

УДК 541.64 : 532.77

**О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СОВМЕСТИМОСТИ СМЕСЕЙ  
ПОЛИМЕРОВ В ОБЩЕМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

*Будтос В. П., Гашмухамедов С. А., Сугаева Н. Н.,  
Хамракулов Г. Х., Минскер Е. С.*

Получены упрощенные выражения для зависимости спинодали и оптической плотности растворов смесей полимеров от состава, ММ и т. д. Проанализированы экспериментальные данные для растворов смесей СКИ – ПС, СКИ – ПВХ, ТАЦ – полигексадецилметакрилат. Теоретические закономерности качественно и в некоторых случаях количественно описывают экспериментальные данные. Вычислены параметры, характеризующие совместимость полимеров в растворе.

Модификация свойств полимерных материалов с помощью растворения смесей полимеров в общем растворителе или полимеризации мономера в присутствии другого полимера широко распространена в технологии. В связи с этим оценка совместимости полимеров в растворителе и определение их фазовых диаграмм давно привлекают внимание исследователей [1, 2]. Несмотря на то что основы решения этой проблемы были заложены около 30 лет назад (Флори, Скотт, Томпа), расчет фазовых диаграмм и их количественная интерпретация затруднительна. В работе [3] был предложен метод расчета фазовых диаграмм бинарных систем с использованием разложения химических потенциалов в ряд по величине исключенного объема работы. В работах [4, 5] этот метод был применен для расчета спинодалей и флуктуаций концентрации в тернарной системе.

Хорошо известно, что для оценки фазовых диаграмм растворов смесей полимеров используют оптические свойства систем [1, 6–9]. При этом обнаружено, что при некоторой концентрации, меньшей предела расслоения, резко возрастает оптическая плотность раствора. Величина этой концентрации, так же как и предел расслоения, зависит от состава смеси, ММ, взаимодействия компонент.

В настоящей работе приводятся соотношения, описывающие эти закономерности, и проводится их сопоставление с экспериментальными данными.

В работе [4] на основе теории соответствующих состояний дана оценка величин  $\chi_{is}$  – параметров термодинамического взаимодействия компонент смесей. Вводя приведенный исключенный объем

$$\varepsilon_i = 2\chi_{is} - 1 \quad (1)$$

(индекс  $s$  означает, что соответствующая величина относится к растворителю), можно оценить вклад различных слагаемых в выражения для свободной энергии системы и ее производных по концентрации  $\varphi$ . Тогда уравнение для спинодали  $\varphi_c = \varphi_c(\varepsilon)(\varepsilon(T))$  тернарной системы имеет вид

$$1 - \varepsilon m_w \varphi_c + m_w \varphi_c^2 - \varphi_c^2 (1 - \varphi_c) B = 0, \quad (2)$$

где  $m_w$  – отношение средневесовой ММ макромолекул к массе растворителя;  $\varepsilon = [\varepsilon_1 x_1 m_1 + \varepsilon_2 x_2 m_2] m_w^{-1}$  ( $x_i$  – доли компонент в смеси,  $m_i$  – отношение ММ компонента к ММ растворителя),

$$B = x_1 x_2 m_1 m_2 E, \quad (3)$$

где

$$E = (\chi_{1s} - \chi_{2s})^2 + \chi_{12}^2$$

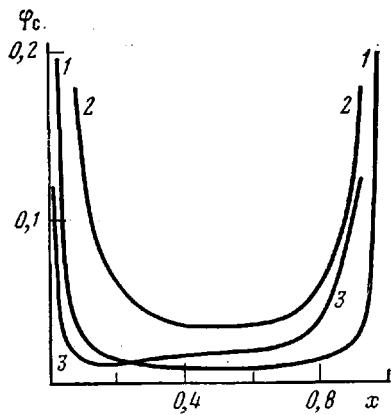


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости  $\varphi_c$  от  $x$ , рассчитанные по формуле (5) при  $\varepsilon=-0,2$ : 1 —  $m_1=m_2=10^3$ ,  $E=0,1$ ; 2 —  $m_1=m_2=10^3$ ,  $E=0,03$ ; 3 —  $m_1=10^3$ ,  $m_2=10^4$ ,  $E=0,03$

