

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КОМПОНЕНТОВ
НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИД – ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ**

Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.

Хотя термодинамическая теория растворов полимеров, развитая к настоящему времени [1–4], позволяет предсказывать поведение смесей на основе высокомолекулярных компонентов, тем не менее фазовое равновесие в полимер-полимерных системах еще мало изучено. Экспериментально полученные диаграммы состояния полимер-олигомерных систем: полидиметилсилоксан – ПИБ, ПС – полизопрен с верхней критической температурой растворения [5, 6], ПС – поливиниловый эфир, сополимер стирола и акрилонитрила – поликаапролактон [7] с нижней критической температурой растворения до недавнего времени оставались единственными. Развитие диффузионных методов анализа зоны контактирования компонентов значительно расширило класс исследуемых объектов [8–10]. Однако только использование локального рентгеноспектрального микронализа в сочетании со сканирующей электронной микроскопией [11–13] позволило перейти к систематическому исследованию композиций на основе полимеров с достаточно высокой молекулярной массой.

Цель данной работы – изучение фазового равновесия в системе ПВХ – ПММА и влияния на него молекулярной массы одного из компонентов.

Исследовали ПВХ С-70 с $M_w = 140\ 000$ и ПММА с молекулярной массой 64 000, 112 000, 187 200, 304 200, 726 900*. Пленки полимеров толщиной 100–150 μm получали прессованием по традиционным методикам [14]. Информацию о фазовом равновесии в системах ПВХ – ПММА получали, используя метод анализа диффузионных зон [9, 12]. Пленки полимеров дублировали при 130°, давлении 30 kG/cm^2 в течение 5 мин. Затем образцы подвергали диффузионному отжигу в изотермических условиях при температурах 130–200°. Время отжига варьировали от 5 до 55 мин. Приготовленные таким образом сэндвичи срезали на ультрамикротоме вдоль границы контакта полимеров в направлении, параллельном диффузии. На поверхность среза вакуумным термическим распылением наносили слой алюминия толщиной до 500 Å и далее с помощью сканирующего электронного микроскопа «JSM-U3» и спектрометра с энергетической дисперсией фирмы «Kevex» по K_{α} -линии характеристического излучения хлора записывали диффузионные профили сначала в координатах «интенсивность излучения – глубина проникновения», затем «концентрация диффузанта ω_1 – глубина проникновения». Режимы микроанализа соответствовали оптимальным, описанным в работе [13].

На рис. 1 приведены типичные кривые распределения концентрации ПВХ ω_1 по расстоянию в области контактирования полимеров. Для всех изученных систем они имеют одинаковый характер, состоят из трех участков: двух, расположенных в областях крайних составов и характеризующих, судя по их расширению в процессе отжига, диффузионную зону взаиморастворения компонентов, и среднего участка, на котором происходит практически скачкообразное изменение состава при движении вдоль направления диффузии. Этот участок соответствует положению в системе фазовой границы. Его протяженность не зависит от молекулярной массы компонентов, условий отжига и определяется только диаметром зонда.

С увеличением температуры и уменьшением молекулярной массы ПММА (при постоянном времени отжига τ) протяженность диффузионных зон и концентрации растворов полимеров, устанавливающиеся вблизи

* Авторы благодарят Б. П. Штаркмана за предоставление образцов ПММА для исследования.

фазовой границы и соответствующие взаимной растворимости компонентов ω_1' — ПВХ в ПММА, ω_1'' — ПММА в ПВХ, увеличиваются. Найденные из кривых распределения концентрации по расстоянию при разных температурах отжига значения ω_1' и ω_1'' были использованы при построении диаграмм фазового состояния.

Нами получена информация (рис. 2) лишь об участках диаграмм состояния в интервале температур 130—200°. Низкотемпературные ветви бинодалей ($T < 130^\circ$) не могут быть реализованы использованным методом из-за потери макромолекулами вблизи T_c трансляционной диффузионной подвижности, а высокотемпературные ($T > 200^\circ$) — вследствие интенсивного термического разложения ПВХ уже на начальных стадиях отжига (при $t \leq 5$ мин).

