

УДК 678.01:53

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ  
ПОЛИМЕРОВ

*A. A. Тагер, A. A. Аникеева, B. M. Андреева,  
T. Я. Гумарова, L. A. Черноскутова*

В последние годы было показано, что фазовое расслоение растворов полимеров может происходить как при охлаждении, так и при нагревании, т. е. существуют верхние (UCST) и нижние (LCST) критические температуры смешения, между которыми находится область неограниченного смешения [1, 2]. Новый тип нижней критической температуры смешения, обнаруженный для систем неполярный полимер — неполярный растворитель, лежит в области высоких температур: от температуры кипения до критической температуры жидкость — пар растворителя. Однако при температурах, намного ниже LCST, наблюдается ухудшение растворимости полимера с повышением температуры, которое проявляется в увеличении светорассеяния. Это наблюдалось двумя из нас для растворов полистирола в хороших растворителях: бензоле, этилбензоле, толуоле, хлорбензоле, четыреххлористом углероде. В то же время для систем с верхней критической температурой смешения светорассеяние с повышением температуры уменьшается [3, 4].

Представляло интерес выяснить, характерны ли закономерности, найденные при изучении релеевского рассеяния света растворами полистирола для растворов других полимеров. В связи с этим в данной работе исследовали светорассеяние умеренно концентрированных растворов полимеров с более гибкими цепями — полизобутилена и поливинилацетата, а также светорассеяние системы полистирол — циклогексан, имеющий как верхнюю, так и нижнюю критические температуры смешения. Одновременно с этим для системы полистирол — циклогексан и поливинилацетат — этилацетат были изучены диаграммы состояния в широком диапазоне температур.

**Объекты и методика**

В качестве объектов исследования были взяты фракции полистирола, полизобутилена и поливинилацетата. Образцы полизобутилена и поливинилацетата были получены фракционированием промышленных продуктов, а образец полистирола — полимеризацией стирола с последующим фракционированием полимера.

**П о л и м е р и з а ц и я с т и р о л а.** Свежеперегнанный стирол полимеризовали при 20—25° в защищенных ампулах, содержащих по 50 мл стирола, в который была добавлена свежеперекристаллизованная перекись бензоила в количестве 0,00042 моль/л стирола.

**Ф р а к ц и о н и р о в а н и е** полистирола, полизобутилена и поливинилацетата проводили из 2—3%-ных растворов методом дробного охлаждения. Поливинилацетат фракционировали из ацетонового, полистирол из бензольного, а полизобутилен из толуольного растворов. В качестве осадителя для поливинилацетата использовали петролейный эфир, а для полистирола и полизобутилена — метиловый спирт. Фракционирование проводили при 25°. Из каждого образца выделяли наиболее высокомолекулярную фракцию, составляющую 25—30% по весу от исходной навески полимера. Полученные фракции переосаждали в 10-кратный по сравнению с объемом приливающего раствора объем осадителя и сушили при остаточном давлении менее 1 мм при 20—25° до постоянного веса.

Молекулярные веса всех образцов, определенные методом светорассеяния, приведены в таблице.

**Очистка растворов и растворителей.** Все применяемые органические растворители сушили и перегоняли. Особое внимание в работе было обращено на очистку от пыли как растворов, так и растворителей. Для последних это достигалось либо многократной медленной вакуумной перегонкой, либо фильтрованием через

#### Характеристика объектов

Растворитель	T°, C	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	$d\eta/dc$	$A_2 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{моль}}{\text{с}^2}$
--------------	-------	--------------------------------	------------	---

#### Поливинилацетат

Метанол	25	490	0,124	1,8
Хлорбензол	25	500	-0,049	5,0
Метилэтилкетон	35	500	0,080	5,2
	25	500	0,080	5,6
	15	500	0,080	6,7
Этилацетат	25	525	0,087	5,3
Ацетон	25	470	0,116	9,7

#### Полизобутилен

Циклогексан	25	2400	0,099	5,1
Изооктан (2,2,4-три-метилпентан)	25	2400	0,135	4,6

#### Полистирол

Бензол	25	3200	0,109	2,9
--------	----	------	-------	-----

плотные стеклянные фильтры, а для растворов — многократным центрифугированием в течение 50 мин. Применяли центрифугу типа Т-14Р с  $g = 20000$  и оптимальным числом оборотов 15 000 об./мин. Степень очистки строго контролировалась по полному отсутствию асимметрии светорассеяния для растворителей, а для растворов — по постоянству величин интенсивности и асимметрии светорассеяния после каждого центрифугирования.

Методика приготовления растворов и описание нефелометра даны ранее [3]. Инкременты показателей преломления для разбавленных растворов измеряли на интерферометре ИГР-2, а для всей изученной области концентраций — на рефрактометре ИРФ-23.

Для приготовления умеренно концентрированных растворов поливинилацетата и полизобутилена были использованы те же растворители, что и для определения молекулярных весов (таблица), а растворы полистирола готовили в циклогексане.

Как следует из таблицы, при комнатных температурах ацетон, этилацетат, метилэтилкетон и хлорбензол являются лучшими растворителями поливинилацетата по сравнению с метиловым спиртом. К полизобутилену циклогексан имеет большее термодинамическое средство, чем изооктан. Для полистирола циклогексан является плохим растворителем.

Изучение диаграмм смешения. Для ряда систем полимер — растворитель нами были изучены диаграммы смешения. С этой целью в ампулы из стекла пирекс помещали точную навеску полимера и растворителя. Образующаяся смесь занимала примерно четверту часть объема ампулы. Смесь полимера с растворителем охлаждалась до температуры жидкого азота, ампулу с замороженной смесью при помощи планта присоединяли к форвакумному насосу, удаляли воздух до остаточного давления 1 мм и ампулу отпаявали. При температурах исследования растворы находились под давлением паров растворителя.

