

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541.64:536.7:532.77

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Тагер А. А., Вшивков С. А., Приданникова Н. А.

Методами точек помутнения, светорассеяния и вязкости изучено фазовое равновесие и структура растворов полиэтиленоксида в толуоле и этиленбензоле. Показано, что в любой области составов и температур системы полиэтиленоксид — толуол и полиэтиленоксид — этилбензол не устойчивы к фазовому разделению и что полное растворение полиэтиленоксида в этих растворителях невозможно. Методом светорассеяния обнаружено существование в растворах полимолекулярных частиц полиэтиленоксида, к наличию которых вязкость нечувствительна. Рассмотрен общий вид диаграмм состояния растворов кристаллических полимеров и отвечающая им концентрационная зависимость свободной энергии смешения.

Фазовое равновесие растворов кристаллизующихся полимеров было изучено многими исследователями; приведены диаграммы состояния таких систем. Меньше изучена структура растворов, предшествующая фазовому разделению, и практически отсутствуют работы, в которых были бы сопоставлены фазовые диаграммы со структурой растворов и морфологией выделяющейся из растворов кристаллической фазы. Нами была сделана попытка такого сопоставления для растворов кристаллического ПП [1]. При этом было показано, что пограничные кривые, полученные методом точек помутнения при заданных скоростях охлаждения, не являются равновесными кривыми ликвидуса. Последняя была получена расчетным путем при экстраполяции экспериментальных результатов к бесконечно медленной скорости охлаждения.

Представляло интерес повторить такие исследования для растворов других кристаллизующихся полимеров, в частности для растворов полиэтиленоксида (ПЭО) — полимера, характеризующегося высокой способностью к структурообразованию в растворах.

Известно, что водные растворы ПЭО расслаиваются при нагревании по жидкостному механизму и обладают нижней критической температурой растворения. Их диаграммы состояния приведены в ряде работ [2—4]. Растворы ПЭО в органических жидкостях разделяются на две фазы при охлаждении, и из них выделяется кристаллическая фаза. Однако диаграммы состояния таких систем в литературе отсутствуют.

При изучении растворов ПЭО в толуоле и этилбензоле мы обнаружили интересные их особенности, которые вместе со всем предшествующим экспериментальным материалом позволяют высказать некоторые общие соображения о структуре растворов кристаллизующихся полимеров и механизме кристаллического разделения фаз.

Исследовали четыре образца ПЭО с $\bar{M}_w = 1600, 21\,000, 40\,000$ и $1,4 \cdot 10^6$. Молекулярные массы ПЭО определяли методом светорассеяния и вискозиметрически в водных растворах с использованием соотношения $[\eta] = 1,45 \cdot 10^{-4} M^{0.70}$ [5].

Толуол и этилбензол очищали по методике [6]. Растворы ПЭО готовили при 65° в течение 7 суток до образования прозрачных изотропных систем, что проверялось исследованием их в поляризованном свете. Диаграммы состояния изучали по методике [7], охлаждая с различными скоростями растворы ПЭО до их помутнения. Кроме визуального наблюдения за помутнением растворов изучали температурную, угловую и временную зависимости их светорассеяния по методике [1]. Массы рассеивающих частиц и вторые вириальные коэффициенты рассчитывали по методу Зимма.

Одновременно изучали температурную зависимость характеристической вязкости. Измерение вязкости растворов производили с помощью вискозиметра Остwalda. Инкременты показателей преломления определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23. Морфологию выделяющихся из растворов частиц изучали методом поляризационной микроскопии. Рентгеноструктурные исследования образующихся студней проводили с помощью аппарата УРС-55.

Диаграммы состояния растворов ПЭО в толуоле и этилбензole. На рис. 1 приведены кривые точек помутнения, полученные при охлаждении растворов ПЭО ($M_w = 1,4 \cdot 10^6$) с различными скоростями (кривые 1–3). Из разбавленных растворов при этом выделялись отдельные кристаллические образования; более концентрированные растворы при охлаждении застудневали. Рентгеноструктурные исследования образующихся студней свидетельствуют об их кристаллической структуре (рис. 2 см. вклейку).

