УДК

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

© 2023 г. С.А. Вшивков, Е.В. Русинова

Уральский федеральный университет
620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.
После доработки 29.11.2023 г.
Принята к публикации 04.12.2023 г.

Построены фазовые диаграммы с ВКТР для систем полиметилметакрилат–бутанол, поливинилацетат–метанол, поливинилацетат–пропанол-2. Пограничная кривая системы ПММА–*о*-ксилол имеет необычный вид, что обусловлено образованием стереокомплексов макромолекулами полимера, которые возникают при охлаждении растворов. Рассчитаны параметры термодинамического взаимодействия χ между компонентами, критические значения $\chi_{крит}$ и концентрации для изученных систем. С повышением температуры величина χ уменьшается, что свидетельствует об улучшении взаимодействия компонентов при нагревании и согласуется с фазовыми диаграммами систем.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение фазовых равновесий в полимерных системах является исключительно актуальной задачей, поскольку фазовые переходы во многом определяют структуру, а, следовательно, и свойства систем. Процессы, ведущие к возникновению новых фаз, играют большую роль при проведении полимеризации и поликонденсации, адсорбции из растворов, получении волокон, пленок, мембран. Фазовые диаграммы дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне температур. Именно в этом заключается их непреходящая ценность. Исследования фазовых равновесий необходимы и для развития теории растворов полимеров, так как дают возможность экспериментально проверять теоретические положения. В связи с этим вопросу построения фазовых диаграмм систем полимер–растворитель, полимер–полимер и расчетам по этим данным параметров термодинамического взаимодействия между компонентами уделяется большое внимание [1–7] .

Наиболее часто для анализа фазовых диаграмм применяется теория Флори–Хаггинса [8–10]. Применяя теорию Флори–Хаггинса, по экспериментально определенным бинодалям для растворов образцов полимера разной молекулярной массы или по данным о спинодали можно рассчитать температурные и концентрационные зависимости параметра взаимодействия полимер–растворитель χ и θ-температуру.

Кроме того, используя сведения о температурной и концентрационной зависимости χ, можно определить бинодаль, спинодаль, критическую и θ-температуры системы полимер–растворитель [3, 5,11–15].

Согласно теории Флори–Хаггинса, данные по составам сосуществующих фаз могут быть использованы для расчета χ с помощью уравнения [3, 5]

$$\chi = \frac{\frac{\ln(\varphi_1'' / \varphi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\varphi_2'' / \varphi_2')}{r_2}}{2(\varphi_2' - \varphi_2'')}, \qquad (1)$$

где φ_1'' и φ_1', φ_2'' и φ_2' – объемные доли растворителя и ПС в сосуществующих фазах соответственно, r_2 – степень полимеризации полимера, $r_1 = 1$ для растворителя.

Критические значения $\chi_{1крит}$ и объемной доли полимера находили по уравнениям [3, 5]

$$\chi_{крит} = 0.5(1 + 1/ r_2^{0.5})^2 \qquad (2)$$

$$\varphi_{2\,крит} = 1/(1 + r_2^{0.5}) \qquad (3)$$

Цель настоящей работы заключалась в исследовании фазовых переходов в системах полиметилметакрилат–*о*-ксилол, полиметилметакрилат–бутанол, поливинилацетат–метанол, поливинилацетат–пропанол-2 и расчет термодинамических параметров взаимодействия между компонентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали полиметилметакрилат с $M_\eta = 5.7 \times 10^4$ и три образца поливинилацетата ПВА-1 ($M_\eta = 1.1 \times 10^5$), ПВА-2 ($M_\eta = 5.0 \times 10^5$) и ПВА-3 ($M_\eta = 7.2 \times 10^5$). Тактичность ПММА, растворенного в $CDCl_3$, исследовали с помощью ЯМР-спектрометра “Тесла” (BS-567 A) с рабочей частотой 100 МГц. Определенное по спектрам содержание триад в ПММА составляло 50% синдио, 26%, изо и 24%. Растворителями служили *о*-ксилол, метанол, бутанол и пропанол-2. О чистоте растворителей судили по показателю преломления, величины которых измеряли с помощью рефрактометра Аббе NAR – 2T. Растворы полимеров готовили в запаянных ампулах при 363 К в течение нескольких суток.