Для исследования в области температур от 50 до  $-10^\circ$  ампулы с растворами помещали в жидкостной стеклянный термостат, температуру в котором поддерживали с точностью  $+0,1^\circ$ . При исследовании растворов выше  $50^\circ$  ампулы помещали в металлический блок с электрическим обогревом. Скорость изменения температуры во всех опытах была равна 0,5 град/час. Наблюдение за поведением систем вели визуально через специальное отверстие в металлическом блоке. За температуру расслаивания принимали температуру появления опалесценции. После этого появлялись два отчетливо видимых жидких слоя.

#### Данные опытов

**Растворы полистирола в циклогексане.** Для этой системы кривые взаимного смешения, имеющие верхнюю критическую температуры, были детально изучены [5]. Выяснено, что верхняя критическая температура

смешения тем выше, чем больше молекулярный вес полимера. В литературе имеются указания на существование в этой системе нижней критической температуры смешения, при этом для нее приводятся разные значения:  $210^\circ$  [6] и  $180^\circ$  [7]. Полные кривые взаимного смешения отсутствуют.

Нами была изучена взаимная смешиваемость полистирола и циклогексана в широкой области температур. Полученные кривые взаимной растворимости приведены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что, в соответствии с результатами исследования других систем [7] верхняя кривая более размыта и критическая концентрация, отвечающая LCST, больше критической концентрации, отвечающей UCST. Нижняя критическая температура этой системы равна  $206.5^\circ$ , т. е. занимает промежуточное положение между значениями, приведенными в литературе.

Таким образом, система полистирол — циклогексан имеет как NCST, так и LCST. Следовательно, для этой системы качество растворителя должно изменяться с температурой по кривой с максимумом. Приведенная на рис. 2 кривая изменения релеевского рассеяния света подтверждает высказанное предположение. Из рис. 2 видно, что при температуре фазового расслоения раствора данной концентрации ( $\varphi_2 = 0.047$ ) на кривой  $R_{90^\circ} = f(T)$  наблюдается максимум: светорассеяние резко возрастает (критическая опалесценция), а затем также резко уменьшается вследствие расслоения системы. С увеличением температуры светорассеяние уменьшается вплоть до  $80^\circ$ ; начиная с этой температуры и выше наблюдается постепенное увеличение светорассеяния, т. е. растворимость ухудшается. Наилучшей растворяющей способностью по отношению к полистиролу циклогексан обладает при  $80—85^\circ$ .

**Растворы полизобутилена.** Для растворов полизобутилена в углеводородах были обнаружены нижние критические температуры смешения [1, 2, 6, 8] в частности для системы полизобутилен-*n*-октан LCST равна  $180^\circ$  и для системы полизобутилен — циклогексан —  $139^\circ$ . Следовательно, для этих систем можно ожидать ухудшения растворимости с повышением температуры, т. е. температурный коэффициент релеевского рассеяния света должен быть положительным. Это подтверждается опытом. Так, из рисунков 3, а и б следует, что в этих системах при повышении температуры в области температур намного более

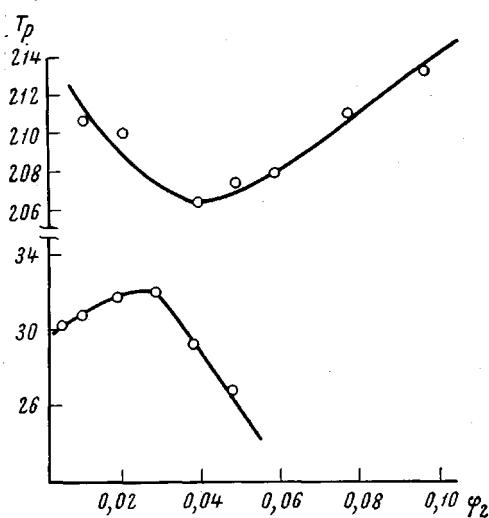


Рис. 1. Диаграмма состояния системы полистирол — циклогексан

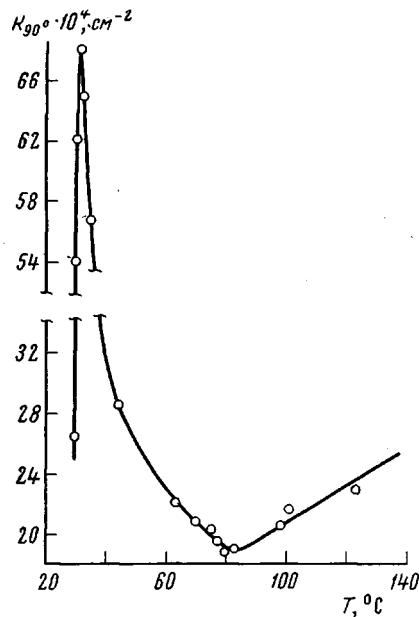


Рис. 2. Температурная зависимость релеевского светорассеяния растворов полистирола в циклогексане ( $\varphi_2 = 0.0047$ )

низких по сравнению с LCST избыточное светорассеяние с повышением температуры возрастает, т. е. системы становятся при нагревании более гетерогенными. Концентрационная зависимость избыточного светорассеяния растворов полизобутилена в изооктане выражается экстремальной кривой, максимум отвечает объемной доле полимера  $\varphi_2 = 0,01$ . Для растворов