Из рис. 1 видно, что кривые расположены тем выше, чем меньше скорость охлаждения. Однако ни одна из трех кривых (1–3) не является равновесной, так как область выше них отвечает системам, которые со временем мутнеют. Это четко видно из рис. 3 (кривая 1). Мы попытались на основании кривых рис. 1 рассчитать равновесную кривую ликвидуса так, как это было сделано для ПП [1], считая, что она должна отвечать бесконечно медленной скорости охлаждения ($v \rightarrow 0$). При этом предполагали, что кристаллизация из раствора является процессом, обратным растворению кристаллического полимера, и использовали соотношение [8, 9]

$$\tau = K \Delta T^{-n}, \quad (1)$$

где τ – индукционный период образования зародышей, ΔT – разность между равновесной температурой растворения T_p , которую считали равной T_{kp}^0 при $v \rightarrow 0$ и T_{kp} при заданной скорости охлаждения, K и n – постоянные. Путем преобразования уравнения (1) было получено уравнение

$$T_{kp}^0 = T_{kp} + av^m, \quad (2)$$

где a , m – константы, определенные на основании экспериментальных кривых 1–3.

Таким путем была рассчитана кривая 4 рис. 1, которая, однако, также оказалась неравновесной, так как при длительном выдерживании растворов (15 суток) при 60° их светорассеяние возрастало и из них выделялись единичные кристаллические образования сферолитного типа размером $\sim 10 \text{ мкм}$ (рис. 4). При нагревании до более высоких температур растворы резко мутнели и появлялись крупные частицы, видимые невооруженным глазом. Геометрическим местом температур, при которых наблюдается появление этих частиц, является кривая 5 на рис. 1, внешне напоминающая бинодаль для систем с нижней критической температурой растворения. Однако это только внешнее сходство, так как система не расслаивается на две жидкие фазы. Выделяющиеся при этих температурах крупные частицы, по нашему мнению, представляют собой агрегаты, являющиеся результатом коагуляции более мелких коллоидных частиц, которая достаточно быстро происходит при высоких температурах. Аналогичное поведение наблюдали и для системы ПЭО – этилбензол (рис. 1, кривые 6 и 7).

Температурная зависимость светорассеяния и вязкости разбавленных растворов ПЭО. Можно было предположить, что при разбавлении частицы,

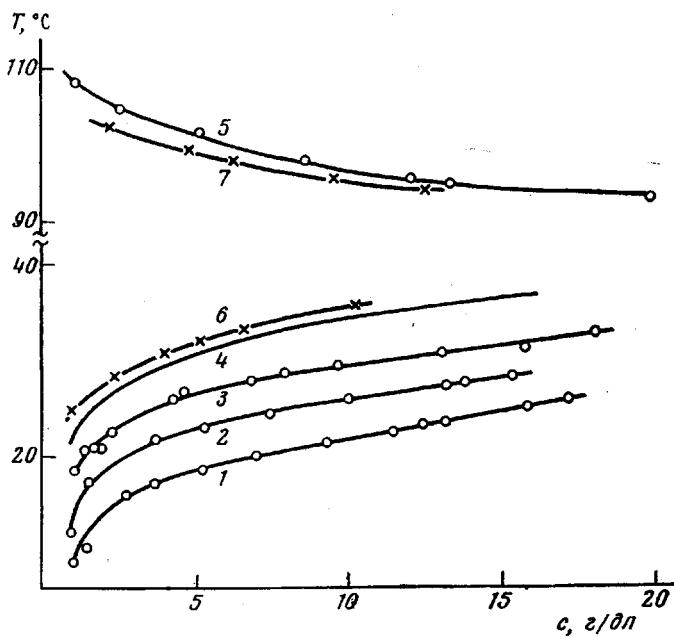


Рис. 1. Кривые точек помутнения систем ПЭО – толуол (1–5) и ПЭО – этилбензол (6, 7); $v=70$ (1), 13,3 (2), 1 град/час (3, 6); $v \rightarrow 0$ (4); скорость нагревания 1 град/час (5, 7)

