

УДК 541.64:536.7

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ  
ПАРАМЕТР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ В СИСТЕМЕ  
РАСТВОРИТЕЛЬ — ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР**

*Крохина Л. С., Кулезнев В. Н.*

Изучено влияние молекулярной массы полимера, типа применяемого растворителя и природы контактирующих полимеров на термодинамический параметр взаимодействия полимеров  $\alpha_{23}$  в тройных системах: растворитель (1) — полимер (2) — полимер (3). Оценку  $\alpha_{23}$  проводили по Скотту, определяя  $\alpha_{23c}$  в критической точке, и по Аллену — в расслоившихся системах. Как в критической точке, так и при более высоких концентрациях термодинамический параметр взаимодействия в смеси ПС — ПММА уменьшался с ростом молекулярной массы смешиваемых полимеров и улучшением качества растворителя. На основании полученных результатов предложен новый метод, позволяющий оценить влияние природы полимеров на их совместимость в растворе. Полученный этим методом ряд, в котором пары полимеров расположены по мере уменьшения их растворимости, не совпал с оценкой совместимости по Гильдебранду, когда взаимодействие полимеров рассчитывалось из параметров растворимости. Экспериментально определенный параметр  $\alpha_{23c}$  содержит большой энтропийный вклад.

В термодинамических теориях растворов смесей полимеров, базирующихся на теории Флори — Хаггинаса, принято связывать ограничение взаимной растворимости полимеров со степенью полимеризации каждого полимера  $x_2$  и  $x_3$ , их взаимодействием с растворителем  $\chi_{12}$  и  $\chi_{13}$  и друг с другом  $\chi_{23}$ . Так, в теории Скотта — Томпа [1, 2] рассмотрено влияние  $x$  и  $\chi_{23}$  на растворимость системы только в одном растворителе, который одинаково взаимодействует с каждым из полимеров. Самые общие случаи влияния растворителя на положение спинодали [3] и бинодали [4] подробно разобраны в проведенных недавно термодинамических расчетах Земана и Паттерсона [3], а также Су и Прозница [4].

Что касается экспериментальной проверки теории, то хорошо известны работы по изучению влияния молекулярной массы полимеров на их совместимость в растворе. Работы обобщены в обзоре [5]. Вопрос о влиянии растворителя подробно рассмотрен Тагер и Шолохович [6]. Систематического исследования параметра взаимодействия полимеров не проводилось, а отдельные работы по  $\chi_{23}$  были посвящены в основном определению его различными методами и сопоставлению полученных величин [7—10].

Данная работа посвящена исследованию параметра взаимодействия полимеров  $\chi_{23}$  в тройных системах, отличающихся длиной смешиваемых макромолекул, типом применяемого растворителя и природой контактирующих полимеров.

Влияние молекулярной массы и растворителя было изучено на системе ПС(2) — ПММА(3) — растворитель (1). Молекулярные массы полимеров меняли в пределах  $4 \cdot 10^4$ — $4 \cdot 10^6$  (таблица). В качестве растворителей применяли бензол, метилэтилкетон и этилацетат. Каждый из растворителей практически одинаково взаимодействовал как с ПС, так и с ПММА: у бензола  $\chi_{12}=0,446$  и  $\chi_{13}=0,437$ ; метилэтилкетона — 0,469 и 0,470; этилацетата 0,486 и 0,475 [11]. Между собой выбранные растворители

различались по термодинамическому сродству к полимерам. Качество их по отношению к обоим полимерам, оцениваемое по усредненной величине  $\chi_{12}$ , ухудшалось в ряду: бензол ( $\chi_{12} \approx 0,44$ ) — метилэтилкетон (0,47) — этилацетат (0,48) по мере приближения  $\chi_{12}$  к 0,5.

Для каждой пары полимеров в различных растворителях были определены диаграммы состояния, построенные по точкам помутнения, найденным при измерении оптической плотности раствора смеси при его разбавлении.