Для определения пограничных кривых применяли метод точек помутнения (метод В.Ф. Алексеева), заключающийся в нахождениитемператур начального помутнения растворов, которые принимают за температуры фазового разделения $T_{ф.р.}$ [5]. Помутнение было обратимым. Погрешность определения $T_{ф.р.}$ составила ± 0.1 К. Микрофотографии растворов полимеров получали с использованием поляризационного микроскопа “OLYMPUS BX-51”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис.1

На рис. 1 приведена концентрационная зависимость температуры фазового разделения системы ПММА–*о*-ксилол.

Пограничная кривая имеет необычный вид: наблюдается несколько максимумов и минимумов. Причина в том, что в растворах ПММА при их охлаждении макромолекулы ПММА образуют стереокомплексы, которые играют роль физических узлов образующейся сетки. ПММА никогда не бывает полностью атактическим [16, 17]. Это происходит из-за наличия в звеньях макромолекул двух различающихся по размерам заместителей: групп $–CH_3$ и $–COOCH_3$. Так, в работе [18] указывается, что даже при радикальной полимеризации метилметакрилата как в растворе, так и в блоке получается полимер с большой степенью синдиотактичности. Стереорегулярные (изо- и синдиотактические) участки цепей могут образовывать стереокомплексы: в разбавленных растворах – внутримолекулярные, а в концентрированных – межмолекулярные. Наличие стереокосплексов изо-, синдио- и атактического ПММА в растворах в бензоле, ацетонитриле, ДМАА, CCl_4, толуоле и других растворителях было обнаружено в работах [19–30]. Повышение температуры приводит к разрушению комплексов, но при охлаждении они образуются вновь. Методом ЯМР [30] показано, что стереоассоциация отрезков цепей с синдио- и изотактическими конфигурациями осуществляется благодаря кооперативнму взаимодействию полярных групп. Авторы работы [22] полагают, что при этом происходит внедрении синдиотактических отрезков цепей в пустоты спиралей, образованных цепями с изотактической конфигурацией. Синдиотактические

макромолекулы как бы армируют изотактические цепи, находящиеся в конформации спирали. Образование стереокомплексов в системах ПММА–растворители существенно сказывается на их фазовых диаграммах. Так, для растворов полиметилметакрилата в *n*-ксилоле, четырёххлористом углероде и 1-хлорбутане определенные пограничные кривые имеют необычный вид с несколькими максимумами и минимумами [17].

Рис.2

Результаты исследования морфологии выделяющихся из растворов ПММА полимерных образований, приведены на рис. 2. Из полученных данных следует, что в растворах ПММА при охлаждении возникают анизотропные стереокомплексы макромолекул, что приводит к фазовому разделению. В связи с необычным видом фазовой диаграммы расчет термодинамического параметра χ оказался невозможным.

Рис.3

Табл.1

На рис. 3 приведены пограничные кривые систем ПММА–бутанол, ПВА–метанол и ПВА–изопропанол. Видно, что указанные системы обладает ВКТР, значения которых приведена в табл.1. Отличие фазовой диаграммы системы ПММА–бутанол от диаграммы системы ПММА–*о*-ксилол обусловлено тем, что молекулы бутанола более полярны, чем молекулы *о*-ксилола: дипольный момент молекулы бутанола μ= 1.68 D, а молекулы *о*-ксилола 0.62 D [31, 32]. Более полярные молекулы бутанола лучше взаимодействуют с полярными группами макромолекул ПММА и предотвращают образование стереокомплексов. В связи с этим фазовая

диаграмма системы имеет обычный вид, что позволяет рассчитать термодинамические параметры взаимодействия χ между компонентами.