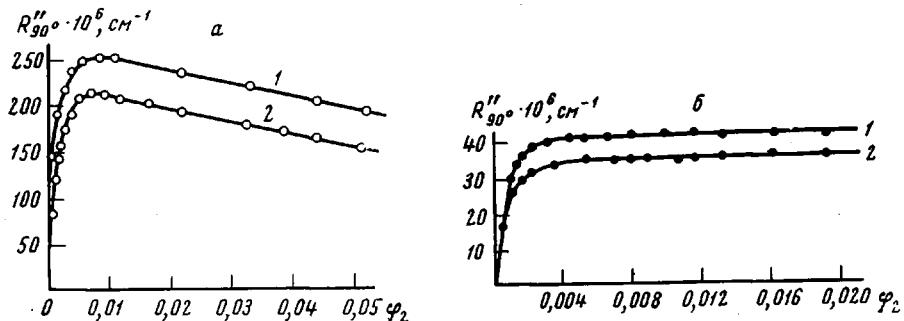


Рис. 3. Концентрационная зависимость  $R''_{90^\circ}$  для растворов полизобутилена: в изооктане (а) и в циклогексане (б); 1 — 50; 2 — 25°

полизобутилена в циклогексане максимум очень размыт, подобно системе полистирол —  $\text{CCl}_4$  [3].

**Растворы поливинилацетата.** Нами было изучено фазовое равновесие для систем поливинилацетат — этилацетат и поливинилацетат — метиловый спирт в широком диапазоне температур. При этом для первой системы мы наблюдали помутнение только при нагревании. При охлаждении до  $-70^\circ$  растворы оставались прозрачными. Для второй системы по-

мутнение наблюдалось только при охлаждении, при нагревании вплоть до  $200^\circ$  растворы оставались прозрачными. Растворы поливинилацетата в ацетоне, метил-этилкетоне и хлорбензole оставались прозрачными в области температур от 20 до  $230^\circ$ .

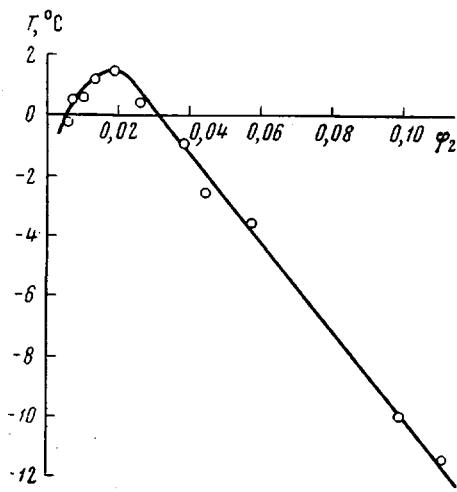
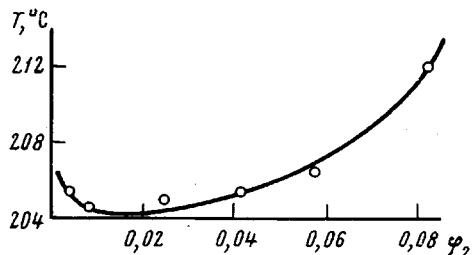


Рис. 4. Диаграмма смешения системы поли-Рис. 5. Диаграмма смешения системы поливинилацетат — метанол.  $M_w = 500\,000$  винилацетат — этилацетат.  $M_w = 500\,000$



На рис. 4 и 5 приведены диаграммы состояния изученных систем. Как и в других системах, кривая растворимости в области высоких температур более размытая. Критическая концентрация, отвечающая LCST больше, чем UCST. Верхняя критическая температура для системы поливинилацетат — метанол равна  $1,5^\circ$ , нижняя критическая температура для системы поливинилацетат — этилацетат —  $204^\circ$ . Следовательно, для первой системы можно ожидать улучшения взаимного смешения при повышении, а для второй — при понижении температуры. Это подтверждается

представленными на рис. 6, а и б результатами по светорассеянию, температурный коэффициент которого разный в обеих системах.

Следует отметить, что во всех остальных системах (рис. 6, в — д) мы наблюдали также возрастание светорассеяния при повышении температуры.