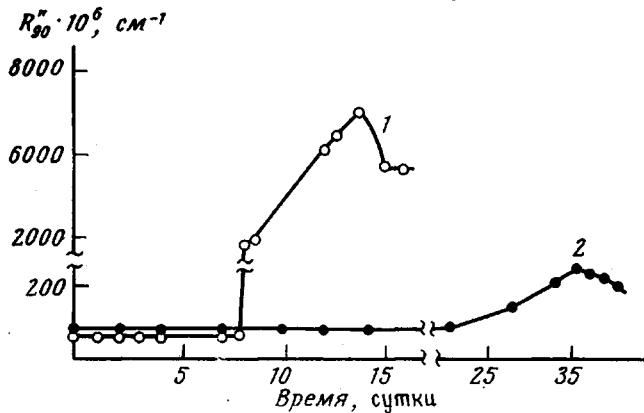


Рис. 3. Временная зависимость светорассеяния раствора ПЭО в толуоле ($c=0,90$ г/дл): 1 – 30, 2 – 60°

имеющиеся в растворах ПЭО, распадутся, и в бесконечно разбавленных растворах будут присутствовать, как обычно, изолированные макромолекулы. В этой связи нами было изучено светорассеяние и вязкость разбавленных толуольных растворов ПЭО при трех температурах и рассчитаны массы частиц, вторые вириальные коэффициенты и характеристические вязкости. Их значения приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	60	45	30
$\bar{M}_w \cdot 10^{-7}$	5,0	4,0	7,0
$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3 \cdot \text{моль/г}^2$	0,01	0,02	0,00
$[\eta], \text{ д.л/г}$	2,7	2,7	2,7

К статье Тагер А. А. и др., к стр. 567

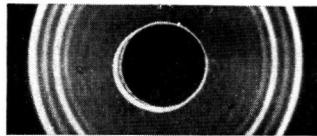


Рис. 2. Типичная рентгенограмма студня ПЭО, полученного из раствора в толуоле ($c=0,90 \text{ г/дл}$)

К статье Кочервинского В. В. и др., к стр. 646

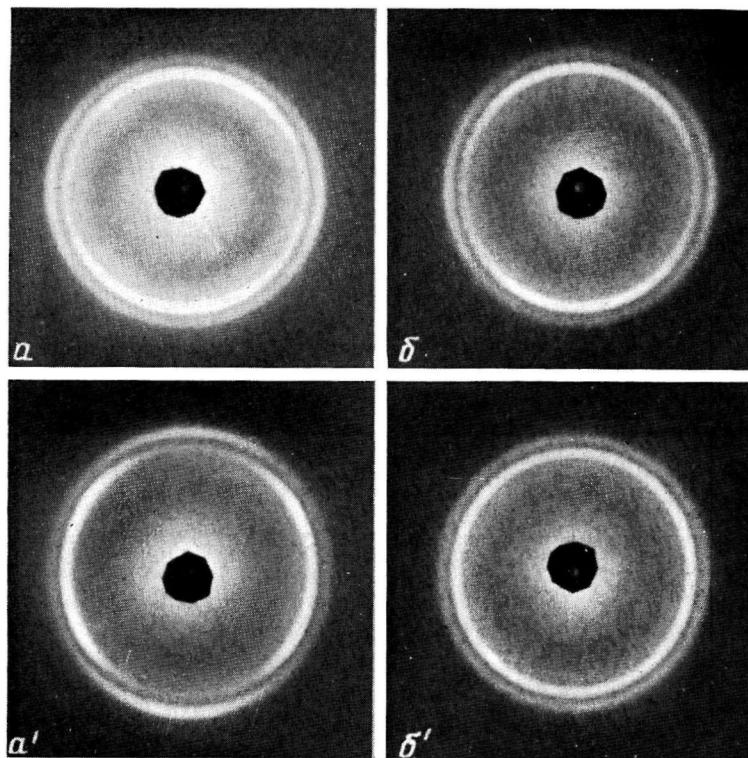


Рис. 1. Фоторентгенограммы саженаполненного ПЭ (a, б) и нестабилизированного сажей (a', б'): a, a' – исходный, б, б' – выдержанный в среде 600 час., 40°

