

УДК 541.64:536.7

О ФАЗОВОМ РАВНОВЕСИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Вшивков С. А., Комолова Н. А.

Рассчитанные с помощью уравнений Флори и Паттерсона температурные зависимости параметра взаимодействия χ_{12} компонентов сопоставлены с экспериментальными данными по фазовому равновесию растворов полистирола в декалине, бензole, этилбензоле, циклогексане, а также системы полистирол — полиметилметакрилат. Исследовано в широком диапазоне температур фазовое равновесие системы полистирол — полиметилметакрилат — этилацетат и по уравнению Скотта определена температурная зависимость параметра взаимодействия полистирола с полиметилметакрилатом в растворах критического состава. Показано, что уравнения Флори и Паттерсона позволяют правильно рассчитывать температурную зависимость χ_{12} для исследованных систем полимер — растворитель и полимер — полимер, а также количественно предсказывать критические температуры растворения. Однако эти значения χ_{12} нельзя применять для расчета полной диаграммы состояния (бинодали и спинодали) без значения концентрационной зависимости χ_{12} ; рассчитанные пограничные кривые оказываются значительно смещеными относительно экспериментальных в область меньших концентраций полимера.

В практике переработка полимерных систем проводится, как правило, при высоких температурах ($\sim 433\text{--}443\text{K}$), при которых образуются гомогенные системы. Эксплуатация изделий из этих систем осуществляется при температурах, значительно более низких, и в ряде случаев образовавшиеся при переработке гомогенные системы теряют свою устойчивость и расслаиваются, что приводит к сокращению сроков эксплуатации. В этой связи при прогнозировании сроков эксплуатации полимерных композиций необходимо знать температурную зависимость взаимодействия компонентов и фазовые диаграммы систем, что не всегда просто определить экспериментально. Поэтому все большее распространение получают теоретические расчеты температурной зависимости параметра взаимодействия компонентов. Знание этого параметра дает возможность в ряде случаев определить положение бинодали и спинодали системы. Наиболее разработанной и применяющейся для этой цели является теория Флори [1, 2], развиваемая Паттерсоном [3]. Расчеты с помощью этой теории приведены в некоторых работах [4—7]. В данной работе рассмотрены результаты теоретического и экспериментального анализа фазового равновесия для растворов ПС в четырех растворителях и для системы ПС — ПММА.

Растворы ПС. Температурную зависимость параметра взаимодействия компонентов рассчитывали по уравнению [3]

$$\chi_{12} = \frac{c_1 v^2}{1 - \tilde{v}_1^{-\frac{1}{2}}} + \frac{c_1 \tau^2}{2 \left(\frac{4}{3} \tilde{v}_1^{-\frac{1}{2}} - 1 \right)},$$

где c_1 — одна треть числа внешних степеней свободы растворителя; v — параметр, характеризующий различие в энергиях когезии полимера и растворителя и размерах сегмента цепи полимера и молекулы растворителя; \tilde{v}_1 — приведенный объем растворителя; τ — параметр,

характеризующий различие в свободных объемах компонентов, который рассчитывали по уравнению

$$\tau = 1 - T_1^*/T_2^*$$

Параметры приведения температур растворителя T_1^* и полимера T_2^* вычисляли по уравнению

$$T_1^* = \frac{T\tilde{v}_1^{4/3}}{\tilde{v}_1^{-1/3} - 1} \quad T_2^* = \frac{T\tilde{v}_2^{4/3}}{\tilde{v}_2^{-1/3} - 1} \quad (1)$$

$$\tilde{v}_i^{-1/3} = 1 + \frac{\alpha_i T / 3}{1 + \alpha_i T}, \quad (2)$$

где α_i — коэффициент объемного расширения i -го компонента. Для расчета T_1^* использовали также эмпирическое уравнение Кови [5], связывающее этот параметр с критической температурой растворителя T_{kp}

$$T_1^* = -17491 + 74,774 \cdot T_{kp} - 61,085 \cdot 10^{-3} T_{kp}^2$$

c_1 рассчитывали по уравнению [1]