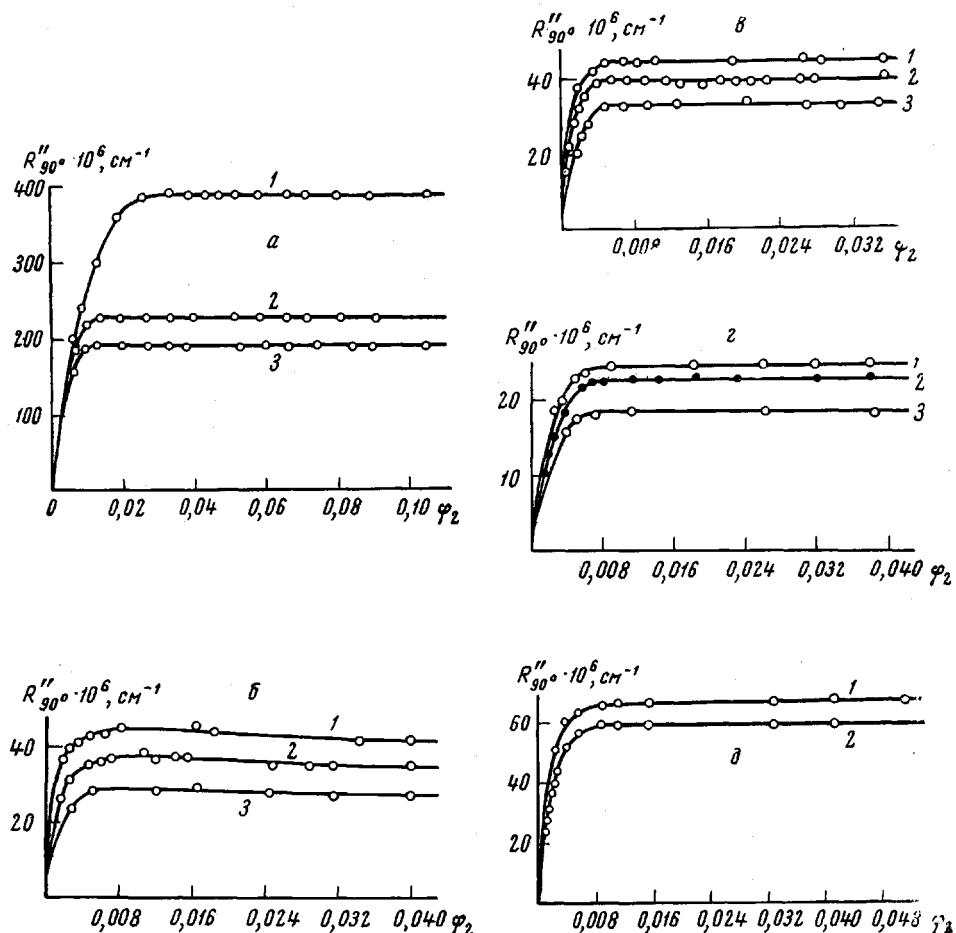


Рис. 6. Концентрационная зависимость  $R''_{90^\circ}$  для растворов поливинилацетата:  
а — в метиловом спирте: 1 — 15, 2 — 25, 3 — 35°; б — в этилацетате: 1 — 60, 2 — 25, 3 — 11°;  
в — в мильтиэтилкетоне: 1 — 50, 2 — 25, 3 — 15; г — в хлорбензоле: 1 — 70, 2 — 25, 3 — 10°;  
д — в ацетоне: 1 — 35, 2 — 18,5°

Абсолютная величина избыточного светорассеяния в растворах в плохом растворителе — метаноле значительно больше, чем в растворах в хороших растворителях.

### Обсуждение результатов

Приведенный в данной работе экспериментальный материал вместе с ранее опубликованными результатами по светорассеянию умеренно концентрированных растворов полимеров и новыми данными по фазовому равновесию позволяет глубже понять общие закономерности поведения растворов высокомолекулярных веществ.

Прежде всего, характер диаграмм состояния полимер — растворитель зависит от химического строения и соотношения полярностей компонентов. Так, если полимер и растворитель оба неполярны или малополярны, но отличаются по химическому строению, то в системе, как правило, на-

блюдается верхняя и нижняя критические температуры смешения (UCST и LCST). В этом случае диаграмма состояния имеет вид, представленный на рис. 1. К таким системам относятся системы полистирол — циклогексан, полистирол — циклопентан [2], полизобутилен — бензол [1]. Величины UCST и LCST зависят от размера молекул смешиваемых компонентов. Чем больше молекулярный вес полимера, тем выше UCST и ниже LCST, т. е. тем меньше область неограниченного смешения. LCST лежит всегда выше температуры кипения растворителя и для растворов полимеров низкого молекулярного веса близка к его критической температуре жидкость — пар; для растворов полимеров высокого молекулярного веса LCST может быть на 100—120° ниже последней. LCST тем выше, чем выше молекулярный вес растворителя.

В системах, в которых неполярные или малополярные полимер и растворитель идентичны по своему химическому строению, фазовое расслоение наблюдается только при очень высоких температурах. При охлаждении даже до очень низких температур, расслаивания наблюдать не удается. К таким системам относятся растворы полизобутилена и полиэтилена в предельных углеводородах [1] полиоктена в *n*-пентане (9), а также изученная нами система поливинилацетат — этилацетат.

Нижняя критическая температура смешивания во всех указанных системах является следствием только различия в размерах молекул смешиваемых компонентов, сказывающемся на различии в их термических коэффициентах, которые значительно меньше у полимера, чем у растворителя. Поэтому с повышением температуры растворитель стремится расширяться в значительно большей степени, чем полимер, но, будучи в растворе, он это сделать не может и ведет себя как сконденсированный сжатый газ, что и приводит к расслаиванию [1].

Возможен и другой тип нижней критической температуры смешения, обусловленный очень сильным взаимодействием между компонентами, ослабевающим под действием теплового движения при повышенных температурах. Этот типа LCST хорошо известен для молекулярных смесей жидкостей, между молекулами которых образуются водородные связи (триэтиламин — вода, пиридин — вода и др.) и для ряда полимерных растворов (водные растворы полиоксиэтилена и полиоксипропилена) [10]. В отличие от первого типа систем в системах с сильно взаимодействующими компонентами LCST лежит ниже температуры кипения растворителя.

Однако независимо от положения LCST, при температурах, намного ниже ее, качество растворителя должно ухудшаться с повышением температуры. В системах, имеющих UCST и LCST, качество растворителя с температурой должно изменяться по кривой с максимумом.

О взаимном смешении компонентов при разных температурах, образовании гомогенных или гетерогенных систем хорошую информацию дает метод светорассеяния. При наличии разницы в коэффициентах преломления компонентов в растворе всегда наблюдается релеевское рассеяние света, происходящее на флуктуациях концентрации. Особенно велик размер флюктуаций при критических температурах, при которых интенсивность светорассеяния скачкообразно возрастает (рис. 2). Но и вдали от критической температуры имеются флюктуации концентрации, размер которых зависит от концентрации раствора и температуры.