Анализ диаграмм состояния, приведенных на рис. 2, a, показал, что для всех исследованных систем, для которых $0,45 \leq M_{\text{ПММА}}/M_{\text{ПВХ}} \leq 5,2$, участки бинодалей,

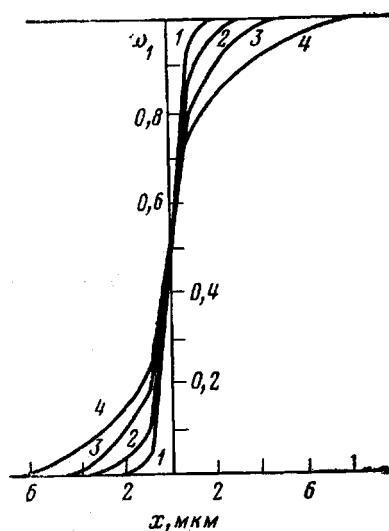


Рис. 1. Диффузионные профили в системе ПВХ — ПММА

$M = 64\ 000$; температура отжига: 1 — 130, 2 — 160, 3 — 180 и 4 — 200°; время отжига 15 мин

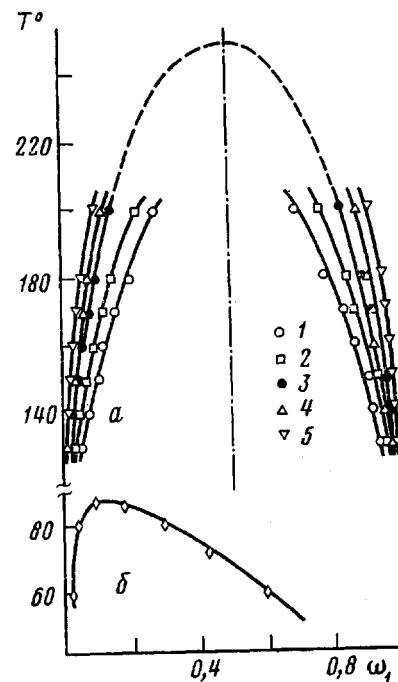


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния в системах ПВХ — ПММА (a) и ПВХ — ММА (б). ММ ПММА: 1 — 64 000, 2 — 112 000, 3 — 187 000, 4 — 304 200, 5 — 726 300

ограничивающих область двухфазного состояния смесей, представляют собой в первом приближении две симметрично расположенные кривые. Линии, проведенные через середины нод, соединяющих фигуративные точки равновесных растворов, расположены в средней области составов. Для систем, отношение молекулярных масс компонентов которых близко единице, например $112\ 000 \leq M_{\text{ПММА}} \leq 187\ 200$, эти линии параллельны осям координат и пересекают ось составов при $\omega_1 = 0,5$. Для этих систем $\omega_1' = -1 - \omega_1''$. Остальные линии располагаются по отношению к ним под небольшими углами, величины которых тем больше, чем больше $M_{\text{ПММА}}/M_{\text{ПВХ}}$ отклоняется от единицы.

Интересно отметить, что знак углового коэффициента определяется абсолютными значениями отношения молекулярных масс компонентов: если $M_{\text{ПММА}}/M_{\text{ПВХ}} > 1$, то он положителен, если $M_{\text{ПММА}}/M_{\text{ПВХ}} < 1$, то он отрицателен.

лен. Поскольку различия между этими линиями незначительны, но находятся за пределами погрешности измерений, можно полагать, что критическая концентрация растворов ПММА – ПВХ $\omega_{1, \text{кр}}$, соответствующая смешению компонентов в критической точке, близка к 0,5. В отличие от высокомолекулярных систем ПВХ – ПММА диаграмма фазового состояния в системе ПВХ – MMA * (рис. 2, б) весьма асимметрична, линия прямолинейного диаметра наклонена к оси ординат, а $\omega_{1, \text{кр}}$ системы соответствует сравнительно низкой концентрации ПВХ (таблица).

Характеристики фазового равновесия в системе ПВХ – ПММА

ММ ПММА	ВКТР *	$\omega_{1, \text{кр}}$	$x^{180^\circ} \cdot 10^4$	$x_s \cdot 10^4$	$x_H^{200^\circ} \cdot 10^4$
64000	230	0,48	2,12	-0,92	2,94
112000	234	0,49	1,55	-1,67	3,04
187000	250	0,50	1,34	-2,05	3,27
304000	262	0,51	1,21	-2,24	3,30
726000	272	0,53	1,13	-2,45	3,46
ПВХ – MMA	87	0,12 **	–	–	–

* Верхняя критическая температура растворения.

