

УДК 541.64:536.7

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ
И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ В СМЕСЯХ ОЛИГОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ**

Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.

Методом обращенной газовой хроматографии для ряда некоторых двухкомпонентных олигомерных систем со специфическими взаимодействиями между компонентами, а также для смесей полимергомологов полизтиленгликоля и полистирола исследованы температурная и концентрационная зависимости параметров термодинамического взаимодействия. Показано, что в термодинамическом поведении данных смесей наблюдается ряд аномалий, которые могут быть описаны как в рамках новой теории Флори, так и новой теории Хаггинса. Установлено, что смеси полимергомологов при достаточно больших различиях в коэффициентах термического расширения компонентов могут оказаться термодинамически несовместимыми, если нет в наличии специфических взаимодействий между компонентами.

В последние годы в связи с широким использованием олигомер-олигомерных и олигомер-полимерных смесей для получения новых типов полимерных материалов существенный интерес приобретает установление их термодинамической устойчивости как одного из факторов, определяющих как механизм реакции при использовании их для синтеза линейных и сетчатых полимеров, так и структуру и свойства конечного продукта. Особый интерес представляет изучение термодинамического поведения смесей олигомеров с полярными группами, способными к специфическим взаимодействиям. Связанные с ними явления ассоциации или агрегации существенным образом должны проявляться на температурной и концентрационной зависимости термодинамических характеристик системы и влиять, как это было изложено в работе [1], на кинетику формирования и структуру сеток.

В данной работе для ряда смесей простых и сложных олигоэфиров, характерной особенностью которых является наличие специфических взаимодействий типа водородных связей, нами определены параметры термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса χ_{23} между компонентами в широком диапазоне температур и составов. Для этой цели использован метод обращенной газовой хроматографии. Методика проведения экспериментов и расчета параметров χ_{23} была подобна описанной в работе [2].

Было показано (рис. 1), что для ряда таких систем на температурных зависимостях параметра χ_{23} наблюдается максимум в области высоких температур. В принципе для таких систем характерным должно быть наличие нижней критической температуры смешения из-за ослабления водородных связей при повышении температуры, критерием чего является возрастание параметра χ_{23} . Проведенные нами исследования показали, что в области максимума на зависимости χ_{23} от T действительно происходит резкое ослабление водородных связей (например, [2]), но это не ведет к

нижней критической температуре смешения, так как при дальнейшем повышении температуры параметр χ_{23} снова уменьшается, свидетельствуя об увеличении термодинамической устойчивости системы.

Наличие максимума на зависимости χ_{23} от температуры может быть связано с разрушением возможных межмолекулярных ассоциатов в данных системах, которое приводит к некоторому уменьшению термодинамической устойчивости смеси в этом интервале температур. Полученные

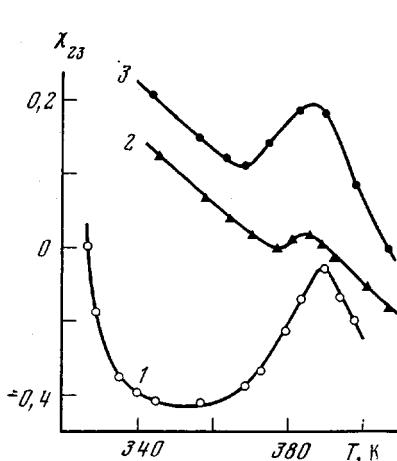


Рис. 1

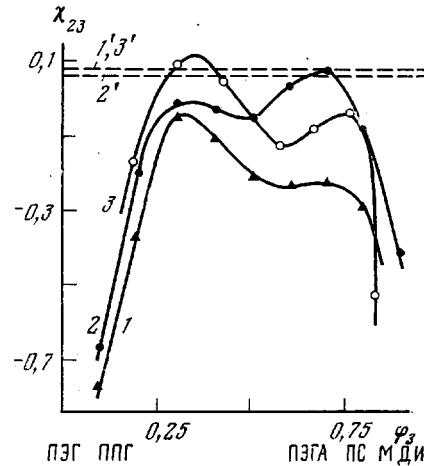


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость χ_{23} от температуры для смеси полиэтиленгликоль (ПЭГ) (15 000) – полипропиленгликоль (ППГ) (1050) и полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) (2000) – ППГ (1050):
1 — 78 вес.% ПЭГА в смеси ПЭГА – ППГ, 2 — 67 вес.% ППГ, 3 — 38 вес.% ППГ в смеси ПЭГ – ППГ; параметр χ_{23} рассчитан на сегмент ППГ в смеси ПЭГА – ППГ

Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра χ_{23} (сплошные линии) и критические значения параметра χ_{23} , рассчитанные по уравнению (4) (штриховые линии), для смесей ПЭГ (15 000) – ПЭГА (2000) (1, 1'), ПЭГ (15 000) – ПС (3000) (2, 2') и смеси ППГ (1200) с макродизоцианатом (МДИ), полученным на основе ППГ (1200) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с заблокированными метанолом NCO-группами (3, 3')

данные показывают, что по характеру температурной зависимости χ_{23} , если она получена в довольно узком температурном интервале, не всегда можно судить о наличии соответствующей критической температуры смешения (в данном случае нижней), поэтому необходимо проводить исследования в возможно более широком диапазоне температур для подобного рода систем.

Для некоторых из изученных смесей нами обнаружена бимодальная форма концентрационной зависимости параметров χ_{23} (рис. 2). Бимодальные фазовые диаграммы в последние годы были обнаружены не только для олигомер-полимерных смесей [3], но также и для смесей низкомолекулярных компонентов [4]. Молекулярный механизм этого явления пока не выяснен. Для олигомер-полимерных смесей бимодальность фазовых диаграмм формально может быть получена при использовании ванлааровского члена взаимодействия $g(\varphi, T)$, входящего в соответствующее уравнение Флори – Хаггинса для свободной энергии смешения Гиббса

$$\Delta G_\varphi = \sum_i m_i^{-1} \varphi_i \ln \varphi_i + g(\varphi, T) \varphi_1 \varphi_2, \quad (1)$$

где φ_i и m_i — объемные доли и длины цепей компонентов (соответственно) в виде его разложения в ряд по температурам и концентрациям

$$g(\varphi, T) = g_0(T) + g_1 \varphi_2 + g_2 \varphi_2^2 + \dots \quad (2)$$

При этом g_1 должно быть <0 , а $g_2 > 0$ и $|g_2| > |g_1|$.

Для интерпретации своих данных Конингсвельд с сотр. [3] использовали предпосылки новой теории Хаггинса, учитывавшей влияние окружения полимерного сегмента на его среднюю свободу ориентации, т. е. влияние окружающих цепей полимера 2 на гибкость цепей полимера 1 и наоборот [5]. Это влияние учитывается двумя последними членами в полученном Хаггинсом уравнении для параметра $g(\varphi, T)$

$$g(\varphi, T) = \beta \left[1 - (1-\rho)\varphi_2 \right] - \varphi_1 r_{v,1} \ln(1+K_1 Z_2) - \varphi_2 r_{v,2} \ln(1+K_2 Z_1), \quad (3)$$

где $\rho = (\sigma_2/\sigma_1) (r_{v,1}/r_{v,2})$, σ_n — контактная поверхность сегмента в полимере, $r_{v,n} = V_n/n_p V_L$; V_n — мольный объем полимера, n_p — число сегментов в макромолекуле полимера, V_L — мольный объем участков решетки, $Z_2 = 1 - Z_1 = \rho\varphi_2/[1 - (1-\rho)\varphi_2]$, $\beta \approx (Z-2)\Delta w_{12}/RT$, Δw_{12} — изменение энергии при образовании одного контакта между двумя сегментами, принадлежащими разным полимерам. Примеры экспериментального определения параметров уравнения (3) приведены в работе [6]. Было показано, что при соответствующем выборе параметров K_1 и K_2 можно получить бимодальную форму спинодали [3].