Концентрационная зависимость избыточного светорассеяния ( $R_{90^\circ}$ ) выражается кривой с максимумом. Это теоретически было показано Дебаем и Бики [11] и неоднократно подтверждено опытами [3, 4, 12]. Высота, степень размытости и положение по оси концентраций этого максимума зависят от молекулярного веса полимера и термодинамического сродства его к растворителю.

Для растворов низкомолекулярных веществ максимум на кривых  $R_{90^\circ} = f(\varphi_2)$  отвечает молярному соотношению компонентов 1 : 1 [13].

По мере увеличения разницы в размерах молекул смешиемых компонентов максимум на кривой смещается в сторону меньших концентраций более высокомолекулярного компонента и высота его увеличивается, т. е. избыточное светорассеяние возрастает (рис. 7).

Вид концентрационной кривой избыточного светорассеяния зависит от термодинамического сродства между компонентами. При наличии большого сродства (вторые вириальные коэффициенты велики) максимальное значение относительного избыточного светорассеяния небольшое ( $R''_{90^\circ} = 60 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ) и достигается при малых концентрациях полиме-

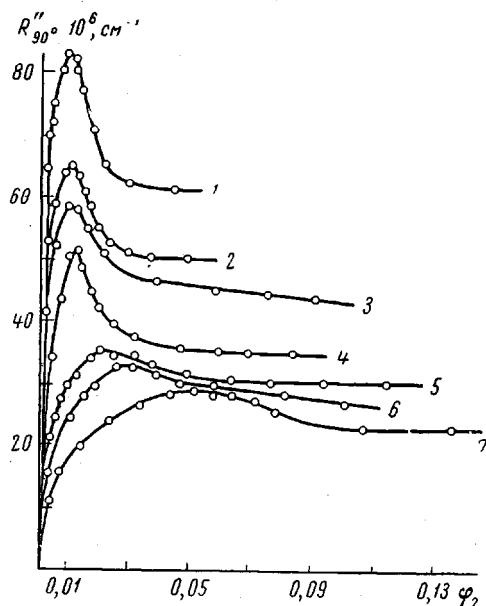


Рис. 7. Концентрационная зависимость  $R''_{90^\circ}$  для растворов полистирола разных молекулярных весов в бензоле при  $25^\circ$ :

1 —  $3,2 \cdot 10^6$ ; 2 —  $1,3 \cdot 10^6$ ; 3 —  $5,0 \cdot 10^5$ ; 4 —  $2,5 \cdot 10^5$ ; 5 —  $9,0 \cdot 10^4$ ; 6 —  $6,2 \cdot 10^4$ ; 7 —  $3,0 \cdot 10^4$

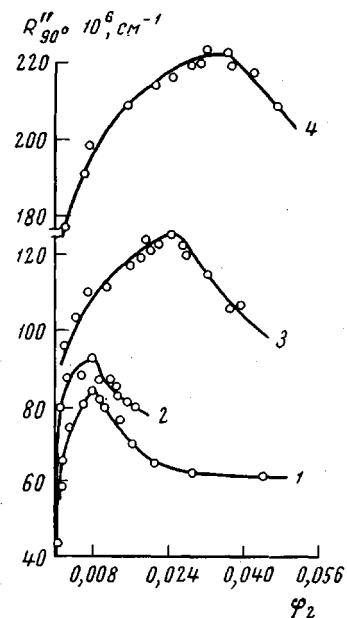


Рис. 8. Концентрационная зависимость  $R''_{90^\circ}$  для растворов полистирола ( $M = 3,2 \cdot 10^6$ ) при  $25^\circ$ :

1 — в бензоле и в смеси бензола с метанолом; 2 — 4, 3 — 12, 4 — 15 вес.% метанола

ра в растворе. Так для растворов полизобутилена в хороших растворителях  $\varphi_{\max} \cong 0,003-0,01$ ; для растворов поливинилацетата —  $\sim 0,006-0,01$ ; для растворов полистирола —  $\cong 0,01$ . С дальнейшим увеличением концентрации величина  $R''_{90^\circ}$  постепенно уменьшается. Это наблюдается отчетливо в системе полизобутилен — изооктан (рис. 3, а). В некоторых системах темп убывания  $R''_{90^\circ}$  очень замедлен, и во всей исследованной области составов значение  $R''_{90^\circ}$  практически постоянно (полизобутилен — циклогексан, полистирол —  $\text{CCl}_4$ , растворы поливинилацетата в ацетоне, метилэтилкетоне, хлорбензоле, этилацетате). Для растворов полистирола во всех ароматических жидкостях в области  $\varphi_2 = 0,01$  наблюдается острый максимум, впервые замеченный Дебаем и Бики [11]. Затем для большого числа систем это наблюдали двое из нас [3—4] и позднее Бенуа [12]. По-видимому, острый максимум обязан специальному взаимодействию ароматических колец полистирола с ароматическими жидкостями.

По мере ухудшения качества растворителя увеличивается интенсивность избыточного светорассеяния, и максимум на кривых  $R''_{90^\circ} = f(\varphi_2)$  закономерно смещается в сторону больших концентраций полимера в растворе. Это наглядно видно из рис. 8. Метиловый спирт является нерасстворителем полистирола, и его добавление к бензолу ухудшает качество растворяющей смеси. В растворах полимеров в плохих растворителях из-

избыточное светорассеяние всегда велико ( $R_{90^\circ}'' = \approx 1 \cdot 10^{-4} - 50 \cdot 10^{-4}$ ) и  $\varphi_{2\text{макс}} = 0,04 - 0,05$ .