На рис. 1 представлены бинодали, относящиеся лишь к двум смесям, различающимся молекулярными массами полимеров, в трех растворителях. Для всех исследованных систем в таблице приведены величины критических концентраций  $c_c$ , найденных из бинодалей как наименьшая концентрация, при которой система расслаивается.

**Взаимодействие полимеров в точке  $c_c$  (по Скотту) и в расслоившихся растворах (по Аллену) в системе ПС (2)+ПММА (3) – растворитель (1)**

Смесь, №	Полимеры	$M \cdot 10^{-4}$	Растворитель	По Скотту		По Аллену	
				$c_c, g/dL$	$\alpha_{23c}, \text{л}^{-1}$	$c, g/dL$	$\alpha_{23}, \text{л}^{-1}$
1	ПС	32	Бензол	4,4	0,066	—	—
	ПММА	400	Этилацетат	2,1	0,142	—	—
2	ПС	32	Бензол	4,9	0,068	—	—
	ПММА	260	Метилэтилкетон	3,0	0,110	—	—
			Этилацетат	2,5	0,142	—	—
3	ПС	32	Бензол	11,6	0,155	14–16	0,09
	ПММА	9,8	Метилэтилкетон	6,8	0,284	—	—
			Этилацетат	5,2	0,302	7–10	0,12
4	ПС	6,5	Бензол	—	—	—	0,14
	ПММА	9,8	Этилацетат	—	—	—	0,22
5	ПС	4,0	Бензол	18,0	0,24	20–22	0,28
	ПММА	9,8	Метилэтилкетон	11,4	0,34	—	—
			Этилацетат	9,8	0,40	12–15	0,34

Широкий диапазон изменения критической концентрации указывает на значительное варьирование критического параметра взаимодействия  $\chi_{23c}$  в системе ПС – ПММА – растворитель.

Оценку термодинамического параметра взаимодействия полимеров  $\alpha_{23} = \chi_{23}/V_1$  ( $V_1$  – мольный объем растворителя) проводили двумя методами: по Скотту [1] из условий критического состояния системы и по Аллену [8] из состава сосуществующих фаз расслоившейся системы.

Метод Скотта [1] позволяет определить критическое взаимодействие полимеров в точке  $c_c$  при условии, если растворитель в системе практически одинаково взаимодействует с каждым из полимеров, т. е.

$[\chi_{12} - \chi_{13}] \ll \frac{1}{V_1}$ , и полимеры различаются по мольным объемам в пределах

$V_2^{0,5} < V_3 < V_2^2$ . При этом взаимодействие в системе описывается уравнением

$$\alpha_{23c} = 0,5(V_2^{-0,5} + V_3^{-0,5})^2(1 - \varphi_{1c})^{-1}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{1c}$  – объемная доля растворителя в точке  $c_c$ .

Молекулярные массы исследованных пар ПС и ПММА (таблица) и выбранные растворители практически удовлетворяли условию Скотта, что позволило рассчитать  $\alpha_{23c}$  по уравнению (1). Точность определения  $\alpha_{23c}$  составляла 5 %.

Метод Аллена [8] дает возможность определить взаимодействие полимеров в расслоившихся растворах из состава существующих фаз

$$\alpha_{23} = \frac{\left(\frac{1}{V_2}\right) \ln\left(\frac{\varphi_2}{\varphi'_2}\right) + \left(\frac{1}{V_3}\right) \ln\left(\frac{\varphi'_3}{\varphi_3}\right) + (\alpha_{13} - \alpha_{12})(\varphi'_1 - \varphi_1)}{(\varphi'_3 - \varphi_3) + (\varphi_2 - \varphi'_2)}, \quad (2)$$

где штрих относится к нижней фазе,  $\varphi_2$ ,  $\varphi_3$ ,  $\varphi'_2$  и  $\varphi'_3$  — объемные доли полимеров 2 и 3 в верхнем и нижнем слоях соответственно.