С другой стороны, Олабиси [7] получил бимодальную спинодаль при использовании новой теории Флори в приложении Мак-Мастера к полимерным смесям [8]. При этом бимодальные спинодали были получены при вариации параметра контактных взаимодействий X_{12} и отношения поверхности к объему S_2/S_1 для смешиваемых компонентов. Следовательно, к бимодальной форме фазовой диаграммы могут приводить разные приближения, однако в настоящее время пока еще трудно связать наблюдаемую экспериментально бимодальность с тем или иным конкретным механизмом. Полученные нами данные в принципе могут быть описаны как в рамках новой теории Хаггинса, так и новой теории Флори.

Таким образом, полученные нами данные для смесей олигомеров со специфическими взаимодействиями между компонентами свидетельствуют о сложной температурной и концентрационной зависимости параметров термодинамического взаимодействия. Обнаруженные аномалии в температурной и, вероятно, концентрационной зависимости параметров термодинамического взаимодействия в таких системах могут быть связаны с ассоциативными явлениями, обусловленными специфическими взаимодействиями между компонентами. В настоящее время мы пока не можем говорить об общности термодинамического поведения систем со специфическими взаимодействиями из-за ограниченного количества экспериментальных данных. Однако уже имеющиеся данные свидетельствуют о существенном различии в термодинамическом поведении олигомерных смесей со специфическими взаимодействиями по сравнению с системами полимер — растворитель, а также о существенном влиянии ассоциативных явлений на температурные и концентрационные характеристики, определяющие термодинамическую устойчивость системы в данных условиях.

Особый интерес представляют результаты исследования смесей полимергомологов. Обычно смеси полимергомологов считаются термодинамически устойчивыми при всех составах и температурах ввиду одинакового химического строения молекул и равенства параметров растворимости. Но, как показывают полученные данные, это не всегда так. Были исследованы параметры термодинамического взаимодействия для смесей полимергомологов ПЭГ (2000) — ПЭГ (40 000) и ПС (2000) — ПС (30 000).

Как видно из рис. 3, где приведены данные для системы ПЭГ (2000) — ПЭГ (40 000), термодинамическая устойчивость системы является функцией температуры и состава. При этом наблюдается даже бимодальный характер концентрационной зависимости параметров χ_{23} . Для этой системы параметр термодинамического взаимодействия увеличивается с повышением температуры. Причиной этого может быть существенное ослабление водородных связей при повышении температуры, приводящее к уменьшению термодинамической устойчивости системы.

Обнаруженная нами бимодальность концентрационной зависимости параметра χ_{23} вряд ли может быть объяснена влиянием окружения из цепей одного полимера на гибкость цепей другого полимера, поскольку в данном случае макромолекулы обоих компонентов должны характеризоваться одинаковой гибкостью. Можно лишь предположить, что причиной бимодальности в данном случае могут быть ассоциативные явления при большом содержании высокомолекулярного компонента в смеси. Однако имеющегося материала недостаточно, чтобы дать окончательный ответ на

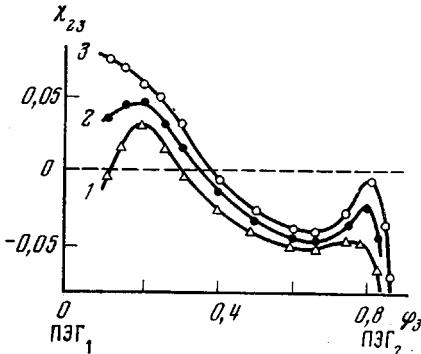


Рис. 3

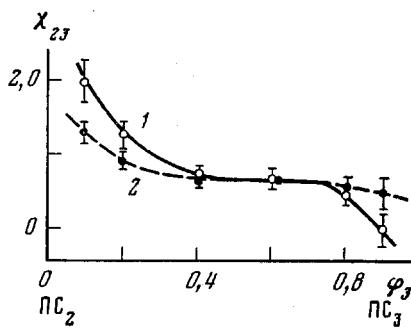


Рис. 4

Рис. 3. Температурная и концентрационная зависимость параметров χ_{23} для смесей ПЭГ (2000) – ПЭГ (40 000): 1 – 345, 2 – 370, 3 – 409 К