Известно, что избыточное светорассеяние растворов обусловлено как величиной второго вириального коэффициента  $A_2$ , так и величиной инкремента показателя преломления и связано с ними уравнением

$$R_{90^\circ}'' = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda^4} \frac{n^2 (dn/dc)^2 c}{1/M + 2A_2 c}, \quad (1)$$

где  $R_{90^\circ}''$  — избыточное светорассеяние под углом  $90^\circ$ ;  $n$  — показатель преломления растворителя;  $c$  — концентрация раствора;  $dn/dc$  — инкремент показателя преломления;  $A_2$  — второй вириальный коэффициент;  $M$  — молекулярный вес полимера;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $N_A$  — число Авогадро.

Расчет показывает, что при условии постоянства  $A_2$  величины избыточного светорассеяния эквивалентных концентрированных растворов полистирола в бензole,  $CCl_4$  и циклогексане, обязанного только разнице в инкрементах  $dn/dc$ , должны были бы относиться друг к другу как  $1 : 1,8 : 2,2$ . Фактически это отношение составляет  $1 : 2 : 34$ . Следовательно, небольшие различия в светорассеянии растворов в бензole и  $CCl_4$  могут быть объяснены разницей в инкрементах. Причиной огромных значений светорассеяния, наблюдающихся в растворах полистирола в циклогексане и декалине, является только плохое средство полимеров к этим растворителям, в результате чего размер флуктуаций концентрации резко возрастает.

Однако эти флуктуационные структурные образования обратимо разрушаются при изменении температуры, в результате чего плохие растворители могут стать хорошими и, наоборот, хорошие растворители — плохими. Действительно, во всех системах с плохими растворителями при повышении температуры избыточное светорассеяние уменьшается, а в системах с хорошими растворителями — возрастает. Типичные примеры приведены на рис. 3, 6.

Может снова возникнуть вопрос, не связано ли это с изменением инкремента показателя преломления с температурой. Из рис. 9 видно, что в растворах полистирола как в хорошем, так и в плохом растворителе величина  $dn/dc$  с повышением температуры возрастает [14]. В согласии с уравнением (1) это должно всегда приводить к увеличению светорассеяния. Поэтому обратный знак температурного коэффициента избыточного светорассеяния может быть вызван только увеличением второго вириального коэффициента с ростом температуры, что для растворов полистирола в декалине и циклогексане было экспериментально показано [15].

Увеличение интенсивности избыточного светорассеяния с ростом температуры в растворах полистирола в толуоле происходит более интенсивно, чем этого можно было ожидать, исходя из температурного коэффициента инкремента показателя преломления. Это обусловлено уменьшением второго вириального коэффициента с температурой, которое наблюдается для этой системы [16]. Из таблицы следует, что для растворов поливинил-ацетата в метилэтилкетоне величина инкремента показателя преломления в изученной области температур постоянна, а второй вириальный коэффициент с повышением температуры уменьшается.

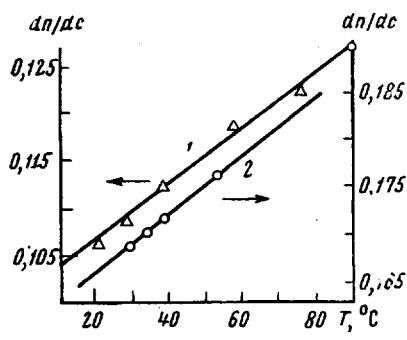


Рис. 9. Температурная зависимость инкрементов показателей преломления растворов полистирола [14]:

1 — в толуоле; 2 — в циклогексане;  
 $\lambda = 546 \text{ мкм}$

ливинилацетата в метаноле, является только плохое средство полимеров к этим растворителям, в результате чего размер флуктуаций концентрации резко возрастает.

Однако эти флуктуационные структурные образования обратимо разрушаются при изменении температуры, в результате чего плохие растворители могут стать хорошими и, наоборот, хорошие растворители — плохими. Действительно, во всех системах с плохими растворителями при повышении температуры избыточное светорассеяние уменьшается, а в системах с хорошими растворителями — возрастает. Типичные примеры приведены на рис. 3, 6.

Может снова возникнуть вопрос, не связано ли это с изменением инкремента показателя преломления с температурой. Из рис. 9 видно, что в растворах полистирола как в хорошем, так и в плохом растворителе величина  $dn/dc$  с повышением температуры возрастает [14]. В согласии с уравнением (1) это должно всегда приводить к увеличению светорассеяния. Поэтому обратный знак температурного коэффициента избыточного светорассеяния может быть вызван только увеличением второго вириального коэффициента с ростом температуры, что для растворов полистирола в декалине и циклогексане было экспериментально показано [15].

Увеличение интенсивности избыточного светорассеяния с ростом температуры в растворах полистирола в толуоле происходит более интенсивно, чем этого можно было ожидать, исходя из температурного коэффициента инкремента показателя преломления. Это обусловлено уменьшением второго вириального коэффициента с температурой, которое наблюдается для этой системы [16]. Из таблицы следует, что для растворов поливинил-ацетата в метилэтилкетоне величина инкремента показателя преломления в изученной области температур постоянна, а второй вириальный коэффициент с повышением температуры уменьшается.

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных убедительно показывает, что знак температурного коэффициента светорассеяния в области температур, далеких от критических, связан только с изменением термодинамического сродства между компонентами.