Состав фаз определяли в расслоившихся растворах, выдержаных для установления равновесия в них не менее 1 месяца [12]. В тщательно отобранных пробах верхнего и нижнего слоев определяли количество ПС методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения  $260 \text{ см}^{-1}$ , а ПММА — по разности между общим содержанием полимеров в смеси и количеством

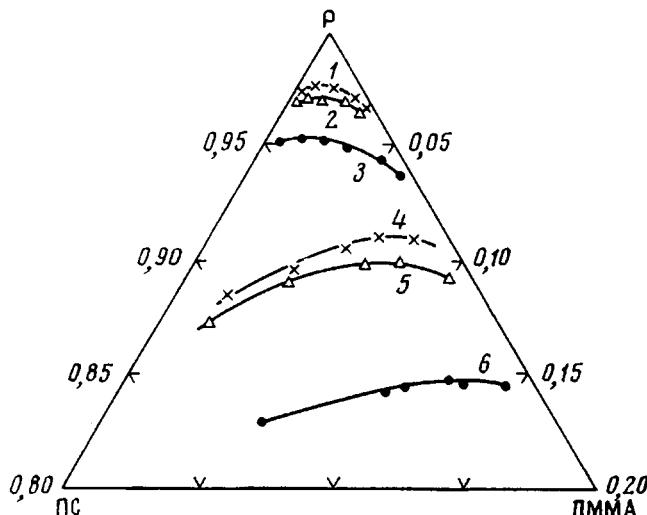


Рис. 1. Диаграммы фазовых состояний системы ПС — ПММА — растворитель (Р)

Молекулярные массы ПС —  $3,2 \cdot 10^6$ , ПММА —  $9,8 \cdot 10^4$  (1—3); ПС —  $4,0 \cdot 10^4$ , ПММА —  $9,8 \cdot 10^4$  (4—6). Растворители: 1, 4 — этил-ацетат; 2, 5 — метилэтилкетон, 3, 6 — бензол

ПС. Для каждой смеси находили  $\alpha_{23}$  для нескольких концентраций, наименьшая из которых превышала  $c_c$  на 2 г/дл, а остальные 3—4 концентрации чередовались через 1 г/дл. Выбор концентраций базировался на работе Берека с сотр. [10], в которой было показано, что при такой удаленности от  $c_c$  значения  $\alpha_{23}$  не зависят от концентрации. В области исследованных нами концентраций разброс  $\alpha_{23}$  не превышал ошибки эксперимента, поэтому в таблице приведено одно усредненное значение.

Таким образом, выбранные нами объекты и методы исследования позволили провести широкое изучение термодинамического параметра взаимодействия ПС и ПММА, проследив влияние размера смешиаемых макромолекул и качества применяемого растворителя на взаимодействие полимера в критической точке по методу Скотта и в расслоившихся системах по методу Аллена. Взаимодействие полимеров в области однофазных растворов не исследовалось.

Как видно из таблицы, термодинамический параметр взаимодействия ПС и ПММА не является постоянной величиной. Как в точке  $c_c$ , так и при более высоких концентрациях параметр  $\alpha_{23}$  определяется размером смешиаемых макромолекул и типом применяемого растворителя.

Характер зависимости  $\alpha_{23}$  от среднеарифметической молекулярной массы ( $\bar{M}^+$ ) полимеров в смеси, представленной на рис. 2, показывает, что

при смещении высокомолекулярных полимеров  $\alpha_{23c}$  меняется в пределах ошибки эксперимента, тогда как в смесях полимеров с более короткими цепями наблюдается резкое возрастание его с уменьшением длины цепей. Уменьшение  $\alpha_{23c}$  с ростом  $\bar{M}^+$  также наблюдал Берек [10] на смеси ПС – ПП в толуоле. Можно предположить, что при уменьшении размера макромолекул и увеличении их количества в единице объема возрастает энтропийный вклад в  $\alpha_{23c}$ .