Рис. 4. Температурная и концентрационная зависимость параметров χ_{23} для смесей ПС (2000) – ПС (30 000): 1 – 415, 2 – 454 К (вертикальные линии на кривых – разброс экспериментальных данных по χ_{23} , определенных при использовании разных сорбатов)

причину такого поведения этой системы. По крайней мере этот факт можно приписать и влиянию концевых групп, так как аналогичная бимодальность наблюдается и для другой системы, где компоненты смеси имеют разные концевые группы, в частности для смесей ППГ с $M=1200$ с макродиизоцианатом на его основе и 4,4'-дифенилметандиизоцианата с заблокированными метанолом NCO-группами (рис. 2, кривая 3).

Для неполярной системы ПС (2000) – ПС (30 000) мы получили очень большие положительные значения параметров χ_{23} (рис. 4), существенно превосходящие критические значения параметра $(\chi_{23})_{kp}$, соответствующих спинодали, которые были рассчитаны по известному уравнению Флори – Хаггинаса

$$(\chi_{23})_{kp} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{v}{V_2} \right)^{1/2} + \left(\frac{v}{V_3} \right)^{1/2} \right]^2, \quad (4)$$

где v – объем сегмента ПС.

Характерным для этой системы является уменьшение параметра χ_{23} с повышением температуры. В принципе для системы, где компоненты имеют существенное различие в коэффициентах термического расширения (согласно данным работы [9] для ПС (2000) и ПС (30 000) они равны соответственно 0,821 и $0,515 \cdot 10^{-3}$) и малое различие в параметрах растворимости, новые статистические теории растворов полимеров должны предсказывать наличие нижней критической температуры смешения, а следовательно, и увеличение χ_{23} с температурой. Примеров такого рода очень много, но в основном для систем полимер – растворитель, где вклад членов свободного объема во взаимную растворимость очень существенный. Однако, как недавно показал Паттерсон с сотр. [10], в случае смесей полимеров эффект изменения свободного объема не так велик.

Воспользовавшись представлениями новых теорий о роли двух вкладов в параметр χ_{23} , мы рассчитали его значения с учетом этих вкладов. Согласно теории Пригожина – Флори [11]

$$\chi_{23} = \frac{(-U_2)}{RT} \left(\frac{X_{23}}{P_2^*} \right) + \frac{C_{p,2}}{2R} \tau, \quad (5)$$

где U_2 – мольная конфигурационная энергия компонента 2*, $C_{p,2}$ – конфигурационная теплоемкость, $\tau = 1 - (T_2^*/T_3^*)$, T_i^* – параметры приведе-

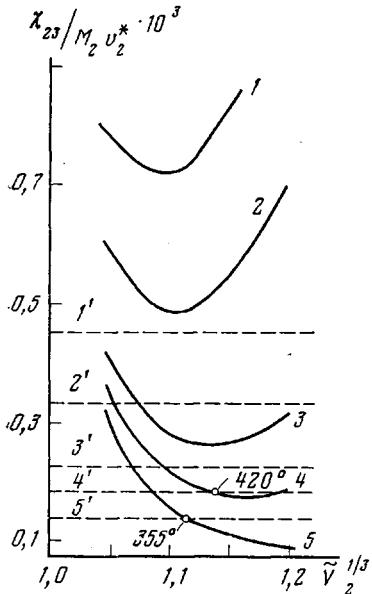


Рис. 5

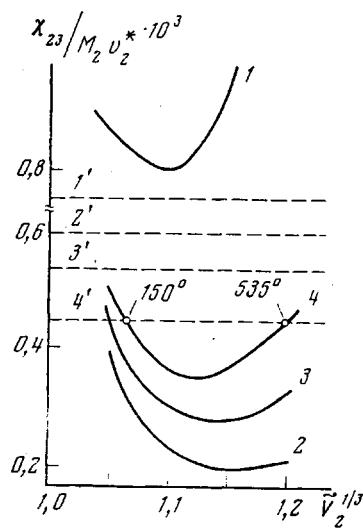


Рис. 6

Рис. 5. Температурные зависимости параметров $\chi_{23}/M_2 v_2^*$, рассчитанных по уравнению (8) (сплошные линии) при $\chi_{23}=1 \text{ дж/см}^3$, и критические значения параметра $\chi_{23}/M_2 v_2^*$, рассчитанные по уравнению (9) (штриховые линии), для смесей фракций ПС с ПС (30 000):