** Объемная доля ПВХ.

Области гомогенного смешения полимеров, как видно из рис. 2, а, расширяются по мере увеличения температуры, что характерно для системы с верхней критической температурой растворения. Этот эффект тем меньше, чем больше молекулярная масса ПММА. Наиболее наглядно влияние ММ полимеров на фазовое равновесие вообще и в системе ПВХ – ПММА в частности проявляется при построении диаграмм состояния в изотермических условиях в координатах «равновесная концентрация – молекулярная масса» [5, 9, 14, 15] или $\omega_1'(\omega_1'') - 1/M$ [9, 16]. Очевидно, что при таком изображении диаграмм состояния зона расслаивания оказывается заключенной между осью составов и кривой или участками кривых растворимости $\omega_1'(\omega_1'') - 1/M$ (заштрихована на рис. 3).

Представленные в этой системе координат (рис. 3) экспериментально найденные фигуративные точки равновесных растворов существующих фаз в системе ПВХ – ПММА при всех температурах образуют прямые

$$\omega_1' = \omega_{1,\infty}' + k'M^{-1},$$

$$\omega_1'' = \omega_{1,\infty}'' - k''M^{-1}$$

Здесь k' , k'' – эмпирические постоянные, $\omega_{1,\infty}'$ и $\omega_{1,\infty}''$ – растворимости компонентов при $M_{\text{ПММА}} \rightarrow \infty$. Экстраполяция этих прямых в область низких молекулярных масс ПММА до пересечения позволяет получить информацию о значениях критических $\omega_{1, \text{кр}}$ и $M_{\text{ПММА,кр}}$, при которых должна наступать полная совместимость компонентов при данной температуре отжига. Последняя в этом случае выступает в роли критической температуры смешения. Оценки показали, что повышение температуры от 160 до 200° сопровождается изменением $\omega_{1,\infty}$ от 0,01 до 0,06 весовых долей ПВХ; $M_{\text{ПММА,кр}} = 16\,000$ при 160°, 26 000 при 180° и 35 700 при 200°.

* Диаграмма состояния в системе ПВХ С-70 – MMA получена с помощью интерференционного микрометода [8].

Представлялось интересным проанализировать приведенные выше результаты с точки зрения наиболее распространенной в настоящее время теории Скотта [1]. Значение параметра взаимодействия полимеров χ определяли по уравнению

$$\chi = [\ln(\phi_1'/\phi_1'') + (1-X_1/X_2)(\phi_2' - \phi_2'')] / X_1[(\phi_2'')^2 - (\phi_2')^2],$$

которое было получено простым преобразованием уравнения бинодали. Здесь X_1 и X_2 — степени полимеризации ПВХ и ПММА соответственно, $\phi_1'(\phi_1'')$ — концентрации равновесных растворов существующих фаз в объемных долях ПВХ. Заметим, что найденные таким образом χ характер-

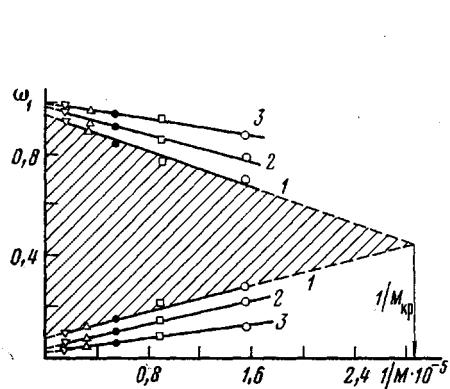


Рис. 3. Зависимость составов сосуществующих фаз от ММ ПММА при температурах 200 (1), 180 (2), 160° (3). Заштрихована зона фазового расслоения

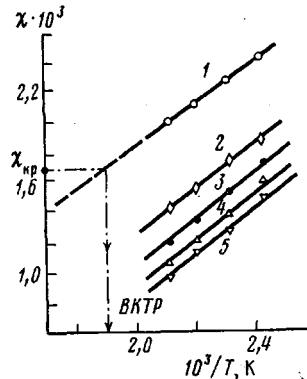


Рис. 4. Температурная зависимость параметра взаимодействия полимеров в системе ПВХ — ПММА. ММ ПММА: 1 — 64 000, 2 — 112 000, 3 — 187 000, 4 — 304 200, 5 — 726 300

ризуют взаимодействие сегментов полимеров. Результаты расчетов приведены на рис. 4 и в таблице. Можно видеть, что χ имеет небольшие положительные величины, которые тем не менее изменяются с изменением $M_{\text{ПММА}}$ и температуры вполне определенным образом. Для исследованного нами интервала температур зависимости χ от $1/T$ линейны. Их углы наклона постоянны, тогда как отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат, увеличивается по мере увеличения $M_{\text{ПММА}}$. Эта зависимость была использована для определения верхней критической температуры растворения систем, высокотемпературной ветви диаграммы состояния, энталпийного χ_h и энтропийного χ_s членов параметра взаимодействия.