Рис. 2. Зависимости  $\Delta D$  от  $x$ , рассчитанные по формуле (11) при  $a=0,3$ ;  $\varphi=0,02$  (1, 2, 5), 0,01 (3), 0,03 (4): 1 —  $m_1=10^3$ ,  $m_2=10^4$ ,  $E=0,03$ ; 2, 3 —  $m_1=m_2=10^3$ ,  $E=0,03$ ; 4, 5 —  $m_1=m_2=10^3$ ,  $E=0,1$

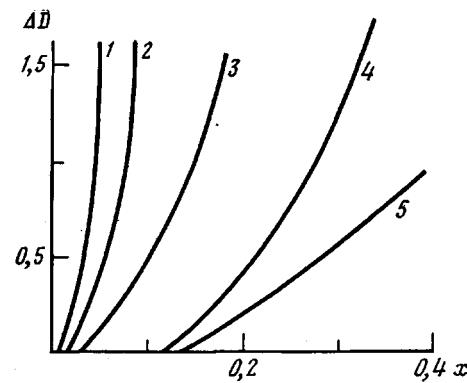


Рис. 2

В случае  $\varepsilon>0$  (плохой растворитель) фазовая диаграмма (кривая спинодали  $\varphi_c=\varphi_c[\varepsilon(T)]$ ) для тернарной системы является модификацией спинодальной кривой для бинарной системы [4]. Наибольший интерес имеют часто встречающиеся в практике растворы полимеров в хорошем растворителе ( $\varepsilon=-0,1 \div -1$ ). В этом случае фазовое разделение в тернарной системе может наблюдаться только при  $B>m_w$ . В области малых концентраций (левая ветвь спинодали) получаем для концентрации  $\varphi_c$  на спинодальной кривой

$$\varphi_c = \frac{\sqrt{\varepsilon^2 m_w^2 + 4B - 4m_w - \varepsilon m_w}}{2(B-m_w)} \quad (4)$$

Для наиболее часто встречающегося случая ( $|\varepsilon|m_w < B - m_w < \varepsilon^2 m_w^2$ ) соотношение (4) упрощается

$$\varphi_c = \frac{|\varepsilon| m_w}{B - m_w} \quad (5)$$

Это соотношение поддается проверке с помощью экспериментальных данных. Из формул (3) и (4) видно, что  $\varphi_c$  убывает с ростом  $x$ , достигает минимума и далее снова растет (рис. 1). При этом в случае  $m_1 \approx m_2$  наблюдается симметричная кривая  $\varphi_c(x)$  с минимумом. Минимальное значение  $\varphi_c$  дается выражением

$$\varphi_{c\min} \approx \frac{4|\varepsilon|}{mE} \quad (6)$$

и является аналогом известной формулы Скотта<sup>1</sup>:  $\varphi_c \sim m^{-1}$ .

Для  $m_1 \neq m_2$   $\varphi_c(x)$  является асимметричной кривой. При этом кривая  $\varphi_c(x)$  резко сдвинута в сторону малых добавок высокомолекулярного полимера (рис. 1, левая часть кривой 3). Правая часть этой кривой свидетельствует о менее значительном влиянии величины ММ как добавляемого, так и исходного полимеров. Наличие экспериментальных данных по зависимости  $\varphi_c$  от  $x$  позволяет определить основной параметр  $E$ .

Очень часто о фазовом разделении судят, измеряя оптическую плотность  $D$  раствора. Оптическая плотность раствора пропорциональна  $\ln \langle \Delta \varphi^2 \rangle$ , где  $\langle \Delta \varphi^2 \rangle$  — квадрат флуктуации концентрации.

<sup>1</sup> Для раствора монодисперсного полимера  $\varphi_c \sim m^{-0,5}$ .