Из рис. 3 также следует, что ВКТР системы ПВА–метанол возрастает с увеличением молекулярной массы полимера, что согласуется с теорией Флори–Хаггинса.

Наличие ВКТР для растворов ПММА и ПВА обусловлено тем, что при низких температурах взаимодействие между полярными молекулами спиртов больше, чем взаимодействие этих молекул со звеньями макромолекул, в которых присутствуют неполярные фрагменты $–CH_3$, $–CH_2$. При нагревании взаимодействие между молекулами спиртов ослабевает, энергия теплового движения увеличивается. Это приводит к улучшению взаимной растворимости.

Рис.4

На рис. 4 представлены зависимости рассчитанных величин χ от ΔT = (ВКТР – T).

Величины χ, рассчитанные по концентрациям сосуществующих фаз, больше критического значения, что, в соответствии с теорией Флори–Хаггинса, свидетельствует о плохом взаимодействии между компонентами в исследованном диапазоне температур и согласуется с экспериментальными данными. С повышением температуры, т.е. с приближением к ВКТР в гетерогенной области, величина χ уменьшается. Это указывает на улучшение взаимодействия компонентов при

нагревании, что согласуется с фазовыми диаграммами систем. При $\chi < \chi_{крит}$ происходит полное растворение компонентов.

В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментально определенные значения критических параметров изученных систем полимер–растворитель. Для пересчета $\varphi_{2\ крит}$ в массовые проценты использовали следующие значения плотностей компонентов: $\rho_{ПММА}$ = 1.18 г/см^3, $\rho_{ПВА}$ = 1.15 г/см^3 [29, 32], $\rho_{бутанол}$ = 0.81 г/см^3, $\rho_{изопропанол}$ = 0.79 г/см^3, $\rho_{метанол}$ = 0.79 г/см^3 [33]. Из таблицы следует, что ВКТР системы ПВА-3–изопропанол больше ВКТР систем ПВА-1–метанол и ПВА-2–метанол. Это связано как с большей молекулярной массой ПВА-3, так и с увеличением размеров молекул растворителя. Аналогичное явление было обнаружено для растворов полипропиленгликоля в алканах [34].

Повышение ВКТР растворов ПВА сопровождается уменьшением $\chi_{крит}$ и рассчитанных величин критической концентрации полимера, что согласуется с теорией Флори–Хаггинса. Следует отметить, что рассчитанные и экспериментально определенные значения критических концентраций систем ПВА-1–метанол и ПВА-2–метанол практически совпадают. Это скорее исключение, чем правило. Обычно полученные по теории Флори – Хаггинса значения критических концентраций в несколько раз меньше, чем экспериментально определенные [5]. Это обусловлено допущением о независимости параметра взаимодействия от концентрации полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе построены фазовые диаграммы, рассчитаны параметры термодинамического взаимодействия χ между компонентами, критические значения $\chi_{крит}$ и концентрации для систем с ВКТР полиметилметакрилат–бутанол, поливинилацетат–метанол, поливинилацетат–пропанол-2. С повышением температуры величина χ уменьшается, что свидетельствует об улучшении взаимодействия компонентов при нагревании и согласуется с фазовыми диаграммами систем.

Пограничная кривая системы ПММА–*о*-ксилол имеет необычный вид: наблюдается несколько максимумов и минимумов, что обусловлено образованием стереокомплексов макромолекулами полимера, которые возникают при охлаждении растворов.

Авторы выражают благодарность М.В. Поповой за участие в работе.

