ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 12

УДК 541.64:536.7:539.2:532.77

СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ВБЛИЗИ ВЕРХНИХ И НИЖНИХ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАСТВОРЕНИЯ

Вшивков С. А.

Изучено фазовое равновесие, концентрационные и температурные зависимости светорассеяния, оптической плотности и вязкости растворов полистирола в циклогексане, полиоксипропилендиола в воде, гексане и октане. Обнаруженные вблизи температур фазового разделения процессы ассоциации макромолекул сопоставлены с термодинамическими критериями верхних и нижних критических температур растворения.

Известно [1—3], что в растворах полимеров задолго до достижения критических температур растворения (**КТР**) при приближении к ним наблюдается изменение всех термодинамических функций, свидетельствующее о непрерывной перестройке структуры растворов; резко возрастают флуктуации концентрации и размеры рассеивающих частиц [4, 5]. ВКТР и НКТР обладают различными термодинамическими критериями, а именно: для ВКТ характерны положительные избытки энтальпий и энтропий смешения ($H^E>0$ и $S^E>0$), для НКТР $H^E<0$ и $S^E<0$ [6]. Поскольку энтальпия и энтропия — структурно-чувствительные параметры, было высказано предположение [7], что структурообразование должно происходить по-разному при приближении к ВКТР и НКТР. Однако практически нет работ, в которых проводилось бы сопоставление структуры растворов полимеров вблизи различных КТР с величинами энтальпий и энтропий смешения. В этой связи задача настоящей работы — изучение механизма структурообразования вблизи ВКТР и НКТР для растворов ПС в циклогексане, водных и гексановых растворов полиоксипропилендиола (**ПОПД**) — систем со всеми типами критических температур растворения, наблюдаемыми при аморфном разделении фаз,— и сопоставить полученные результаты с величинами H^E и S^E, известными для этих систем.

Исследовали ПС с $\bar{M}_w=3{,}3\cdot10^6$ и ПОПД с $\bar{M}_n=1000$ [8]. В качестве растворителей использовали циклогексан, воду, *н*-гексан и *н*-октан, которые очищали по методикам, описанным в работе [9]. Для изучения фазового равновесия систем использовали метод Алексеева [8]. Светорассеяние определяли по методике [10]. Оптическую плотность растворов изучали с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56. Растворы перед измерением оптической плотности очищали фильтрованием через фильтр Шотта № 4, а для измерения светорассеяния — через бактериологические ультрафильтры. Инкременты показателя преломления определяли с помощью интерференционного рефрактометра ИРФ-23. Вязкость измеряли с помощью вискозиметра Уббелоде.

На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы ПС — циклогексан, определенная ранее [8]. Видно, что данная система обладает ВКТР и НКТР, т. е. растворы ПС расслаиваются и при охлаждении и при нагревании.

Кривые точек помутнения растворов ПОПД приведены на рис. 1, из которого следует, что водные растворы полиэфира расслаиваются при нагревании (система с НКТР), а растворы ПОПД в гексане и октане — при охлаждении (системы с ВКТР). При этом чем длиннее цепочка молекулы растворителя, тем выше ВКТР.

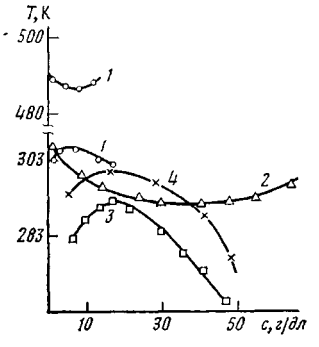

Рис. 1

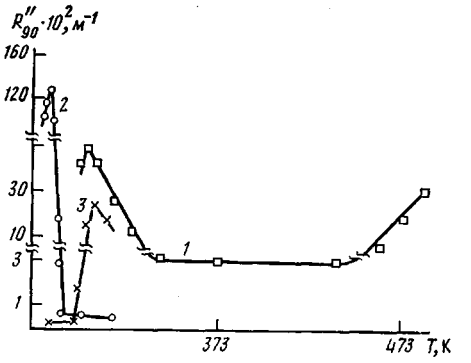

Рис. 2

Рис. 1. Пограничные кривые систем ПС – циклогексан (*1*), ПОПД – вода (*2*), ПОПД – гексан (*3*) и ПОПД – октан (*4*)