Для тернарной системы  $\langle \Delta\varphi^2 \rangle$  равно [10]

$$v^2 \langle \Delta\varphi^2 \rangle = 2 \frac{v_1^2(\psi_1 + \psi_s) + v_2^2(\psi_2 + \psi_s) - 2v_1v_2\psi_s}{\psi_s\psi_1 + \psi_s\psi_2 + \psi_1\psi_2}, \quad (7)$$

где  $\psi_i = \frac{1-m_i\chi_i\varphi_i}{m_i\varphi_i}$  [11]. Здесь  $v_i$  — инкременты показателя преломления компонент раствора,  $\chi_i = \chi_{12} + \chi_{1s} - \chi_{2s}$  и т. д. Индексы 1, 2 означают величины, относящиеся к полимерным компонентам.

Для анализа рассмотрим частный случай тернарной системы, когда один из полимеров имеет инкремент показателя раствора, равный нулю ( $v_2=0$ , полимер-невидимка). Тогда соотношения упрощаются, хотя общность выводов не изменяется. Как показывает анализ экспериментальных данных [7–9, 12, 13], в широкой области составов (однофазная система, малые  $\varphi$ ) наблюдается аддитивность мутности раствора:  $D_a = x_1D_1 + x_2D_2$ . Когда система подходит к фазовому разделению, мутность системы значительно возрастает. Рассмотрим  $D - D_a = \Delta D$ . Тогда [5] получаем<sup>2</sup>

$$\Delta D = \frac{\varphi[(B-m_w)\varphi - am_w|\varepsilon|]}{(1+|\varepsilon|m_w\varphi)\left(1-\frac{\varphi}{\varphi_c}\right)}, \quad (8)$$

где  $a$  — эмпирическая константа, принятая здесь равной 0,3. В общем случае, величина  $a$  определяется как оптическими свойствами системы, так и чувствительностью измерительных приборов.

Концентрация  $\varphi_a$ , при которой наблюдается отклонение  $D$  от аддитивного значения, дается

$$(B_a - m_w)\varphi_a = a|\varepsilon|m_w \quad (9)$$

Для значений  $B$ , рассматриваемых здесь ( $|\varepsilon|m_w < B - m_w < \varepsilon^2 m_w^2$ ) соотношения (8), (9) значительно упрощаются

$$\varphi_a = a\varphi_c \quad (10)$$

$$\Delta D = \frac{\varphi - a\varphi_c}{\varphi_c - \varphi} \quad (11)$$

(напомним, что  $\varphi_c$  дается соотношением (5) и является функцией как состава смеси, так и ММ компонент). На рис. 1, 2 для примера приведены рассчитанные зависимости  $\varphi_c$  и  $\Delta D$  от  $x$ . Видно, что эти зависимости качественно описывают наблюдающиеся экспериментальные закономерности. Так, с ростом концентрации раствора рост  $\Delta D$  с  $x$  наблюдается раньше при меньших значениях  $x$ , и он более крутой. Аналогичные закономерности для  $\Delta D(x)$  наблюдаются с ростом ММ.

Из приведенных соотношений, учитывая сделанные приближения, получаем для обычно определяемых экспериментально величин [9, 12, 13]

$$\left. \frac{d\Delta D}{dx} \right|_{\varphi \rightarrow \varphi_a} \cong \frac{\varphi m_2 E}{|\varepsilon|} \quad (12)$$

$$\left. \frac{d^2\Delta D}{dx d\varphi} \right|_{\varphi \rightarrow \varphi_a} \cong \frac{m_2 E}{|\varepsilon|} \quad (13)$$

Из приведенных соотношений также легко определить величину  $E$ .

Прежде всего рассмотрим данные по величинам  $\Delta D$ , полученные для растворов СКИ+ПС+толуол и ПВХ+СКИ+ТГФ (рис. 3). Сопоставление рис. 2 и 3 показывает их качественное соответствие: с ростом концентрации раствора кривая сдвигается к оси абсцисс; при добавлении более низкомолекулярного полимера все явление разыгрывается в области больших  $x$ .

<sup>2</sup> Более общие и сложные соотношения приведены в работах [4, 5].