Следует отметить, что исследование в выбранных растворителях, характеризующихся равенством  $\chi_{12} = \chi_{13}$ , имеет особое значение, поскольку термодинамические расчеты Скотта [1], Земана и Паттерсона [3], Су и Прозница [4], проведенные для подобных растворителей, давали одну бинодаль или спинодаль для постоянных значений  $x_2$ ,  $x_3$  и  $\chi_{23}$ , положение

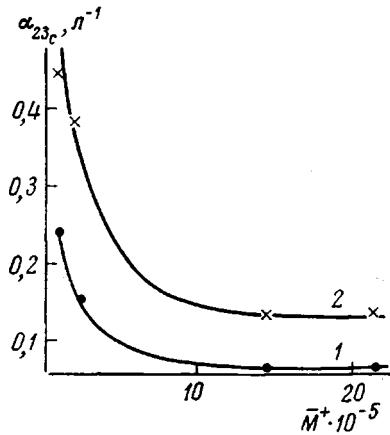


Рис. 2

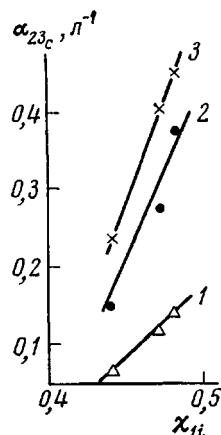


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость термодинамического параметра взаимодействия  $\alpha_{23c}$  ПС и ПММА в бензоле (1) и этилацетате (2) от среднеарифметической молекулярной массы  $\bar{M}^+$  смешиваемых полимеров в точке  $c_c$

Рис. 3. Взаимодействие ПС и ПММА в растворе в зависимости от качества растворителя  $\chi_{11}$

Молекулярные массы ПС и ПММА: 1 —  $3,2 \cdot 10^6$  и  $2,6 \cdot 10^6$ ; 2 —  $3,2 \cdot 10^6$  и  $9,8 \cdot 10^4$ , 3 —  $4,0 \cdot 10^4$  и  $9,8 \cdot 10^4$

которых не зависело от абсолютных значений  $\chi_{11}$ , т. е. от качества применяемого растворителя. Расчеты проводились в предположении, что  $\chi_{23}$  не зависит от природы растворителей. В связи с этим для смеси ПС и ПММА в бензоле, метилэтилкетоне и этилацетате мы должны были получить одну бинодаль, но, как видно из рис. 1 и таблицы, трем растворителям соответствовали три различные бинодали. Влияние растворителя особенно ярко выражено на смесях полимеров с короткими цепями.

Для всех исследованных пар полимеров прослеживается общая закономерность: критическая концентрация  $c_c$  уменьшается с ухудшением качества применяемого растворителя. При этом в системе возрастает взаимодействие полимеров, о чем свидетельствует большая величина  $\alpha_{23c}$  при меньших  $c_c$ . Зависимость  $\alpha_{23c}$  от свойства растворителя к полимерам, характеризуемым термодинамическим параметром взаимодействия полимера с растворителем  $\chi_{12} = \chi_{13} = \chi_{11}$ , представлена на рис. 3.

Усиление взаимодействия типа 2–3 с ухудшением качества растворителя не противоречит общим представлениям о растворах индивидуальных полимеров, в которых в плохих растворителях становятся предпочтительными контакты полимер – полимер. Следовательно, и в тройных системах при переходе от хорошего растворителя к плохому усиливается взаимодействие не только однородных макромолекул типа 2–2 и 3–3, но и раз-

породных типа 2–3. Полученные результаты подтверждаются данными недавно опубликованной нами работы [13], где прямыми измерениями было показано усиление взаимодействия хлорированного найрита с метилвинилпиридиновым каучуком при замене хорошего растворителя на плохой.

Сопоставление полученных результатов с теорией сделать невозможно, поскольку теоретические работы проводились для  $\chi_{23}=\text{const}$ , тогда как в реальных системах с изменением качества растворителя меняется взаимодействие полимеров в растворе, чего не учитывает теория.