Как видно, значения \bar{M}_w рассеивающих свет частиц на 1–2 порядка больше молекулярной массы этого образца ПЭО, определенной в водных растворах ($\bar{M}_w = 1,4 \cdot 10^6$) [3]. Следовательно, даже в очень разбавленных растворах в толуоле ПЭО сильно ассоциирован. Это является результатом плохого взаимодействия полимера с растворителем, о чем свидетельствуют малые значения вторых вириальных коэффициентов. В области температур от 30 до 60° значения \bar{M}_w несколько уменьшаются, оставаясь больше значений истинной молекулярной массы. Значения $[\eta]$ в этой же области температур не зависят от температуры, что, очевидно, объясняется нечувствительностью $[\eta]$ к надмолекулярной организации. Такое мнение неоднократно высказывалось и другими исследователями [10–13]. Так, Карпентер с сотр. [10] с помощью метода светорассеяния обнаружили в бензольных растворах ПЭО крупные надмолекулярные структуры, к наличию которых приведенная вязкость оказалась нечувствительной. Характеристическая вязкость, отражая поведение макромолекул при их ассоциации, может возвращаться, уменьшаться и оставаться неизменной [13].

Крупные частицы, имеющиеся в растворах ПЭО, практически невидимы. Об этом свидетельствуют очень малые значения инкрементов показателей преломления, приведенные ниже.

\bar{M}_w	1600	21 000	40 000	$1,4 \cdot 10^6$
dn/dc	–0,019	–0,011	–0,011	–0,012

Инкременты незначительно возрастают с увеличением молекулярной массы ПЭО, что типично для растворов полимеров [14], а сами значения dn/dc системы ПЭО – толуол близки к значениям инкремента системы ПЭО – бензол, который при 54° равен –0,012 [10].

Структура растворов кристаллизующихся полимеров. Все приведенные результаты вместе с данными, полученными вами и другими исследователями за последние годы, позволяют сделать некоторые обобщения, касающиеся механизма кристаллического разделения фаз и отличия его от механизма аморфного расслаивания.

Так, при аморфном или жидкостном расслаивании растворов полимеров устойчивые зародыши новых фаз образуются при охлаждении при температурах ниже температуры бинодали, т. е. в метастабильной области. Скорость их образования и роста достаточно велика, и при скорости охлаждения, равной ~1 град/час, достигаются равновесные точки, лежащие на бинодали. Поэтому кривые точек помутнения для строгого бинарной системы являются действительно бинодальными, т. е. кривыми, отделяющими область устойчивых растворов от метастабильной области [15, 16]; последняя невелика [16], и границей абсолютной неустойчивости системы является спинодаль – кривая, имеющая одну общую точку с бинодалью – критическую точку. Выше бинодали лежит область гомогенных истинных, однофазных, термодинамически устойчивых растворов, в которых всегда имеются гомофазные флуктуации и обратимо возникающие и разрушающиеся ассоциаты.

Кристаллическое разделение фаз происходит значительно медленнее, что, по-видимому, связано с изменением конформаций макромолекул и их упорядочением в кристаллической решетке. Поэтому кривые точек помутнения, полученные при скоростях охлаждения ≥ 1 град/час, не являются

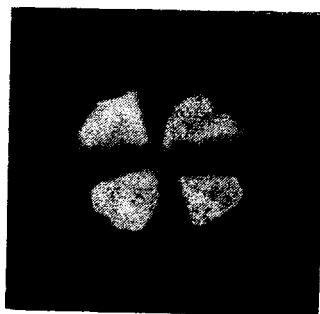


Рис. 4. Типичная микрофотография кристаллических образований ПЭО, выделяющихся из раствора ($c=0,90$ г/д.л.) при изотермическом выдерживании (при 60°) (увеличение в 3100 раз)

равновесными. Равновесную кривую ликвидуса можно получить только при чрезвычайно медленном охлаждении или расчетным путем, приняв скорость охлаждения $v \rightarrow 0$. Ниже кривой ликвидуса находится очень широкая область метастабильного состояния, в которой имеются кристаллические частицы, являющиеся зародышами новой фазы. Предположение о существовании крупных частиц было впервые высказано Бленделом, Келлером и Ковачем [17] в связи с обнаруженной ими зависимостью скорости кристаллизации от температуры предварительного растворения полиэтилена.