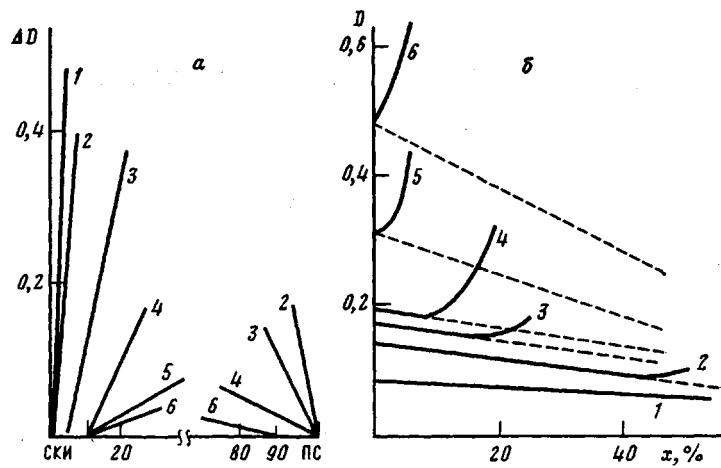


Рис. 3

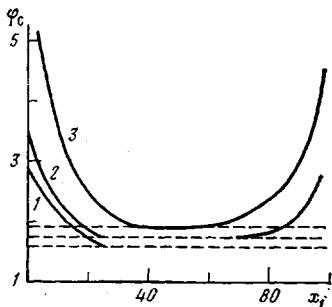


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\Delta D$  от  $x$  (а) и  $D$  от  $x$  (б): штриховые прямые – аддитивные значения  $D$ , сплошные – экспериментальные зависимости для растворов СКИ ( $10^6$ ) + ПС ( $5,7 \cdot 10^5$ ) в толуоле при  $\varphi = 1,93$  (1), 2,2, (2); 2,40 (3); 2,95 (4); 3,7 (5); 4,77 (6) (а) и для растворов в СКИ ( $10^6$ ) + ПВХ ( $10^5$ ) в ТГФ при  $\varphi = 1$  (1); 2 (2); 2,75 (3); 3,0 (4); 5 (5) и 8 (6) (б)

Рис. 4. Зависимость  $\varphi_c$  от  $x$  для СКИ ( $10^6$ ) + ПС ( $10^5$ ).  $[ПС] = 5,7$  (1); 8,2 (2); 13,6 (3)

В работах<sup>3</sup> [9, 13] подробно исследована зависимость  $\varphi_c$  от  $x$  для систем ПС+СКИ+толуол и СКИ+ПВХ+ТГФ разных ММ. На рис. 4 в качестве примера приведены зависимости  $\varphi_c$  от  $x$ . Используя соотношения (5) и (3) (принимали  $\varepsilon = -0,2$  для растворов в толуоле и ТГФ и  $\varepsilon = -0,1$  для растворов в декалине), можно построить зависимость  $B$  от  $x$  (рис. 5). Поскольку молекулярные массы ПС и СКИ сравнительно близки (отношение ММ  $\sim 0,6$ – $0,8$ ), зависимости  $B$  от  $x$  выражаются симметричными кривыми. Для системы ПВХ+СКИ+ТГФ отношение ММ составляет 0,1 и зависимость  $B$  от  $x$  асимметрична. Из сопоставления теоретического соотношения (3) для  $B$  и экспериментальных данных были получены значения  $E/M_s$  (таблица). На рис. 6 приведены зависимости  $E/M_s M_{\text{ски}}$  от  $M_{\text{пс}}$ .  $M_s$  – молекулярная масса растворителя.

Величины  $E/M_s$  можно определить и по соотношению  $\frac{d^2 \Delta D}{dx d\varphi} = \frac{M_{\text{пс}} E}{|\varepsilon| M_s}$ .