1, 1' – $M=2000$, $\tau=0,16$; 2, 2' – $M=3000$, $\tau=0,13$; 3, 3' – $M=5000$, $\tau=0,068$; 4, 4' – $M=7000$, $\tau=0,055$; 5, 5' – $M=10\,000$, $\tau=0,034$

Рис. 6. Температурные зависимости параметров $\chi_{23}/M_2 v_2^*$, рассчитанных по уравнению (8) (сплошные линии), и критические значения параметров $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ (штриховые линии) для смесей фракций полистирола с молекулярной массой 2000–5000 (1, 1'), 3000–5000 (2, 2'), 3000–7000 (3, 3'), 3000–10 000 (4, 4') (в расчетах использовано значение $\chi_{23}=1 \text{ дж/см}^3$)

ния температуры, P_2^* – параметр приведения давления, X_{23} – параметр контактных взаимодействий между компонентами смеси.

Так как

$$-U_2 = P_2^* V_2^* \bar{V}_2^{-1},$$

$$C_{p,2} = \frac{P_2^* M_2 v_2^* \bar{V}_2^{4/3}}{T_2^*} / (4/3 - \bar{V}_2^{4/3}), \quad (6)$$

где V_2^* – параметр приведения мольного объема, $\bar{V}_2 = V_2/V_2^*$ – приведенный объем компонента 2, то, используя соотношение

$$T_i = (\bar{V}_i^{4/3} - 1)/\bar{V}_i^{4/3}; \quad \bar{T}_i = T/T_i. \quad (7)$$

* Так как параметры χ_{23} были рассчитаны из данных хроматографии с использованием соотношения Скотта для тройной системы полимер – полимер – растворитель [12], индекс 2 приписан полимеру с меньшей M , а индекс 3 – полимеру с большей M .

где \tilde{T}_i — приведенная температура, $(\tilde{V}_i^{1/3} - 1) = \alpha_i T / 3(1 + \alpha_i T)$, α_i — коэффициент термического расширения, из уравнений (5) и (6) при пренебрежении концентрационной зависимостью параметра χ_{23} , получаем

$$\frac{\chi_{23}}{M_2 v_2^*} = \frac{P_2^*}{R T_2^*} \left[\frac{\tilde{V}_2^{1/3}}{\tilde{V}_2^{1/3} - 1} \left(\frac{\chi_{23}}{P_2^*} \right) + \frac{\tilde{V}_2^{1/3}}{2(\tilde{V}_3^{1/3} - \tilde{V}_2^{1/3})} \tau^2 \right] \quad (8)$$

Определив из данных работы [9] коэффициенты термического расширения компонентов, а следовательно, \tilde{V}_i и \tilde{T}_i по уравнению (7), мы рассчитали T_2^* и T_3^* , а следовательно, и τ для смесей разных компонентов.