Рис. 2. Температурная зависимость R_{90}'' для растворов ПС – циклогексан (*1*), ПОПД – гексан (*2*) и ПОПД – вода (*3*). c=2,05 (*1*); 13,9 (*2*) и 20 г/дл (*3*)

На рис. 2 представлена типичная температурная зависимость избыточного светорассеяния R_{90}'' растворов ПС и ПОПД, определенная под углом рассеяния θ=90°. Видно, что задолго до фазового расслоения светорассеяние раствора ПС начинает постепенно увеличиваться и резко возрастает за ~20° до температуры фазового разделения $T_{фр}$. Такая зависимость отражает рост размеров флуктуаций концентраций $\overline{(\Delta c)^2}$, величины которых, рассчитанные по методике [5], приведены в таблице (для высоких температур ~480 К величины $\overline{(\Delta c)^2}$ не могли быть рассчитаны из-за трудностей определения инкрементов показателя преломления). Уменьшение светорассеяния обусловлено разделением мутного раствора на два прозрачных слоя.

В отличие от системы ПС – циклогексан для растворв ПОПД R_{90}'' начинает возрастать только за 3–5° до $T_{фр}$, что связано с малыми размерами макромолекул ПОПД. Рассчитанные значения флуктуаций концентрации в растворах ПОПД приведены в таблице, из которой следует, что $\overline{(\Delta c)^2}$ возрастают при приближении к $T_{фр}$. В гексановом растворе ПОПД флуктуации концентрации в 5 раз больше, чем в водном, так как гексан является более плохим растворителем. Об этом свидетельствуют значения вторых вириальных коэффициентов, приведенные в таблице.

Для растворов ПС и ПОПД исследовали также зависимость приведенной вязкости от величины $\Delta T = |T - T_{фр}|$, характеризующей степень удаления раствора от температуры расслаивания. Было обнаружено различное поведение растворов ПС разных концентраций. Так, характеристиче-

Размеры флуктуаций концентраций при разных температурах

Система	$A_2 \cdot 10^4$, $\frac{м^3 \cdot моль}{кг^2}$ *	T, К	$\overline{(\Delta c)^2}$, $(кг/м^3)^2$
ПС – циклогексан (c=2,05 г/дл)	–	320	2,2
		313	4,6
		307	16,0
ПОПД – вода (c=20 г/дл (20%))	+30	290	0,59
		293	0,62
		295	0,69
ПОПД – гексан (c=13,9 г/дл (20%))	–50	293	3,2
		298	2,9
		303	2,7

* При 292 К.

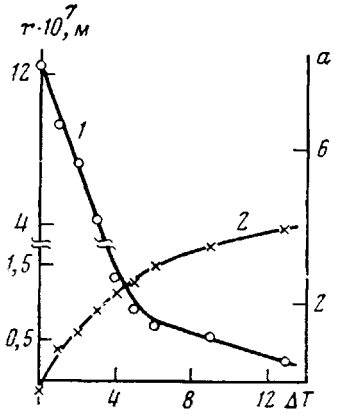

Рис. 3

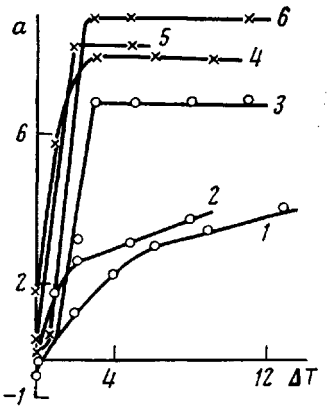

Рис. 4

Рис. 3. Типичные температурные зависимости размеров r надмолекулярных частиц (*1*) и параметра a (*2*) для системы ПОПД – вода при c=16 г/дл