Авторы предсказали существование таких частиц в растворах всех кристаллизующихся полимеров. В растворах ПЭО в диметилформамиде они были обнаружены Куниберти и Феррандо с помощью электронной микроскопии [18]. Подсчеты показали, что эти частицы не могут быть единичными макромолекулами, а являются их агрегатами. Согласно полученным нами результатам для ПЭО и ПП [1], частицы, имеющиеся в растворах, обладают массой, в 10–100 раз превышающей истинную молекулярную массу полимера. Они невидимы, поэтому растворы кажутся прозрачными.

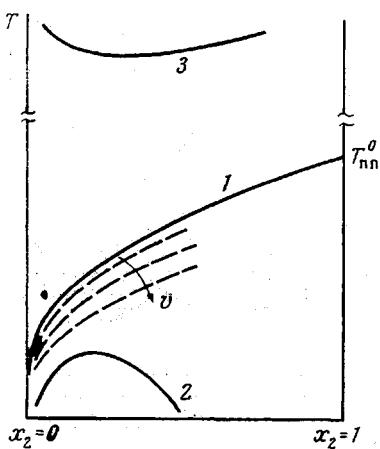
Рис. 5. Полная диаграмма состояния системы кристаллический полимер – растворитель (схематическое изображение): 1 – $v \rightarrow 0$, 2 – $v \rightarrow \infty$, 3 – $v \sim 1$ град/час

В действительности это не гомогенные системы, а «кажущиеся гомогенными» [18], по существу коллоидные метастабильные системы. Эти коллоидные частицы отличаются от обычных ассоциатов, которые присутствуют в гомогенных растворах в пределах одной фазы.

Широта метастабильной области, предшествующей макроразделению фаз, зависит от природы кристаллизующегося полимера и термодинамического средства к нему растворителя. Так, кристаллические частицы ПЭ полностью растворяются в ксиоле при 105° [17] и система переходит в состояние истинного раствора. Кристаллический ПП полностью растворяется в хлорбензоле при более высоких температурах, которые тем выше, чем больше содержание полимера в системе [1]. Возможность полного растворения кристаллических частиц этих полимеров обусловлена малой склонностью их к самоассоциации и тем, что данные жидкости являются их хорошими растворителями (для системы ПП – хлорбензол $A_2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль} / \text{г}^2$).

ПЭО очень склонен к самоассоциации, толуол и этилбензол плохие его растворители, вследствие чего кристаллические частицы полимера ни при каких температурах в них не растворяются. Поэтому растворы ПЭО, которые готовят даже при нагревании, не являются истинными гомогенными растворами; ПЭО в этих растворителях истинно не растворяется ни при каких температурах, что отчетливо видно из рис. 1, 3.

Учитывая все вышесказанное, можно представить общий вид диаграммы состояния кристаллизующихся полимеров, растворяющихся при нагревании, рис. 5. Так, при скорости охлаждения $v \rightarrow 0$ пограничная кривая является кривой ликвидуса, отделяющей область устойчивых растворов от метастабильных систем (кривая 1). При любой большей скорости охлаждения можно получить кривые точек помутнения, лежащие ниже кривой ликвидуса. Иногда такие кривые называют кривыми «подликвидуса» [19]. Очевидно, их может быть сколь угодно много в зависимости от примененной скорости охлаждения. Эти кривые не следует отождествлять со спинодальми, как это делают некоторые авторы [20]. Спинодаль – строго



В действительности это не гомогенные системы, а «кажущиеся гомогенными» [18], по существу коллоидные метастабильные системы. Эти коллоидные частицы отличаются от обычных ассоциатов, которые присутствуют в гомогенных растворах в пределах одной фазы.