$$c_1 = \frac{P_1^* V_1^* M_1}{R T_1^*},$$

где M_1 — молекулярная масса растворителя; P_1^* — параметр приведения давления, равный

$$P_1^* = (\alpha_1 T / \beta_1) \tilde{v}_1^{-2}, \quad (3)$$

где $\beta = -\frac{1}{V_1} (\partial V_1 / \partial P)_T$ — коэффициент изотермического сжатия растворителя; V_1^* — параметр приведения объема растворителя, равный

$$V_1^* = \frac{V_1}{\tilde{v}_1} = \frac{V_1}{\left[1 + \frac{\alpha_1 T / 3}{1 + \alpha_1 T} \right]^3} \quad (4)$$

Величину v^2 вычисляли по соотношению

$$v^2 = (s_2/s_1) (P_2^* / P_1^* - 1) \tau,$$

где

$$P_2^* = (\alpha_2 T / \beta_2) \tilde{v}_2^{-2} \quad S_i = S_i / V_i'$$

(s_1 и V_1' — поверхность и объем молекулы растворителя).

Для сферических молекул $s_1 = 3/R_1$, где R_1 — радиус сферы.

При расчете s_2 молекулу полимера моделировали набором цилиндров. В этом случае

$$s_2 = 2/R_2,$$

где R_2 — кристаллографический радиус молекулы.

Согласно теории [1], параметры приведения, рассчитанные по уравнениям (1)–(4), должны быть постоянными. Однако в области высоких температур α_1 и β_1 значительно изменяются, следовательно, параметры приведения тоже изменяются, что было нами учтено при расчетах.

Рассчитанные значения молекулярных параметров для растворов ПС приведены в табл. 1.

Эти данные использовали для расчета двух вкладов в параметр взаимодействия χ_{12}

$$Q = \frac{c_1 v^2}{1 - \tilde{v}_1^{-1/3}} \quad Y = \frac{c_1 \tau^2}{2 \left(\frac{4}{3} \tilde{v}_1^{-1/3} - 1 \right)}$$

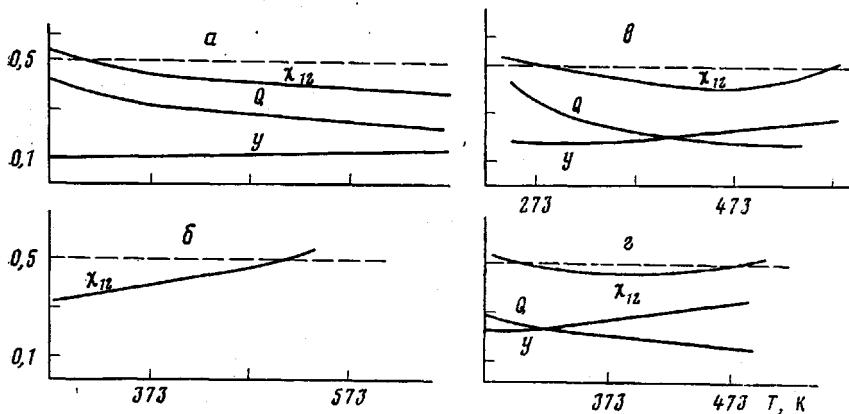


Рис. 1. Температурная зависимость Q , Y , χ_{12} для систем ПС – декалин (а), ПС – бензол (б), ПС – этилбензол (с), ПС – циклогексан (д). Штриховые линии отвечают значению $\chi_{12}=0,5$