На рис. 6 также приведены зависимости  $E/M_s M_{\text{ски}}$  от  $M_{\text{пс}}$ , определенные из величин  $\frac{d^2 \Delta D}{dx d\varphi}$  [9, 13]. Фактически, полученные таким образом данные совпадают с данными, рассчитанными из зависимостей  $\varphi_c(x)$ . Для растворов СКИ+ПС в толуоле величина  $E/M_s M_{\text{ски}} \sim M_{\text{пс}}$ , в декалине  $\sim M_{\text{пс}}^{-0,9}$ . К сожалению, экспериментальных данных мало для того, чтобы более четко выявить значения коэффициентов, хотя качественно полученные закономерности не противоречат теоретическим [3, 4].

<sup>3</sup> В этих работах не определяли истинную спинодаль, а находили предельную концентрацию раствора перед фазовым разделением при длительности наблюдения 1 сут.

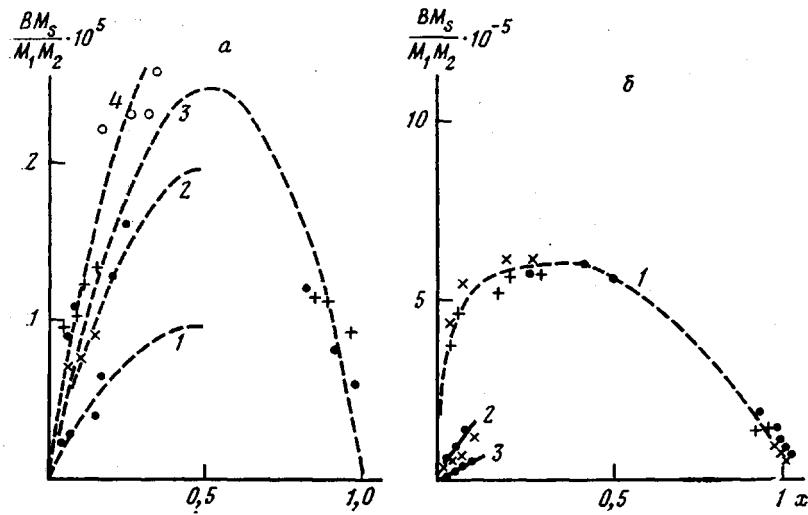


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $BM_s / (M_1 M_2)$  от состава смеси  $x$ . а: СКИ+ПС в толуоле;  $M_{\text{СКИ}} \cdot 10^{-5} = 6$  (1, 4) и 10 (2, 3);  $M_{\text{ПС}} \cdot 10^{-5} = 13,6$  (1, 2); 5,7 – 8,2 (3) и 1,1 (4); б: 1 – СКИ+ПВХ в ТГФ (значение  $M$  в таблице); 2, 3 – СКИ+ПС в декалине ( $M_{\text{ПС}} \cdot 10^{-5} = 5,7$ –8,2 (2) и 13,6 (3))

Рис. 6. Зависимость  $E/M_s M_{\text{СКИ}}$  от ММ для растворов ПС в толуоле (1) и в декалине (2) по данным  $\Delta D(x)$  (A) и по данным  $\varphi_c(x)$  (B)

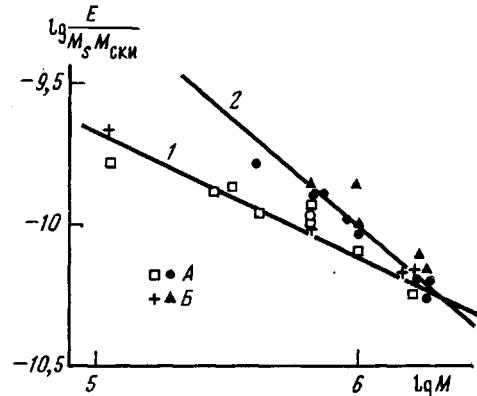


Рис. 6

Рассмотрим теперь данные работы [12] по оптической плотности растворов смеси ТАЦ с  $M=7,4 \cdot 10^4$  и одного из двух образцов полиглицидилметакрилата (ПГМА) с  $M=2,5$  и  $6 \cdot 10^4$  в хлороформе. Экспериментальных данных для этой системы меньше, чем для системы СКИ+ПС. Однако общие закономерности такие же: существует область составов, где  $D=D_a$ ;