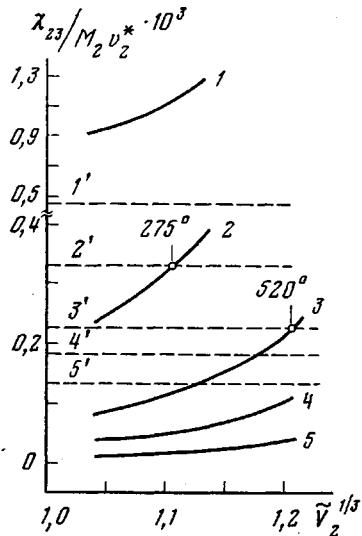


Рис. 7

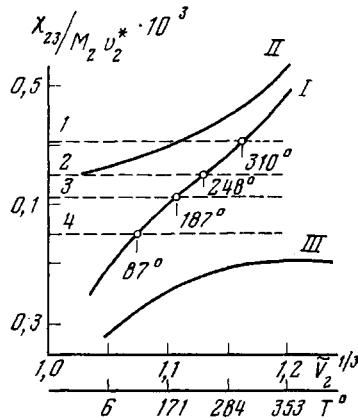


Рис. 8

Рис. 7. Температурная зависимость члена свободного объема параметра $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ (сплошные линии) ($X_{23}=0$) и критические значения параметра $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ (штриховые линии) для смесей фракций ПС с ПС (30 000): $M=2000$ (1, 1'), 3000 (2, 2'), 5000 (3, 3'), 7000 (4, 4'), $10\ 000$ (5, 5')

Рис. 8. Температурная зависимость суммарного параметра $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ (I), члена свободного объема (II) и члена взаимодействия (III) параметра $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ для системы ПЭГ — ПЭГ при $X_{23}=-0,87$ $\text{дж}/\text{см}^3$ и $\tau=0,1$

Штриховые линии — критические значения параметра $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ для смесей ПЭГ с молекулярными массами: $2000-40\ 000$ (1), $3000-40\ 000$ (2), $5000-40\ 000$ (3) и $\infty-40\ 000$ (4)

Выбрав для P_2^* значение $\sim 500 \text{ дж}/\text{см}^3$, типичное для ПС, а также используя рассчитанные значения τ , по уравнению (8) мы рассчитали значения параметров $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ в зависимости от температуры для системы ПС (2000) — ПС (30 000), а также для смесей разных фракций ПС с ПС (30 000) и друг с другом. При этом, учитывая, что для фракций ПС параметры растворимости должны быть близки, величину параметра контактных взаимодействий X_{23} мы взяли на порядок ниже ($1 \text{ дж}/\text{см}^3$), чем обычно наблюдаемое значение для дисперсионных сил взаимодействия. Как видно из рис. 5, даже при таком малом значении параметра X_{23} величина $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ для системы ПС (2000) — ПС (30 000) много больше критического значения, рассчитанного согласно соотношению

$$\frac{(\chi_{23})_{kp}}{M_2 v_2^*} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(V_2^*)^{1/3}} + \frac{1}{(V_3^*)^{1/3}} \right]^2 \quad (9)$$

(Для выполнения условия симметрии, т. е. $\chi_{ij}=\chi_{ji}$, параметр χ_{23} отнесен к единице объема.) Величина параметра $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ становится меньше кри-

тической лишь для системы ПС (10 000) – ПС (30 000) при очень больших температурах. При этом с уменьшением молекулярной массы фракции, используемой в качестве второго компонента, температура, где $\chi_{23} < < (\chi_{23})_{kp}$, существенно увеличивается (таблица). Для систем же ПС (3000) – ПС (30 000) и ПС (5000) – ПС (30 000) значения параметров $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ вообще не достигают критических и смеси должны быть термодинамически несовместимы. Как видно из рис. 5, во всех случаях с понижением температуры параметр $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ растет, что согласуется с экспериментом.

Соотношение между молекулярной массой полимера и температурой при разных значениях $\tilde{V}_2^{1/2}$

M	T° при значениях $\tilde{V}_2^{1/2}$			
	1,05	1,10	1,15	1,20
2000	6	191	309	390
3000	45	255	390	473
5000	64	286	429	516
7000	73	301	448	538
10 000	80	313	464	555

экспериментально наблюдаемой картиной для системы ПС (2000) – ПС (30 000) (рис. 4).

Интересно рассмотреть изменение параметров $\chi_{23}/M_2 v_2^*$ для смесей фракций с $M=3000$ с фракциями с увеличивающимися молекулярными массами. Видно (рис. 6), что уже при достижении молекулярной массы второго компонента до 10 000 при низких температурах $\chi_{23}/M_2 v_2^* > > (\chi_{23})_{kp}/M_2 v_2^*$. Если же в качестве опорного компонента взять ПС (30 000),

то в зависимости от молекулярной массы второго компонента вклад только члена свободного объема в χ_{23} изобразится кривыми 1–5 на рис. 7. Если даже энергетический член равен нулю ($\chi_{23}=0$), что в принципе можно ожидать для смесей полимергомологов, то и в таком случае член свободного объема может обеспечить несовместимость (рис. 7, кривая 1).