На рис. 1 приведены рассчитанные температурные зависимости параметров Q , Y , χ_{12} рассматриваемых систем. Видно, что для всех систем величина Y , обусловленная различием в свободных объемах компонентов, возрастает с температурой, а величина Q , обусловленная различием в энергиях когезии полимера и растворителя, уменьшается. Параметр χ_{12} , являющийся суммой этих вкладов, принимает значение $\chi_{12}=0,5$ (θ -условия) для системы ПС – декалин в области низких, а для системы ПС – бензол – в области высоких температур. Для систем ПС – этилбензол и ПС – циклогексан χ_{12} дважды принимает значение 0,5 при низких и высоких температурах. Следовательно, согласно теории работ [1–3], система ПС – декалин должна обладать верхней, а система ПС – бензол – нижней критической температурой растворения (ВКТР и НКТР). Системы ПС – этилбензол и ПС – циклогексан имеют ВКТР и НКТР. Аналогичные расчеты для системы ПС – циклогексан были проведены ранее в работах [4, 7]. В табл. 1 приведены значения вклада в χ_{12} параметров Q , Y . Здесь же представлены рассчитанные с помощью данных работы [8] величины $\Delta\text{ПЭК} = \text{ПЭК}(\text{ПС}) - \text{ПЭК}(\text{растворителя})$ и $\Delta V_f = V_f(\text{ПС}) - V_f(\text{растворителя})$, где

Таблица 1

Молекулярные параметры растворов ПС в различных растворителях при 298К

Растворитель	c_1	c_1T^2	c_1V^2	Q	$\Delta\text{ПЭК} \cdot 10^{-6}, \text{Дж}/\text{м}^3$	Y	$\Delta V_f \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$
Декалин	1,27	0,054	0,0244	0,37	68,1	0,10	0,10
Этилбензол	1,15	0,087	0,0217	0,31	28,0	0,19	0,15
Циклогексан	1,14 [4]	0,101 [4]	0,0219 [4]	0,26	65,2	0,22	0,24
Бензол	1,37	0,151	0	0	-3,3	0,34	0,14

ПЭК – плотность энергии когезии, V_f – свободный объем. Из табл. 1 следует, что за исключением растворов ПС в циклогексане наблюдается корреляция между Q и различием в плотности энергии когезии компонентов: увеличение $\Delta\text{ПЭК}$ вызывает рост Q .

За исключением растворов ПС в бензole наблюдается корреляция между ΔV_f и Y : увеличение разницы в свободных объемах компонентов увеличивает вклад Y в χ_{12} .

Температурную зависимость χ_{12} использовали для расчета критических параметров системы. При этом температуру, отвечающую $\chi_{12}^{kp}=0,5(1+$

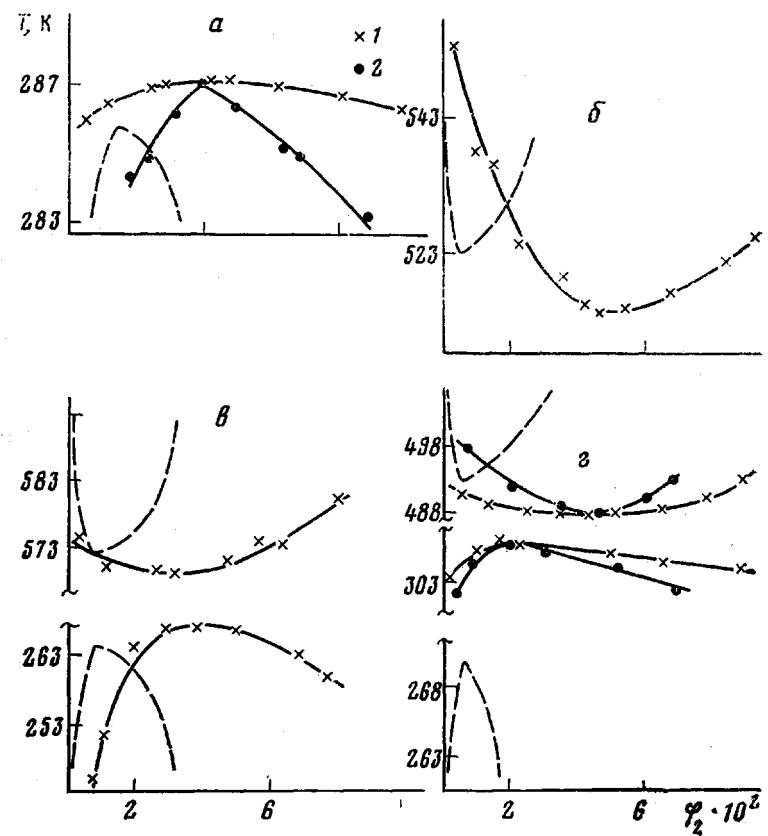


Рис. 2. Диаграммы состояния систем ПС – декалин (а), ПС – бензол (б), ПС – этилбензол (в), ПС – циклогексан (г) (штриховые линии – рассчитанные спинодали, сплошные – экспериментальные данные): 1 – бинодали, 2 – спинодали