Широта метастабильной области, предшествующей макроразделению фаз, зависит от природы кристаллизующегося полимера и термодинамического средства к нему растворителя. Так, кристаллические частицы ПЭ полностью растворяются в ксиоле при 105° [17] и система переходит в состояние истинного раствора. Кристаллический ПП полностью растворяется в хлорбензоле при более высоких температурах, которые тем выше, чем больше содержание полимера в системе [1]. Возможность полного растворения кристаллических частиц этих полимеров обусловлена малой склонностью их к самоассоциации и тем, что данные жидкости являются их хорошими растворителями (для системы ПП – хлорбензол $A_2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{моль} / \text{г}^2$).

ПЭО очень склонен к самоассоциации, толуол и этилбензол плохие его растворители, вследствие чего кристаллические частицы полимера ни при каких температурах в них не растворяются. Поэтому растворы ПЭО, которые готовят даже при нагревании, не являются истинными гомогенными растворами; ПЭО в этих растворителях истинно не растворяется ни при каких температурах, что отчетливо видно из рис. 1, 3.

Учитывая все вышесказанное, можно представить общий вид диаграммы состояния кристаллизующихся полимеров, растворяющихся при нагревании, рис. 5. Так, при скорости охлаждения $v \rightarrow 0$ пограничная кривая является кривой ликвидуса, отделяющей область устойчивых растворов от метастабильных систем (кривая 1). При любой большей скорости охлаждения можно получить кривые точек помутнения, лежащие ниже кривой ликвидуса. Иногда такие кривые называют кривыми «подликвидуса» [19]. Очевидно, их может быть сколь угодно много в зависимости от примененной скорости охлаждения. Эти кривые не следует отождествлять со спинодальми, как это делают некоторые авторы [20]. Спинодаль – строго

определенное термодинамическое понятие. Спинодаль имеет определенное уравнение. Для каждой системы может быть только одна спинодаль; она возможна только у тех систем, которые имеют бинодаль, т. е. критическую точку. При кристаллическом разделении фаз не может быть кри-

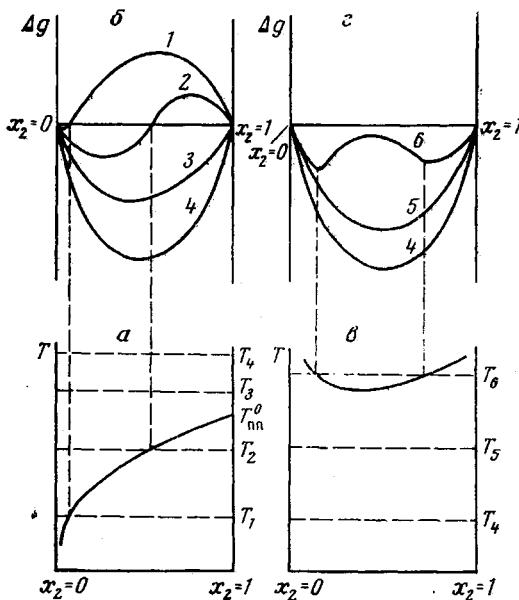


Рис. 6. Концентрационная зависимость температур кристаллического (а) и аморфного (е) фазового разделения и средней свободной энергии смешения (б, г) для системы кристаллический полимер – растворитель

тических температур [21], поэтому понятие спинодали и спинодального разделения фаз для кристаллического разделения фаз неприменимо.

По мере увеличения скорости охлаждения и стремления ее к бесконечности $v \rightarrow \infty$ кристаллизация вообще не успевает произойти, и тогда система расслаивается по жидкостному механизму (кривая 2). Возможность такого расслаивания растворов кристаллизующихся полимеров показана Папковым [22].