Суммарное влияние обоих факторов – молекулярной массы и растворителя – проявляется в потере смесью ПС и ПММА растворимости в точке  $c_c$ , поэтому целесообразно представить полученные результаты в виде

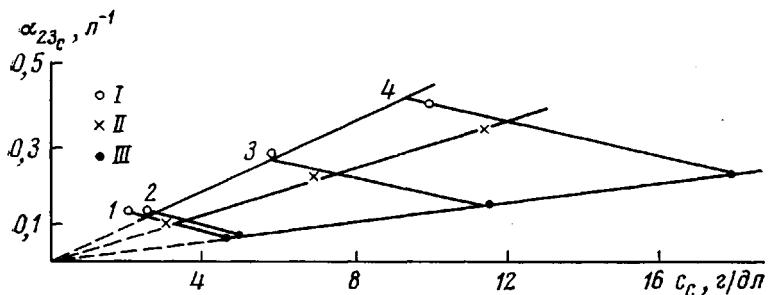


Рис. 4. Взаимодействие ПС и ПММА различных молекулярных масс в точках  $c_c$  в различных по качеству растворителях

Молекулярные массы ПС и ПММА в системах: 1 –  $3,2 \cdot 10^5$  и  $4,0 \cdot 10^6$ ; 2 –  $3,2 \cdot 10^5$  и  $2,6 \cdot 10^4$ ; 3 –  $3,2 \cdot 10^5$  и  $9,8 \cdot 10^4$ ; 4 –  $4,0 \cdot 10^6$  и  $9,8 \cdot 10^4$ . Растворители: этилацетат (I)  $\chi_{12}=0,48$ , метилэтилкетон (II)  $\chi_{12}=0,47$ , бензол (III)  $\chi_{12}=0,44$

графической зависимости  $\alpha_{23c} - c_c$  (рис. 4). Видно, что расслоение в системе ПС – ПММА – растворитель при одной и той же  $c_c$  может быть вызвано целым рядом значений  $\alpha_{23c}$ . С другой стороны, одна и та же смесь полимеров ( $M=\text{const}$ ) в плохом растворителе расслаивается при более низких концентрациях, чем в хорошем, и это сопровождается более интенсивным взаимодействием полимеров. В одном и том же растворителе при увеличении размера смешиываемых макромолекул расслоение в системе наступает при более низких концентрациях и для достижения его достаточно значительно меньшие взаимодействия полимер – полимер. По-видимому, смеси полимеров бесконечно большого размера будут расслаиваться в области чрезвычайно разбавленных растворов, что будет вызываться совершенно ничтожными по величине взаимодействиями, отраженными малой величиной  $\alpha_{23c}$ .

Экстраполяция прямой на 100%-ную концентрацию показывает, что различным по качеству растворителям должны соответствовать разные значения критических молекулярных масс полимеров, при которых полимеры будут взаимно растворимы в отсутствие растворителя. Это является косвенным указанием на то, что следует ожидать различия в свойствах пленок, полученных из разных по качеству растворителей.

Целый интервал значений  $\alpha_{23c}$  для смеси двух полимеров противоречит теории Флори – Хаггинаса, рассматривающей термодинамический параметр взаимодействия только как энергетическую составляющую взаимодействия полимеров. Эксперимент показывает, что параметр взаимодействия скорее нужно представлять, согласно Томпа [14], как сумму энタルпийного  $\chi_h$  и энтропийного  $\chi_s$  вкладов. Под влиянием молекулярной массы и типа применяемого растворителя значительно меняется  $\chi_s$ . По-видимому, изменением  $\chi_s$  вследствие возникновения двухфазной структуры нужно объяснить и то, что  $\alpha_{23}$  в расслоившихся растворах меньше  $\alpha_{23c}$ .