$(1+r^{-1})^2$, принимали за критическую, r – число сегментов в молекуле полимера – считали равным отношению мольных объемов полимера и растворителя. Критическую концентрацию рассчитывали по уравнению [9]

$$\Phi_2^{kp} = (1+r^{1/2})^{-1}$$

Спинодаль рассчитывали по уравнению [9]

$$\Phi_2^2 + \frac{1}{2\chi_{12}} (1 - 2\chi_{12} - r^{-1}) \Phi_2 + \frac{1}{2\chi_{12}r} = 0 \quad (5)$$

На рис. 2 приведены рассчитанные по уравнению (5) и экспериментально определенные спинодали и бинодали рассматриваемых систем. Экспериментально кривые точек помутнения и спинодали определяли по методикам работ (10, 11). Из рис. 2 и табл. 2 следует, что рассчитанные с помощью теории Флори – Паттерсона критические температуры удовлетворительно согласуются с экспериментально определенными. Для критических концентраций наблюдали существенное различие. Рассчитанные величины Φ_2^{kp} в 3–8 раз меньше экспериментально определенных. Это связано, по-видимому, с концентрационной зависимостью χ_{12} , что при расчетах не учитывали.

Система ПС – полиметилметакрилат. Теорию Флори можно применить, как указывает Паттерсон [14] и для систем полимер – полимер, если условно принять в качестве растворителя один из полимеров. В каче-

Таблица 2

Критические параметры растворов ПС
($\bar{M}_w = 3,3 \cdot 10^6$)

Система	T_{kp}, K		ϕ_2^{kp}	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено
ПС – декалин (ВКTP)	286	288 [12]	0,007	0,018 [12]
ПС – бензол (НКTP)	523	514	0,005	0,046
ПС – этилбензол (ВКTP) (НКTP)	265 572	267 [18] 568	0,006 0,006	0,038 [18] 0,032
ПС – циклогексан (ВКTP) (НКTP)	269 493	306 488	0,006 0,006	0,020 0,044

стве полимерного растворителя мы приняли ПС. Для расчета воспользовались уравнением работы [1]

$$\frac{\chi_{23}}{M_2 V_2^*} = \frac{P_2^*}{RT_2} \left[\frac{1}{1 - \tilde{v}_2^{-1/2}} \left(\frac{X_{23}}{P_2^*} \right) + \frac{\tau^2}{2 \left(\frac{4}{3} \tilde{v}_2^{-1/2} - 1 \right)} \right],$$

где $\chi_{23}/M_2 V_2^*$ – параметр взаимодействия ПС (2) с ПММА (3), отнесенный к единице объема ПС, X_{23} – параметр, характеризующий плотность энергии взаимодействия сегментов молекул ПС (2) и ПММА (3). Для данной системы основным видом взаимодействия между сегментами макромолекул является дисперсионное, для которого X_{23} составляет $\sim 10^7$ Дж/ $m^3 \approx 100$ атм [15].