Это указывает на условность понятий «хороший» и «плохой» растворитель. С повышением температуры «плохой» растворитель может стать хорошим, а «хороший» более плохим; в некоторой области температур эти растворители могут иметь совершенно одинаковое сродство к полимеру (например циклогексан и  $\text{CCl}_4$  при  $50^\circ$ ). Более того, в системах с нижней и верхней критическими температурами смешения качество одного и того же растворителя в разных областях температуры изменяется по-разному. Так, например, в системах полизобутилен — дигидровый эфир (6) и полистирол — циклогексан (рис. 2) термодинамическое сродство растворителя к полимеру изменяется по кривой с максимумом. В последней системе до  $80^\circ$  светорассеяние уменьшается, т. е. взаимная смешиваемость улучшается, выше  $80^\circ$  светорассеяние с ростом температуры увеличивается, т. е. сродство между компонентами уменьшается.

Приведенные результаты по температурной зависимости светорассеяния хорошо согласуются с термодинамическим рассмотрением этих систем.

С термодинамической точки зрения ухудшение растворимости означает рост положительных значений избыточной свободной энергии Гибса  $G^E$  [17]. Если это происходит при повышении температуры, то  $\partial G^E / \partial T > 0$ ; если при понижении  $\partial G^E / \partial t < 0$ . Первое неравенство отвечает LCST, а второе — UCST. Известно, что

$$\frac{\partial G^E}{\partial T} = -S^E, \quad \text{а} \quad \frac{\partial \frac{G^E}{T}}{\partial T} = -\frac{H^E}{T^2}. \quad (2)$$

Следовательно, в системах с LCST, следует ожидать отрицательных избытков энтропии и энталпии смешения, в системах с UCST — положительных.

Действительно, для растворов полизобутилена в алканах теплота смешения отрицательна [18] и ее абсолютное значение возрастает с повышением температуры [19]. При комнатной температуре избыточная энтропия смешения положительна, но ее значение с ростом температуры уменьшается более резко, чем величина  $H^E$ . Это приводит к тому, что при достаточно высоких температурах имеет место неравенство  $|\Delta S^M| > |\Delta H^M|$ , следовательно,  $\Delta G^M > 0$ . Это отвечает расслоению системы LCST.

Для системы полистирол — циклогексан в области температур от  $20$  до  $120^\circ$  [20] и для системы поливинилацетат — метиловый спирт [21] наблюдаются положительные энталпии смешения ( $H^E$ ), являющиеся признаком UCST.

Растворение полистирола в этилбензоле и других ароматических жидкостях [22] и поливинилацетата в ацетоне [23] сопровождается отрицательными избытками энталпии и энтропии смешения, т. е. термодинамика предсказывает существование в этих системах нижней критической температуры смешения. Об этом же свидетельствуют результаты изменения светорассеяния с температурой. Однако до настоящего времени LCST в этих системах не обнаружено.

Все полученные результаты по светорассеянию умеренно концентрированных растворов в сочетании с результатами измерения их вязкости (4, 24) и электронно-микроскопическими наблюдениями [25] представляют ценную информацию о структурообразовании в растворах полимеров. Возрастание светорассеяния, происходящее при изменении температуры или концентрации, всегда обязано увеличению размеров флюктуации концентрации, которые при определенных условиях могут из «гомогенных» флюктуаций, превратиться в «гетерогенные» [26], т. е. стать зародышами новой фазы. Этот процесс совершенно очевиден при темпе-

ратурных изменениях: при охлаждении раствора и приближении его к UCST в результате взаимодействия макромолекул образуются более крупные агрегаты, ассоциаты, надмолекулярные образования. Тот же процесс происходит и при нагревании вблизи LCST. Так, например, в растворах нитрата целлюлозы ассоциация наблюдается при нагревании, а при охлаждении ассоциаты распадаются [27].

По-видимому, аналогичные процессы протекают в изотермических условиях при изменении концентрации. В очень разбавленных растворах по мере увеличения концентрации одновременно происходят процессы разворачивания клубков и их беспорядочная агрегация, что сопровождается интенсивным возрастанием светорассеяния тем больше, чем хуже термодинамическое средство полимера и растворителя. При дальнейшем увеличении концентрации избыточное светорассеяние уменьшается, что может объясняться только уменьшением флуктуаций концентрации или увеличением упорядоченности в системе. Нами было высказано в связи с этим предположение, что флуктуационные сетки в растворах полимеров [28, 24] образованы не из отдельных макромолекул, а из агрегатов, возникающих при меньших концентрациях. По мере увеличения концентрации эти сетки упорядочиваются, что приводит к уменьшению светорассеяния [4]. Упорядочением объяснено уменьшение светорассеяния с концентрацией и в работе [29]. Представления об упорядоченности флуктуационных сеток подтверждаются данными по концентрационному изменению вязкости, резкое возрастание которой с концентрацией сопровождается всегда уменьшением избыточного светорассеяния [4, 30]. Можно предположить, что упорядочение в растворах происходит и при дальнейшем увеличении концентрации, в результате чего полимеры, формующиеся из растворов, обладают упорядоченной структурой, степень которой зависит от структуры раствора. При соприкосновении полимера с растворителем, сорбции последнего, набухании и растворении все стадии структурообразования проходят в обратном порядке: сначала происходит межструктурное набухание, затем внутриструктурное, сопровождающееся распадом и разупорядочением надмолекулярных структур, образованием более или менее упорядоченных флуктуационных пространственных сеток, их распадом на отдельные агрегаты, которые при предельном разбавлении разрушаются до молекул, сворачивающихся в клубки. Все эти стадии наблюдаются при температурах выше UCST и ниже LCST, когда различие в качестве растворителей нивелируется и при бесконечном разбавлении в растворах, как в «хороших», так и в «плохих» растворителях все структуры распадаются до отдельных молекул. Доказательством этого являются одинаковые значения молекулярных весов полистирола, определенных для его растворов в бензоле, циклогексане и декалине при  $T > 34^\circ$ , и поливинилацетата, определенные для растворов во всех растворителях (таблица).