Рис. 4. Температурные зависимости параметра a для систем ПОПД – вода (*1–3*) и ПОПД – гексан (*4–6*) при c=16 (*1*, *5*), 45 (*2*), 10 (*3*, *6*) и 35 г/дл (*4*)

ская и приведенная вязкость разбавленных растворов с уменьшением ΔT, т. е. с ухудшением качества растворителя, уменьшаются. При концентрациях, близких к критической $c_{кр}$=2,1±0,1 г/дл, в области ΔT=1–17° приведенная вязкость практически не изменяется. Для $c > c_{кр}$ при приближении к $T_{фр}$ вязкость растворов возрастает тем резче, чем больше концентрация.

Таким образом, ухудшение качества растворителя по-разному сказывается на вязкости разбавленных и концентрированных растворов. Аналогичные закономерности были получены в работе [11] для растворов ПС в этилбензоле. Авторы работы [11] объясняют полученные закономерности влиянием растворителя как на конформации макромолекул, что проявляется в изменении вязкости разбавленных растворов, так и на степень их ассоциации. Увеличение ассоциации макромолекул при понижении температуры приводит к росту вязкости концентрированных растворов. При $c \approx c_{кр}$ вблизи ВКТР макромолекулы находятся в глобулярной конформации, как это было показано в работах [12, 13]. Поэтому понижение температуры не оказывает заметного влияния на их размеры, а следовательно, и на приведенную вязкость.

Молекулы олигомерного ПОПД не способны к существенным конформационным изменениям. Поэтому характеристическая и приведенная вязкости разбавленных растворов не изменяются с температурой. Для более концентрированных растворов при приближении к $T_{фр}$ наблюдается возрастание вязкости, обусловленное ассоциацией макромолекул.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в растворах ПОПД и ПС при приближении к $T_{фр}$ происходят процессы структурообразования. Для определения размеров образующихся надмолекулярных частиц в растворах ПОПД использовали метод спектра мутности [14]. С этой целью исследовали температурную и спектральную зависимости оптической плотности $D=f(T, \lambda)$ растворов ПОПД и по данным таблиц [14] рассчитывали характерный размер r надмолекулярных частиц.

На рис. 3 приведены величины r и значения необходимого для их расчета параметра $a=-d \lg D / d \lg \lambda$ в зависимости от ΔT. Увеличению r отвечает уменьшение a. Аналогичная зависимость наблюдается для гексановых растворов ПОПД. Поэтому в дальнейшем при обсуждении изменения размеров надмолекулярных частиц использовали параметр a, величину которого можно экспериментально определить для любых ΔT, тогда как r может быть рассчитан только для a<4, т. е. для малых ΔT, когда частицы достаточно велики.

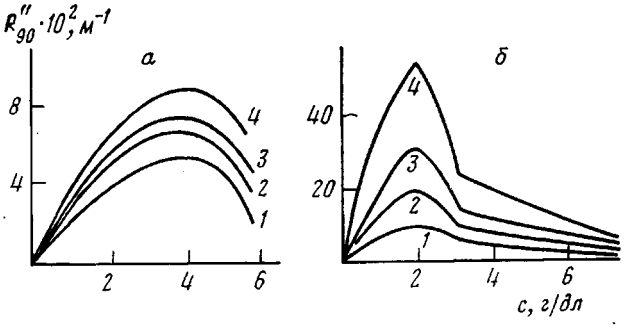

Рис. 5. Концентрационные зависимости светорассеяния для системы ПС – циклогексан вблизи НКТР (*а*) и ВКТР (*б*) при разных температурах. *а*: T=472,7 (*1*); 477,2 (*2*); 479,2 (*3*) и 482,2 К (*4*); *б*: T=320,2 (*1*); 311,2 (*2*); 309,2 (*3*) и 307,2 К (*4*)