При расчете использовали следующие величины параметров приведения: $V_2^* = 0,810 \cdot 10^{-3} m^3/\text{кг}$; $T_2^* = 7240\text{K}$; $P_2^* = 5,47 \cdot 10^8 \text{ Па}$ [16]

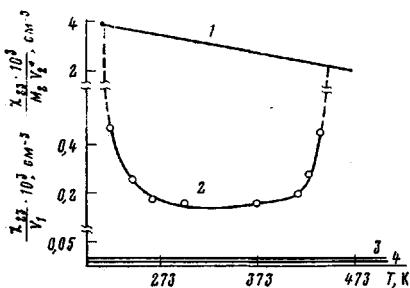


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость параметра взаимодействия ПС с ПММА: 1 – $\chi_{23}/M_2 V_2^*$ (расчитан по уравнению Флори – Паттерсона), 2 – χ_{23}/V_1 (определен по Скотту), 3 и 4 – критические значения $\chi_{23}^{kp}/M_2 V_2$ и χ_{23}^{kp}/V_1

Рис. 4. Диаграмма состояния системы ПС – ПММА – этилацетат (Э)

для 298К; $V_2^* = 0,837 \cdot 10^{-3} m^3/\text{кг}$; $T_2^* = 8700\text{K}$; $P_2^* = 5,00 \cdot 10^8 \text{ Па}$ [16] для 473К; $T_3^* = 7050\text{K}$ для 298К [16]; $V_3^* = 0,73 \cdot 10^{-3} m^2/\text{кг}$.

На рис. 3 приведена температурная зависимость параметра взаимодействия ПС – ПММА и критическое значение этого параметра, рассчитанное по уравнению

$$\frac{\chi_{23}^{kp}}{M_2 V_2^*} = \frac{1}{2} [(M_2 V_2^*)^{-1/2} + (M_3 V_3^*)^{-1/2}]^2$$

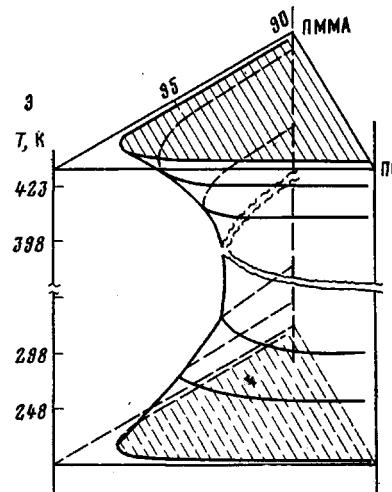


Рис. 4

Для ПС $\bar{M}_2 = 3,3 \cdot 10^6$, для ПММА $\bar{M}_3 = 5,1 \cdot 10^4$. Видно, что во всем диапазоне температур $\chi_{23}/M_2 V_2^*$ выше его критического значения, т. е. полимеры не совместимы. Действительно, при комнатной температуре взаимная растворимость ПС с ПММА очень мала, что было показано Кулезневым с сотр. [17].

При повышении температуры $\chi_{23}/M_2 V_2^*$ уменьшается, что свидетельствует об улучшении взаимодействия ПС с ПММА. Следовательно, эта система должна обладать ВКТР, однако эта температура значительно выше температуры деструкции полимеров и не может быть достигнута.

Представляло интерес сопоставить рассчитанные значения параметра взаимодействия ПС с ПММА с аналогичным параметром, определенным экспериментально. Для этого было изучено фазовое равновесие тройной системы ПС – ПММА – этилацетат. На объемной диаграмме (рис. 4) видно, что область гомогенных растворов при повышении температуры вначале увеличивается, а потом уменьшается. Эти данные использовали для расчета параметра взаимодействия ПС с ПММА в растворах критического состава по уравнению, предложенному Скоттом [18]

$$\chi_{23}/V_1 = \frac{1}{2} [V_2^{-\eta_2} + V_3^{-\eta_3}]^2 (1 - \phi_{1,kp})^{-1},$$

где V_1 , V_2 , V_3 – мольные объемы этилацетата, ПС и ПММА; $\phi_{1,kp}$ – объемная доля растворителя в критической точке.

Применение этого уравнения возможно при условии $V_2^{1/2} < V_3 < V_2^2$ [18]. Для данной системы это условие выполняется. За критические точки принимали точки максимумов бинодалей, поскольку этилацетат практически одинаково взаимодействует с ПС и ПММА [19], причем такое положение соблюдается при всех температурах. Об этом свидетельствует неизменность отношения масс ПС и ПММА в растворах, отвечающих максимумам бинодалей при разных температурах.