Такой картина фазового разделения отвечает изменение средней свободной энергии смешения изменением состава, представленное на рис. 6. Так, например, при температуре T_1 система гомогенна только в области очень небольших концентраций полимера и этому соответствует отрицательное значение Δg и положительное значение $(\partial^2 \Delta g / \partial x_2^2)_{p, t}$. Во всей остальной области составов система термодинамически неустойчива, т. е. $\Delta g > 0$, $(\partial^2 \Delta g / \partial x_2^2)_{p, t} < 0$ (кривая 1). С повышением температуры область устойчивых систем расширяется, а область неустойчивых — сужается (кривая 2). При температурах выше равновесной температуры плавления полимера $T_{пл}^0$ во всей области составов образуются термодинамически устойчивые системы, что отвечает кривой 3. При дальнейшем повышении температуры взаимная смешиваемость компонентов улучшается, и это должно отвечать дальнейшему увеличению отрицательных значений Δg (кривая 4). Однако, начиная с некоторой температуры, термодинамическое средство между компонентами снова ухудшается, величина Δg становится менее отрицательной (рис. 6, г) и в области очень высоких температур ($T \gg T_{пл}$) система расслаивается по жидкостному механизму. На кривой зависимости $\Delta g = f(x_2)$ появляется участок, выпуклый кверху, на

котором $(\partial^2 \Delta g / \partial x_2^2)_p, T < 0$ (кривая 6). Это отвечает высокотемпературной бинодали на рис. 5 и 6, в, которая была обнаружена для растворов ПП и ПС [1].

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
20 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Tager, S. A. Vshivkov, B. M. Andrejeva, R. N. Tarasova, Высокомолек. соед., *B18*, 592, 1976.
2. G. N. Malcolm, J. S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., *53*, 921, 1957.
3. A. A. Tager, S. A. Vshivkov, B. M. Andrejeva, T. B. Sekacheva, Высокомолек. соед., *A16*, 9, 1974.
4. S. Saeki, N. Kiishihara, M. Nakata, M. Kaneko, Polymer, *17*, 685, 1976.
5. D. K. Thomas, A. Charlisly, J. Polymer Sci., *42*, 145, 1960.
6. M. Вайсбергер, Э. Проксайдер, Дж. Руддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. C. A. Vshivkov, A. A. Tager, Н. Е. Гайфуллина, Высокомолек. соед., *B18*, 25, 1976.
8. A. Kantrowitz, J. Chem. Phys., *19*, 1097, 1951.
9. Н. И. Никонорова, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., *A11*, 219, 1969.
10. D. K. Carpenter, G. Santiago, A. H. Hunt, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, № 44, 75.
11. H. G. Elias, Intern. J. Polymer Mater., *4*, 209, 1976.
12. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., *8*, 1574, 1966; Н. К. Колнибогачук, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., *A12*, 2257, 1970.
13. W. Kuhn, P. Moser, Makromolek. Chem., *44-46*, 71, 1961.
14. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1970.
15. А. Франсис, Равновесие жидкость – жидкость, «Химия», 1969.
16. A. A. Tager, B. M. Andrejeva, S. A. Vshivkov, B. P. Terent'eva, Высокомолек. соед., *B18*, 205, 1976.
17. D. J. Blundell, A. Keller, A. J. Kovacs, Polymer Letters, *4*, 481, 1966.
18. C. Cuniberti, R. Verrando, Polymer, *13*, 379, 1972.
19. J. Zarzycki, Disc. Faraday Soc., *50*, 122, 1970.
20. C. A. Smolders, J. J. van Aartsen, A. Seenborgen, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *243*, 14, 1971; P. T. Emmerik, C. A. Smolders, J. Polymer Sci., *C 38*, 73, 1972.
21. A. A. Tager, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
22. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.

PHASE EQUILIBRIUM, STRUCTURE AND THERMODYNAMIC STABILITY OF THE SOLUTIONS OF CRYSTALLIZABLE POLYMER

Tager A. A., Vshivkov S. A., Pridannikova N. A.

Summary

Phase equilibrium and structure of polyethylene oxide (PEO) solutions in toluene and ethyl benzene have been studied using the methods of turbidity points, light scattering and viscosity. It is shown that in any region of compositions and temperatures the systems: PEO – toluene and PEO – ethyl benzene are not stable to phase separation and complete solution of PEO in these solvents is impossible. The existence in solutions of supermolecular particles of PEO, to which viscosity is insensitive, is found by the light scattering method. The general form of the phase diagrams of the solutions of crystallisable polymer is considered, as well as the concentration dependence of free energy of mixing responsible for them.