.64(64+24):536.7:547.313.1

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ПОЛИЭТИЛЕН — СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Друзь Н. И., Чалых А. Е., Алиев А. Д.

Принципиальное значение для развития представлений о структуре и свойствах, стабильности в различных условиях, специфике фазовой организации имеет накопление экспериментальных данных о фазовых диаграммах.

Цель настоящей работы — изучение фазового равновесия в системах ПЭ — статистические сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), компоненты которых отличаются по ММ и составу сополимерной цепи. Исследование фазовых равновесий представляет значительный практический интерес, поскольку двухслойные полимерные системы используются в качестве адгезионноактивных соединений [1].

Характеристики объектов исследования приведены в табл. 1. Использовали методы электронно-зондового микроанализа и оптической интерферометрии, позволяющие получать информацию о коэффициентах диффузии и фазовых равновесиях по диффузационной зоне контактирования. При использовании метода оптического клина измерения проводили с системами, один из компонентов которых имел ММ не более $5 \cdot 10^3$. Все измерения проводили непосредственно в расплавах в режимах ступенчатого повышения температуры. Характер концентрационных профилей не отличался от типичных двухфазных систем с ВКТС. Обработка интерферограмм и построение диаграмм фазового состояния не отличалась от описанных [2].

Для исследования систем с высокой ММ компонентов использовали метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РМА). С целью идентификации распределения компонентов поверхность среза дублированных образцов контрастировали молекулярным бромом с последующим их вакуумированием. Предвари-