Температурная зависимость параметра взаимодействия ПС с ПММА в растворах критического состава приведена на рис. 3. Значение χ_{23}/V_1 при 298К хорошо согласуется с литературным [20]. На этом же рис. 3 приведено критическое значение χ_{23}^{kp}/V_1 , рассчитанное по уравнению [18]

$$\chi_{23}^{kp}/V_1 = \frac{1}{2} [(V_2/V_1)^{-\eta_2} + (V_3/V_1)^{-\eta_3}]^2$$

Видно, что критические значения параметра взаимодействия ПС с ПММА, рассчитанные для бинарной системы ПС – ПММА и для тройной системы ПС – ПММА – этилацетат, практически совпадают: 12 и 10 м^{-3} .

Параметр взаимодействия полимеров в растворе на порядок меньше параметра взаимодействия ПС с ПММА в отсутствие растворителя. Следовательно, в растворах даже критического состава полимеры взаимодействуют друг с другом лучше, чем в отсутствие растворителя.

При повышении температуры χ_{23}/V_1 изменяется по кривой с минимумом, что противоречит температурной зависимости $\chi_{23}/M_2 V_2^*$. Для выяснения причины такого несовпадения исследовали фазовое равновесие бинарных систем: ПС – этилацетат и ПММА – этилацетат. Результаты приведены на рис. 5. Видно, что обе системы расслаиваются как при нагревании, так и при охлаждении. Следовательно, термодинамическое средство этилацетата с ПС и ПММА должно ухудшаться и при повышении и при понижении температуры. Это приводит к предпочтительному взаимодействию полимеров друг с другом в тройной системе, поэтому параметр взаимодействия ПС – ПММА в растворе при высоких и низких температурах должен приближаться по величине к параметру взаимодействия ПС – ПММА в отсутствие растворителя, т. е. возрастать (рис. 3).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что теория Флори, развиваемая Паттерсоном, позволяет правильно рассчитывать температурную зависимость параметра взаимодействия компонентов систем: полимер — растворитель, полимер — полимер, а также количественно предсказывать критические температуры растворения. Однако полученные с помощью этой теории значения χ_{12} нельзя применять для расчета полной диаграммы состояния (бинодали и спинодали). Невозможность построения полных диаграмм состояния в данном случае обусловлена тем, что χ_{12} сложным образом зависит от ряда не связанных друг с другом параметров: концентрации, ММ, ММР полимера, природы низкомолекулярного компонента, температуры. Следовательно, χ_{12} является не функцией, а функционалом. Поэтому одним и тем же значением χ_{12} для одной и той же си-

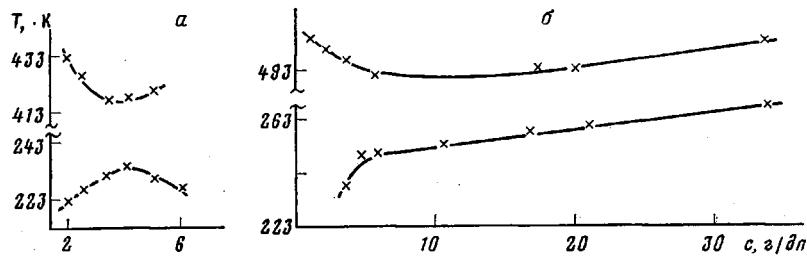


Рис. 5. Диаграммы состояния систем ПС — этилацетат (а) и ПММА — этилацетат (б)

стемы полимер — растворитель могут отвечать разные точки бинодали и спинодали при изменении указанных выше параметров. Это следует учитывать при анализе фазовых равновесий полимерных систем. Только при вариации всех определяющих χ_{12} параметров может быть найден вид функционала χ_{12} , который и следует использовать при построении бинодалей и спинодалей. В противном случае рассчитанные пограничные кривые оказываются значительно смещеными относительно экспериментальных в область меньших концентраций полимера.