Отметим, что при небольших значениях τ практически нельзя достигнуть реальных низких критических температур смешения (рис. 5, кривая 5). Для систем же со специфическими взаимодействиями, в частности для системы ПЭГ – ПЭГ, энергетический член с повышением температуры становится более положительным (обычно для таких систем он отрицателен), что вместе с ростом члена свободного объема приводит к увеличению параметра χ_{23} с повышением температуры (рис. 8). Величина параметра τ принята постоянной, но в принципе он должен увеличиваться при уменьшении M одного из компонентов смеси при постоянном значении M второго компонента. Это согласуется с данными, полученными нами для системы ПЭГ (2000) – ПЭГ (40 000), для которой характерно хоть и небольшое, но заметное различие в коэффициентах термического расширения компонентов [13].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при больших различиях в коэффициентах термического расширения компонентов смеси полимергомологов даже при незначительной разности в параметре контактных взаимодействий (параметрах растворимости) смесь может оказаться термодинамически несовместимой, если нет в наличии специфических взаимодействий между компонентами. Вполне возможно, что это может быть причиной структурной гетерогенности, если образец достаточно полидисперсный или имеет бимодальную форму молекулярно-массового распределения. Возможно, что наблюдавшиеся в эксперименте многими авторами негомогенности в блочных аморфных полимерах могут

быть объяснены эффектами несовместимости фракций, причем возникающих как в ходе процесса полимеризации (так, по данным Люше и Бенуа [14], на начальных стадиях блочной термической полимеризации стирола при 30° образуются макромолекулы с $M \sim (60-70) \cdot 10^6$), так и в уже сформировавшемся образце. Дальнейшие исследования в этой области могут представить существенный интерес и с этой точки зрения.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
2. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976.
3. R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, № 61, 221.
4. D. A. Skinner, Ind. Eng. Chem., 47, 222, 1955.
5. M. Huggins, J. Phys. Chem., 74, 371, 1970; 75, 1255, 1971.
6. M. Huggins, Macromolecules, 4, 274, 1971.
7. O. Olabisi, Macromolecules, 8, 316, 1975.
8. L. P. McMaster, Macromolecules, 6, 760, 1973.
9. A. Rudin, R. A. Wagner, K. K. Chee, W. W. Y. Lau, Polymer, 18, 124, 1977.
10. A. Robard, D. D. Patterson, Macromolecules, 10, 1021, 1977.
11. D. D. Patterson, Macromolecules, 2, 672, 1969; J. Polymer Sci., C16, 3379, 1968.
12. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 268, 1949.
13. S. T. Gan, Y.-K. Leung, C. Booth, C. Price, Europ. Polymer J., 13, 971, 1977.
14. C. Loucheu, H. Benoit, C. r. Acad. sci., 251, 382, 1960.

SOME FEATURES OF CONCENTRATION'S AND TEMPERATURE
DEPENDENCES FOR PARAMETERS OF THERMODYNAMICAL
INTERACTION BETWEEN COMPONENTS IN BLENDS
OF OLIGOMERS AND POLYMER HOMOLOGUES

Lipatov Yu. S., Nesterov A. Ye.; Ignatova T. D.

Summary

For a number of some two-component oligomeric systems with a specific interaction between components as well as for the blends of polymer homologues of polyethylene glycole and polystyrene the dependences of parameters describing a thermodynamical interaction on concentration and temperature, have been studied using reversed gas chromatography technique. It was shown that thermodynamical behavior of the blends manifests a number of anomalies which can be described within the frameworks of both the new Flory's and Huggins' es theories. When the thermal expansion coefficients of components are essentially different one from another, it was ascertained that the polymer homologues blends can be incompatible, if there is not specific interaction between components.