Чрезвычайно важный результат представляет собой установленная в

координатах  $\alpha_{23c} - c_c$  линейная зависимость, на которую укладываются все значения  $\alpha_{23c}$  для смесей различных молекулярных масс в одном растворителе. Наклон прямой, экстраполирующейся в начало координат, определяется природой контактирующих полимеров и применяемым растворителем. Найденная зависимость позволяет предложить новый метод сравнительной оценки влияния природы полимеров на их совместимость в растворе. В связи с этим для различных пар полимеров разной природы следует провести определение  $\alpha_{23c}$  в одинаковых по качеству растворителях, тогда влияние растворителя будет не столь велико, а различный наклон прямых будет связан с природой контактирующих полимеров. Для

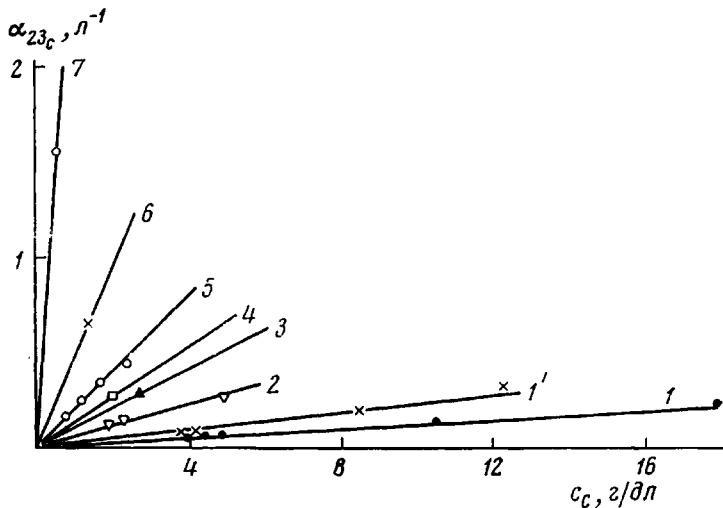


Рис. 5. Зависимость критического взаимодействия  $\alpha_{23c}$  от критической концентрации  $c_c$  для различных комбинаций полимеров:

1, 1' — ПС и ПММА в бензоле и этилацетате, 2 — ПС и полизопрен (СКИ) в бензоле, 3 — силоксановый каучук (СКТ) и СКИ в толуоле, 4 — СКТ и ПС в толуоле, 5 — ПС и ПИБ в толуоле, 6 — тройной этилен-пропиленовый каучук (СКЭПТ) и бутадиен-стирольный каучук (СКС-30) в хлороформе, 7 — СКЭПТ и бутадиен-нитрильный каучук (СКН-40) в хлороформе. Зависимости 1, 1', 2 и 5 получены на нескольких фракциях

построения прямой достаточна одна точка, полученная для любых молекулярных масс.

Метод был применен для оценки влияния природы полимеров на их взаимодействие в растворах хороших растворителей по отношению к семи парам полимеров, представленных на рис. 5. (Использовали технические полимеры, молекулярные массы их определяли вискозиметрическим методом.)

Естественно, что для всех пар полимеров не удалось подобрать растворители, одинаково взаимодействующие с каждым из полимеров, но их принято считать хорошими [11]. Для сравнения влияния природы растворителя и полимеров на совместимость на рис. 5 представлены зависимости 1 и 1', полученные для смеси ПС и ПММА в бензоле и этилацетате, в хорошем и плохом растворителях, соответственно. Сопоставляя положение зависимостей 1 и 1' с остальными, видим, что влияние даже сильно различающихся по качеству растворителей не столь значительно, как влияние самой природы полимеров. Наклон прямых определяется в основном природой полимеров, и рост наклона связан с ухудшением растворимости их в растворе. По мере уменьшения совместимости пары полимеров располагаются в ряд: ПС — ПММА, ПС — СКИ, СКТ — СКИ, СКТ — ПС, ПС — ПИБ, СКЭПТ — СКС-30, СКЭПТ — СКН-40.

Совместимость полимеров может быть также оценена в соответствии с теорией Гильдебранда из параметров растворимости  $\alpha_{23k} = (\delta_2 - \delta_3)^2 / RT$ .