Авторы благодарят А. А. Тагер за внимание к работе и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures.— J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 9, p. 1833.
2. Flory P. J. Thermodynamics of polymer solutions.— Disc. Faraday Soc., 1970, v. 49, p. 7.
3. Patterson D., Delmas G. Critical state in chain-molecule mixtures.— Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, № 3, p. 708.
4. Cowie J. M. G., McEven I. J. Phase equilibria in quasi-binary poly(α -methylstyrene) solutions.— Polymer, 1975, v. 16, p. 244.
5. Cowie J. M. G., McEven I. J. Absolute prediction of upper and lower critical solution temperatures in polymer solution from corresponding states theory: a semi-empirical approach.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1976, v. 72, № 7, p. 1675.
6. Delmas G., de Saint-Romain P. Upper and lower critical solution temperatures in polybutadiene — alkane systems. Effect of the surface-to-volume ratio of the polymer.— Europ. Polymer J., 1974, v. 10, p. 4133.
7. Saeki S., Kuwahara N., Konno S., Kaneko M. Upper and lower critical temperatures of polystyrene solutions.— Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 246.
8. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Об оценке плотности энергии когезии низкомолекулярных жидкостей и полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978, с. 544.
10. Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфуллина Н. Б. Исследование равновесия растворов полимеров методом точек промутнения и измерения объема сосуществующих фаз и их состава.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 4, с. 25.
11. Тагер А. А., Андреева В. М., Вшивков С. А., Терентьева В. П. Определение методом светорассеяния положения спинодали системы полистирол — циклогексан

- вблизи нижней критической температуры растворения.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 205.
12. Tager A. A., Andreeva V. M., Vshivkov S. A., Tjukova I. S. Phase equilibria of polystyrene solutions.— J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, v. 61, p. 283.
 13. Андреева В. М., Тагер А. А., Фоминых И. С., Замараева О. Л. Исследование методом светорассеяния положения спинодали и термодинамических параметров взаимодействия компонентов умеренно концентрированных растворов полистирола.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 286.
 14. Patterson D., Robard A. Thermodynamics of polymer compatibility.— Macromolecules, 1978, v. 11, № 4, p. 690.
 15. Flory P. J., Abe A. The thermodynamic properties of mixtures of small, nonpolar molecules.— J. Amer. Chem. Soc. 1965, v. 87, № 9, p. 1838.
 16. Hocker H., Blake G. J., Flory P. J. Equation of state parameters for polystyrene.— Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, № 8, p. 2251.
 17. Кулезнёв В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г., Злачен Л. М. Влияние молекулярного веса на взаимную растворимость полимеров.— Коллоидн. ж., 1971, т. 33, № 1, с. 98.
 18. Scott R. L. The thermodynamics of high polymer solutions. Phase equilibria in the ternary system: polymer 1-polymer-2-solvent.— J. Chem., Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 279.
 19. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
 20. Крохина Л. С., Кулезнёв В. Н. Влияние различных факторов на термодинамический параметр взаимодействия полимеров в системе растворитель — полимер — полимер.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1981.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
11.VIII.1980

ON PHASE EQUILIBRIUM OF POLYMER SYSTEMS

Vshivkov S. A., Komolova N. A.

Summary

The temperature dependences of interaction parameter χ_{12} of components calculated following Flory and Patterson equations are compared with experimental data on the phase equilibrium of solutions of polystyrene in decaline, benzene, ethyl benzene and cyclohexane as well as of the system polystyrene / PMMA. The phase equilibrium of the system polystyrene / PMMA / ethylacetate was studied in the wide temperature range, and the temperature dependence of the interaction parameter of polystyrene and PMMA in solutions of critical composition was found. The accuracy of the temperature dependence of χ_{12} calculated following Flory and Patterson equations for these polymer / solvent systems as well as the possibility of the quantitative prediction of consolute temperatures were shown. However these χ_{12} values can not be applied to the calculation of the total constitution diagram (binodals and spinodals) without the knowledge of concentration dependence of χ_{12} , as the calculated boundary curves are essentially displaced relatively experimental ones into the region of lesser concentrations of a polymer.