## Выводы

1. Изложены результаты исследования концентрационной и температурной зависимостей избыточного релеевского светорассеяния растворов полизобутилена в изооктане и циклогексане, поливинилацетата в этилацетате, метилэтилкетоне, ацетоне, хлорбензоле и метиловом спирте, а также изучены диаграммы состояния систем поливинилацетат — этилацетат, поливинилацетат — метанол и полистирол — циклогексан.
2. Впервые получены кривые взаимного смешения для систем поливинилацетат — этилацетат и полистирол — циклогексан в области высоких температур. Нижняя критическая температура смешения (LCST) для первой системы равна  $204^\circ$ , для второй —  $206,5^\circ$ .
3. Для систем, имеющих верхнюю критическую температуру, смешения, с повышением температуры избыточное светорассеяние уменьшается, для систем, имеющих LCST — возрастает. Для системы полистирол —

циклогексан, имеющей как LCST, так и UCST, светорассеяние уменьшается в области температур от 25 до 80° и увеличивается выше 80°.

4. Показано, что отличия в величинах избыточного светорассеяния растворов в различных растворителях, а также изменения интенсивности светорассеяния с температурой обусловлены не различиями инкрементов показателей преломления и их температурными изменениями, а только различием и температурными коэффициентами термодинамического средства (вторых вариальных коэффициентов).

5. Дано термодинамическое рассмотрение исследованных систем. Показано, что LCST термодинамически необходимо для систем с отрицательными избытками энталпии и энтропии смешения, а UCST — для систем с положительными избытками этих величин. Сделана попытка использования данных по светорассеянию для объяснения структурообразования в растворах полимеров.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
14 IX 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
2. Д. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А9, 1814, 1967.
3. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., 6, 1901, 1964.
4. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, прецпринт 125; J. Polymer Sci., C16, 1145, 1967.
5. A. R. Schultz, R. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952.
6. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 181, 1965.
7. C. H. Baker, C. S. Clemson, G. Allen, Polymer, 7, 525, 1966.
8. C. H. Baker, W. B. Brown, G. Gee, J. S. Rowlinson, D. Stuble, R. E. Yeadon, Polymer, 3, 215, 1962.
9. J. B. Kinsinger, L. E. Ballard, J. Polymer Sci., B2, 879, 1964.
10. J. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 53, 921, 1957.
11. P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 18, 1423, 1950.
12. H. Benoit, Pure and Appl. Chem., 12, 545, 1966.
13. Г. П. Рощина, Сб. Термодинамика и строение растворов, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 233.
14. J. H. O'Mara, D. Mojntuge, J. Phys. Chem., 63, 1435, 1959.
15. G. V. Schulz, H. Bauman, Makromolek. Chem., 60, 120, 1963.
16. P. Outer, C. J. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
17. J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth's, London, 1959.
18. G. Delmas, D. Patterson, T. Somcynsky, J. Polymer Sci., 57, 79, 1962.
19. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Л. В. Демидова, Высокомолек. соед., Б10, № 8, 1968.
20. H. Hellfritz, Macromolek. Chem., 7, 191, 1951.
21. H. Doust, M. Rincret, Canad. J. Chem., 32, 492, 1954.
22. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953; А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Высокомолек. соед., 5, 87, 1963.
23. А. А. Тагер, М. Иовлева, Ж. физ. химии, 32, 1774, 1958.
24. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962; Ю. Н. Панов, К. К. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
25. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.
26. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
27. S. Newman, W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 60, 643, 1956.
28. O. S. Lodge, Kolloid-Z., 46, 171, 1960.
29. H. Boedeker, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 1968, 1954.
30. С. П. Папков, С. Г. Ефимова, Н. В. Михайлов, Л. Ф. Быркова, Высокомолек. соед., 8, 69, 1966.

**PHASE EQUILIBRIUM AND LIGHTSCATTERING IN POLYMER  
SOLUTIONS**

*A. A. Tager, A. A. Anikeeva, V. M. Andreeva, T. Ya. Gumarova,  
L. A. Chernoskutova*

**Summary**

Concentration and temperature dependences of excess lightscattering of polyisobutene solutions in isoctane and cyclohexane, polyvinylacetate in ethylacetate, methyl-ethylketone, acetone, chlorobenzene and methanol, have been studied. Phase diagramms for systems polyvinylacetate — ethylacetate, polyvinylacetate — methanol and polystyrene — cyclohexane have been investigated. For systems with upper crytical solubility temperature (UCST), excess lightscattering is decreased with temperature, for systems with lower crytical solubility temperature (LCST) is increased. For polystyrene — cyclohexane system with the both temperatures lightseattering decreases in region 25—80°C and increases above 80°C. The found differences in values and variations of lightscattering are related not to variation of refractive indices increments but to difference and temperature coefficients of thermodynamic affinity (second virial coefficients). By thermodynamic treatment it has been shown that LCST are inherent for systems with negative excess of ethalpy and enthropy of mixing and UCST for systems with positive ones. Lightscattering date are attempted to be used for explanation of structure rising in polymer solutions.

---