С этой целью по уравнению [1]

$$\chi_{\text{кр}} = 1/2[(1/X_1)^{1/2} + (1/X_2)^{1/2}]^2$$

определяли величину критического параметра взаимодействия $\chi_{\text{кр}}$. За верхнюю критическую температуру растворения принимали температуру, соответствующую $\chi_{\text{кр}}$ на экстраполированном участке прямой $\chi - 1/T$ (рис. 4). Характерно, что найденные таким образом верхние температуры растворения (таблица) закономерно уменьшаются с уменьшением молекулярной массы ПММА, располагаясь вблизи $T_{\text{пл}}$ частично кристаллического ПВХ.

По температурной зависимости χ в области $200^\circ < T < \text{ВКТР}$ для систем с симметричной диаграммой фазового состояния по уравнению бинодали, преобразованного с учетом $\omega_1' = 1 - \omega_1''$, была рассчитана высокотемпературная ветвь диаграммы состояния системы ПВХ — ПММА (рис. 2, а, пунктирная кривая). Линейный характер зависимости χ от $1/T$, отклонение постоянной от нулевого значения позволяют применять при рассмотр-

рении фазового равновесия в системе ПВХ – ПММА соотношение

$$\chi = (\Delta H / RT\varphi_2^2) - (\Delta S / R\varphi_2^2)$$

Первый член этого выражения, в терминологии усовершенствованной теории Флори, – приведенная избыточная энталпия смешения. По определению $\chi_n = \frac{\Delta H}{RT\varphi_2^2}$. Второй член – приведенная избыточная энтропия

смешения, $-\chi_s = \frac{\Delta S}{R\varphi_2^2}$. Величину χ_s определяли по отрезку, отсекаемо-

му прямой $\chi - 1/T$ на оси ординат; χ_n по соотношению $\chi_n = \chi - \chi_s$ (таблица). Можно видеть, что χ_n является убывающей функцией температуры, что и обусловливает наблюдаемое снижение χ с T . С увеличением $M_{\text{ПММА}}$ χ_n увеличивается, в то время как ΔH (угол наклона прямой) остается практически постоянной, что определяется, по-видимому, независимостью параметров растворимости полимеров от молекулярной массы в исследованном диапазоне их степеней полимеризации. Отрицательные значения χ_s соответствуют $\Delta S > 0$. Они заметно возрастают с увеличением $M_{\text{ПММА}}$. Положительные значения ΔS естественны для систем с верхними критическими температурами растворения.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
17 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 87.
2. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
3. L. P. McMaster, Macromolecules, 6, 760, 1973.
4. K. Koningsveld, L. A. Kleintjens, J. Polymer Sci., 61, 222, 1977.
5. G. Allen, G. Gee, J. Nicholson, Polymer J., 2, 8, 1961.
6. D. McIntger, M. Rondus, Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 10, 531, 1969.
7. T. Nishi, K. Kwei, Polymer, 16, 285, 1975.
8. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., А17, 2603, 1975.
9. А. Е. Чалых, Н. Н. Авдеев, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Докл. АН СССР, 238, 893, 1978.
10. Н. Н. Авдеев, А. Е. Чалых, Ю. Н. Мойса, Р. С. Барштейн, Высокомолек. соед., А22, 945, 1980.
11. А. Е. Чалых, И. Н. Сапожникова, А. Л. Алиев, Докл. АН СССР, 238, 1144, 1978.
12. А. Д. Алиев, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, т. 1, Рига «Зиннатне», 1977, стр. 7.
13. А. Е. Чалых, И. Н. Сапожникова, А. Д. Алиев, Высокомолек. соед., А21, 1664, 1979.
14. Получение и свойства ПВХ, под ред. Е. Н. Зильбермана, «Химия», 1968.
15. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.
16. А. Е. Чалых, Н. Н. Авдеев, С. М. Межиковский, Высокомолек. соед., Б22, 464, 1980.