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментально определенные значения критических параметров систем полимер – растворитель

Система	ВКТР, К	$\chi_{крит}$	$\varphi_{2\ крит}$	$c_{крит}$, % (расчет/эксперимент)
ПММА–бутанол	344.9	0.5428	0.040	5.70/13.9
ПВА-3–изопропанол	309.4	0.5105	0.010	1.39/19.0
ПВА-2–метанол	274.7	05132	0.013	1.80/2.30
ПВА-1–метанол	272.8	0.5284	0.027	3.58/3.50

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Папков С.П.* Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.

2. *Tager A.* Physical Chemistry of Polymers. Moscow: Mir Publ., 1978.

3. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.

4. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.

5. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимиеров. М.: Химия, 1980.

6. *Klenin V.I.* Thermodynamics of Systems Containing Flexible-Chain Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1999.

7. *Vshivkov S.A.* Phase Transitions and Structure of Polymer Systems in External Fields Newcastle: Cambridge Scholars Publ., 2019.

8. *Flory P.J.* // J. Chem. Phys. 1941. V.9. №.1. P. 660; 1942. V.10. №1. P. 51.

9. *Huggins M.L.* // J. Chem. Phys. 1941. V.9. №. 5. P. 440; J. Phys. Chem. 1942. V. 46. № 1. P. 1.

10. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornuell Univ. Press, 1953.

11. *Koningsveld R., Rehage G.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. B. 1968. V.6. P. 421.

12. *Koningsveld R., Kleintjens L.A., Shultz A.R.* // J. Polym. Scl. A-2. 1970. V. 8. P. 1261.

13. *Koningsveld R., Staverman A.* // J. Polym.Sci., Polym. Phys. Ed. 1968. V. 6. № 2. P. 305.

14. *Koningsveld R., Staverman A.* // // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1968. V. 6. № 2. P. 325.

15. *Koningsveld R., Staverman A.* // // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1968. V. 6. №. 2. P. 349.

16. *Borchard W., Kalawrytinos G., Mohadjer B., Pyrlik M., Rehage G.* // Angew. Makromol. Chem. 1973. B. 29/30. № 435. S. 471.

17. *Suzuki H., Hiyoshi T., Janagaki H.* // J. Polym. Sci., Polym Symp. 1977. V. 61. P. 291.

18. *Bovey F., Tiers J.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. № 1. P. 173.

19. *Кошевник А.Ю., Кусаков М.М., Лубман Н.М., Мекеницкая Л.И., Орлова О.В., Пасынская А.А., Разумовская Э.А., Шульгина Л.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2103.

20. *Кусаков М.М., Мекеницкая Л.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 213.

21. *Кусаков М.М., Кошевник А.Ю., Мекеницкая Л.И., Шульгина Л.Н., Америк Ю.Б., Голова Л.К.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 150.

22. *Liquori A.M., Anzuino G., Coiro V., Alagni M.D., De Santis P., Savino M.* // Nature. 1965. V. 206. №2. P. 358.

23. *Borchard W., Pyrlik M., Rehage* G. // Makromol. Chem. 1971. B. 145. S. 169.

24. *Watanabe W., Ryan Ch., Fleischer P.C., Jr., Garret B.S.* // J. Phys. Chem. Commun. 1961. V. 61. №5. P. 896.

25. *Spevacek J.* // Macromol. Chem., Macromol Symp. 1990. V. 39. P. 71.

26. *Quinfana J.R., Sfubersfield R., Price C., Katime J.* // J. Polym. Sci. B. 1990. V. 28. №. 9. P. 1565.

27. *Van den Broecke Ph., Berghmans H.* // Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1990. V. 39. P. 59.

28. *Berghmans H., Thij S., Van den Broecke Ph., Leuven K.U.* // 33 IUPAC Int. Symp. Makromol. Chem. Montreal, 1990. P. 351.

29. *Spevacek J., Schneider B.* // Makromol. Chem. 1975. B. 176. № 11. S. 3409.

30. *Spevacek J., Schneider B.* // Makromol. Chem. 1975. B. 176. № 3. S. 729.

31. *Тагер А.А.* Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун–та, 1993.

32. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.

33. Химическая энциклопедия. / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Большая советская энциклопедия, 1992.

34. *Vshivkov S.A., Faizullin M.Z.* // Polymer Science. A. 2009. V. 51. № 9. P. 974.

Подписи к рисункам

Рис.1. Концентрационная зависимость температуры помутнения растворов ПММА в *о*-ксилоле. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис. 2. Микрофотографии надмолекулярных частиц, образующихся в растворе ПММА в *о*-ксилоле (c = 15 (а, б) и 10 мас. % (в, г)) в поляризованном (а, в) и неполяризованном (б, г) свете.

Рис. 3. Пограничные кривые систем ПВА-1–метанол (*1*), ПВА-2–метанол (*2*), ПВА-3–изопропанол (*3*) и ПММА–бутанол (*4*).

Рис. 4. Зависимость χ от ΔT для систем ПВА-1–метанол (*1*), ПВА-2–метанол (*2*), ПВА-3–изопропанол (*3*) и ПММА–бутанол (*4*).

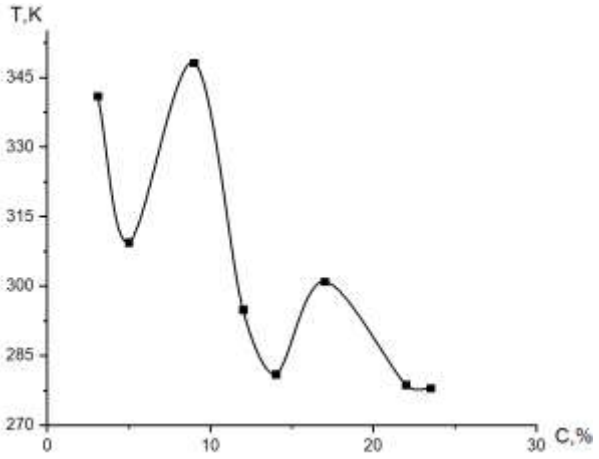
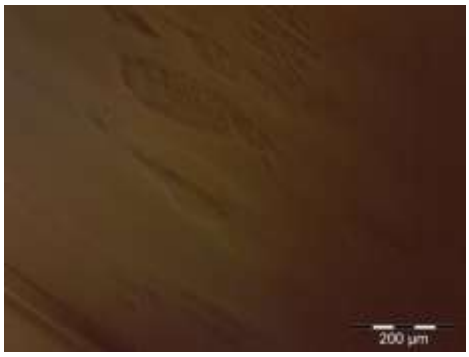
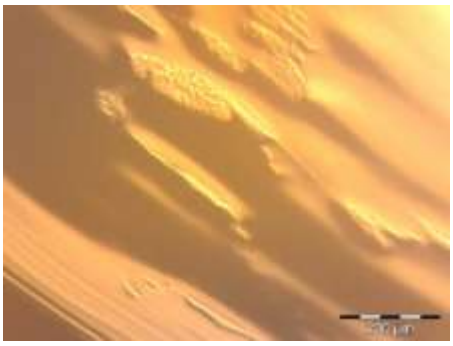
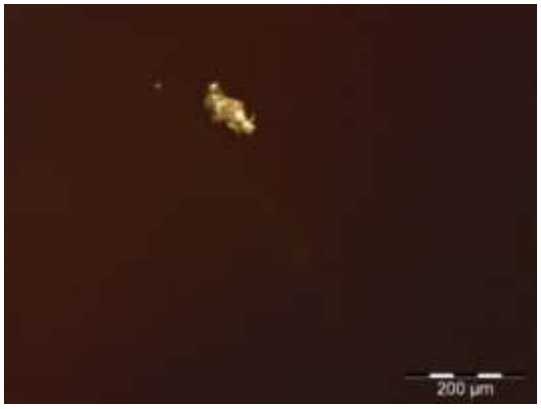