#### Значения $E/M_s$

Полимеры в смеси	$M_{\text{СКИ}} \cdot 10^{-5}$	$M_{\text{ПС}} \cdot 10^{-5}$	Растворитель	$E / M_s \cdot 10^6$
СКИ + ПС	10	5,7	Толуол	10
	10	8,2		10
	10	13,6		8
СКИ + ПС	6	1	»	13
	6	13,6		4
СКИ + ПС	10	5,7	Декалин	14
	10	8,2		14
	10	3,6		7
СКИ + ПВХ	10	0,8 *	ТГФ	70 (при $x \rightarrow 0$ )
	10	1,0 *		20 (при $x \rightarrow 0$ )
	10	1,25 *		

\* Молекулярная масса ПВХ.

с ростом  $\varphi$  появляются величины  $x_a$ , при которых  $\Delta D > 0$  и т. д. Величины  $\frac{d^2 \Delta D}{dx d\varphi} = 120$  и  $240$  для ПГМА с  $M=2,5$  и  $6 \cdot 10^4$  соответственно. Если принять, что  $|\varepsilon|=0,2$ , то величины  $E/M_s \cdot 10^4$  равны  $9,6$  и  $8$  соответственно. Эти величины в 10 раз больше, чем для системы СКИ+ПС, т. е. система ТАЦ+ПГМА менее совместима. Считая, что  $M_s \sim 100$ , получаем  $E \sim 0,1$ . Предполагая, что  $E \sim (\chi_{1s} - \chi_{2s})^2$ , находим, что величина  $\chi_{1s} - \chi_{2s} \approx 0,3$  близка к экспериментально определенному значению [12]. Интересно отметить, что по величине  $\frac{d^2 \Delta D}{d\varphi dx}$  можно определить и  $\varphi_{\min}$  (формулы (6) и (13)). Она составляет  $0,4\text{--}0,8\%$  для ММ  $(2,5\text{--}6) \cdot 10^4$ . Экспериментально эту величину не определяли, однако интервал может быть оценен:  $(0,5\text{--}1,2)\%$  для полимера с  $M \sim 6 \cdot 10^4$  и  $(2\text{--}5)\%$  для ПГМА с  $M \sim 2,5 \cdot 10^4$ , что близко к теоретическому результату. Необходимо заметить, что ТАЦ — жесткоцепной полимер, тем не менее полученные соотношения позволяют по крайней мере полу количественно описать экспериментальные закономерности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 320.
2. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М.: Химия, 1981, с. 272.
3. Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 493.
4. Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 938.
5. Будгов В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 951.
6. Липатов С. М. Коллоид. журн., 1960, т. 22, № 4, с. 639.
7. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Ляпин Ю. И., Догадкин Б. А. Коллоид. журн., 1964, 26, № 3, с. 475.
8. Крохина Л. С., Кулезнев В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1981.
9. Будгов В. П., Сигаева Н. Н., Акимова С. Д., Рутман Г. И., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 37.
10. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1, с. 584.
11. Scott R. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 2, p. 268.
12. Хамракулов Г., Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. Узб. хим. журн., 1982, № 4, с. 23.
13. Сигаева Н. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Ин-т химии АН ССР, 1981.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
27.IV.1984

## ON THE QUANTITATIVE EVALUATION OF COMPATIBILITY OF POLYMER MIXTURES IN COMMON SOLVENT

*Budtov V. P., |Tashmukhamedov S. A.,| Sigaeva N. N.,  
Khamrakulov G. Kh., Minsker K. S.*

### Summary

The simplified expressions for the dependence of spinodal and optical density of solutions of polymer mixtures on composition, MM are derived. The experimental data for solutions of IR-PS, IR-PVC, cellulose triacetate-polyhexadecyl methacrylate mixtures are analysed. The theoretical regularities qualitatively and sometimes quantitatively describe the experimental data. The parameters characterizing the compatibility of polymers in solution are calculated.