По теории близкие значения  $\delta_2$  и  $\delta_3$  свидетельствуют о большом сродстве полимеров, поэтому увеличение  $\alpha_{23k}$  связывается с ухудшением совместимости. Для исследованных ранее пар полимеров по значениям  $\delta$ , взятым из [11], были рассчитаны величины  $\alpha_{23k}$ . По мере уменьшения сродства между ними, т. е. с увеличением  $\alpha_{23k}$ , пары полимеров располагаются в ряд: ПС – ПММА, СКЭПТ – СКС-30, СКИ – СКТ, СКТ – ПС, ПС – СКИ, ПС – ПИБ, СКЭПТ – СКН-40.

Несоответствие обоих рядов объясняется тем, что способ Гильдебранда (второй ряд) отражает лишь энергетическое взаимодействие, тогда как первый ряд, построенный на основе экспериментальных величин растворимости полимеров, отражает не только энергетический, но и энтропийный вклад, так как потеря растворимости системы в точке  $c$  несомненно обусловлена суммарным вкладом обоих типов взаимодействий.

Предложенный в работе метод оценки сродства полимеров является одним из наиболее объективных среди существующих в настоящее время методов оценки взаимодействия полимеров в растворе. Естественно, что это взаимодействие зависит от природы растворителя, и параметр взаимодействия не может, видимо, быть равен таковому для взаимодействия полимеров в отсутствие растворителя (в расплаве). Однако необходимость в наличии такой оценки взаимодействия полимеров очевидна в связи с широким применением полимерных композитных материалов и многочисленными, иногда мало обоснованными попытками применить для такой оценки разность плотностей энергии когезии, которая не учитывает значительного изменения энтропии при смешении [15].

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
2. H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 45, 1142, 1949.
3. L. Zeman, D. Patterson, Macromolecules, 5, 513, 1972.
4. C. C. Hsu, J. M. Prauznitz, Macromolecules, 7, 320, 1974.
5. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Успехи химии, 42, 1278, 1973.
6. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Высокомолек. соед., A18, 1175, 1976.
7. W. H. Stockmayer, H. E. Stenly, J. Amer. Chem. Soc., 126, 206, 1950.
8. G. Allen, G. Gee, J. P. Nicolson, Polymer, 1, 56, 1960.
9. Th. R. Paxton, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1499, 1963.
10. D. Berek, D. Lath, V. Dudovic, J. Polymer Sci., C16, 669, 1967.
11. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
12. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 853, 1969.
13. Л. С. Крохина, В. Н. Кулезнев, Л. Р. Люсова, В. А. Глаголев, Высокомолек. соед., A18, 663, 1976.
14. H. Tompa, Polymer solutions, Butterworths, London, 1956, p. 102.
15. В. Н. Кулезнев, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.

EFFECT OF DIFFERENT FACTORS ON THE THERMODYNAMIC  
PARAMETER OF THE INTERACTION OF POLYMERS IN THE SYSTEM:  
SOLVENT—POLYMER—POLYMER

*Krokhina L. S., Kuleznev V. N.*

**S u m m a r y**

The effect of the molecular mass of macromolecules, the type of solvent used and the nature of polymers being in contact on the thermodynamic parameter of the interaction of polymers  $\alpha_{23}$  has been studied in the ternary systems: solvent (1) — polymer (2) — polymer (3). The parameter  $\alpha_{23}$  was estimated according to Scott determining it in the critical point and according to Allen — in the separated into layers systems. Both in the critical point and also at higher concentrations the thermodynamic parameter of interaction in the mixture: polystyrene — polymethyl methacrylate decreased with the improvement in solvent quality. A new method has been suggested on the basis of the results obtained allowing to estimate the effect of polymers on their compatibility in a solution. A series obtained using this method where polymer pairs are arranged in order of decreasing in their solubility, did not coincide with the parameters of compatibility estimated following Hildebrandt when the interaction of polymers had been calculated using the parameter of solubility. The parameter  $\alpha_{23}$  determined experimentally includes the large entropy contribution.