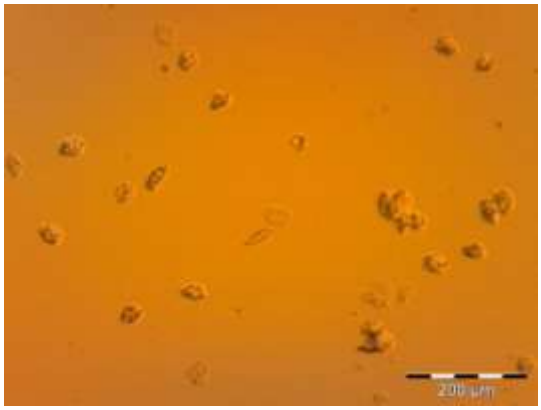
Рис.1.





а б





в г

Рис.2.

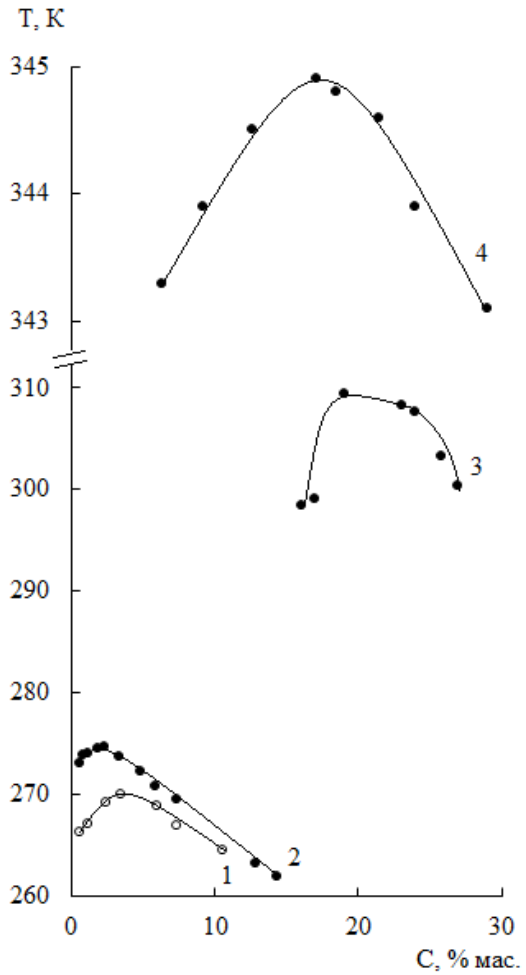


Рис. 3.

.

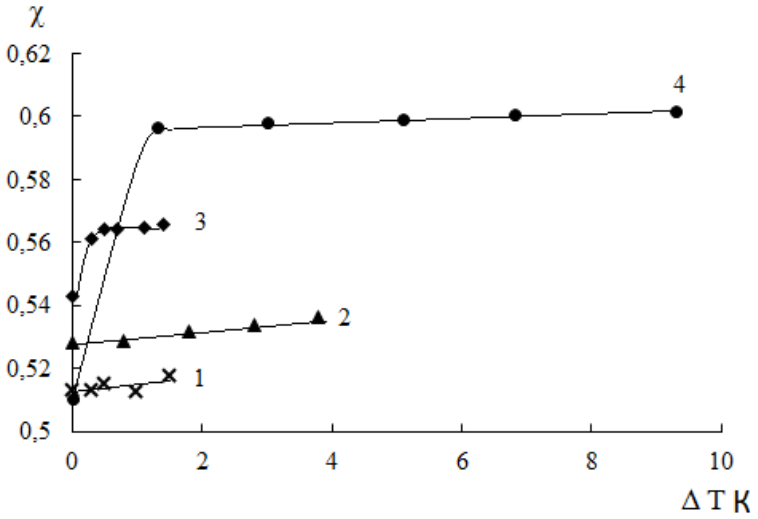


Рис. 4.