На рис. 4 представлена температурная зависимость параметра a для растворов ПОПД в воде и гексане. Видно, что при приближении к $T_{фр}$ a уменьшается, следовательно, размеры частиц возрастают. Наибольшее возрастание r (от 0,05 до 2 мкм) наблюдается непосредственно вблизи $T_{фр}$. При этом в концентрированных водных растворах ПОПД ассоциация макромолекул наблюдается уже за 10–12° до $T_{фр}$, а в гексановых растворах ассоциация начинается только с $\Delta T\approx 2°$, причем в водных растворах размеры надмолекулярных частиц всегда больше, чем в гексановых. Так, для системы ПОПД – гексан величины r даже для ΔT=1° меньше 0,025 мкм и не могут быть рассчитаны методом спектра мутности, поскольку $a>4$. Для более разбавленных растворов эти различия проявляются менее резко.

В системе ПОПД – вода в состав надмолекулярных частиц входят молекулы воды, образующие водородные связи с макромолекулами ПОПД, что было доказано спектроскопически [15]. Это сопровождается выделением тепла ($H^E<0$) и уменьшением энтропии ($S^E<0$), обусловленным взаимной ориентацией разнородных молекул [16].

В системе ПОПД – гексан входящие в состав надмолекулярных частиц макромолекулы ПОПД образуют друг с другом водородные связи [17], а молекулы гексана связаны с молекулами полиэфира в основном дисперсионным взаимодействием, т. е. слабее, чем в водных растворах. Поэтому взаимное смешивание компонентов сопровождается поглощением тепла ($H^E>0$) и возрастанием энтропии ($S^E>0$), обусловленным разупорядочением системы и бóльшим вкладом комбинаториальной энтропии [16].

Таким образом, структура растворов ПОПД вблизи верхней и нижней критических температур различна, что согласуется с различием в знаках избыточных энтальпий и энтропий.

Для изучения процессов структурообразования и определения размеров рассеивающих свет частиц в растворах ПС использовали методы рэлеевского светорассеяния и критической опалесценции [13].

На рис. 5 представлены данные по концентрационной зависимости избыточного рэлеевского светорассеяния растворов ПС вблизи ВКТС и НКТС. Видно, что эти зависимости имеют экстремальный характер, подобно тому, как это наблюдали раньше для растворов ПС [18, 19] при низких температурах. В области высоких температур, близких к НКТР особого типа, такая зависимость получена впервые.

Возрастание R_{90}'' с концентрацией обусловлено, по-видимому, увеличением числа рассеивающих свет частиц, которые при дальнейшем повышении концентрации могут образовывать крупные ассоциаты макромолекул [19] и затем более сложные структуры типа флуктуационных сеток. Это приводит к уменьшению оптической микронеоднородности системы и к падению светорассеяния.

Следует отметить, что максимумы кривых в обоих случаях отвечают критическим концентрациям. При этом по порядку величины значения R_{90}'' вблизи различных критических температур практически совпадают для одинаковых ΔT.

Определенные в работе [20] радиусы инерции макромолекул ПС и радиусы действия межмолекулярных сил в растворах критических составов практически совпадают: 130 и 78 Å для ВКТР; 110 и 73 Å для НКТР соответственно. Это согласуется с работой [21], в которой было показано, что размеры макромолекул ПС при двух θ-температурах (верхней и нижней) одинаковы.

Таким образом, в растворах ПС в циклогексане при приближении к критическим температурам происходит изменение конформаций макромолекул и степени их ассоциации. При этом механизм структурообразования вблизи различных критических температур одинаков. Такой результат на первый взгляд не согласуется с различными знаками H^E и S^E вблизи ВКТР и НКТР, известными для изученной системы [22]. По-видимому, это связано с тем, что энтальпия и энтропия смешения являются разностями между соответствующими функциями раствора (далее соответствующие величины обозначены индексом р) и чистых компонентов (H_i°, S_i°)

$$\Delta H = H_p - \sum n_i H_i^\circ, \quad \Delta S = S_p - \sum n_i S_i^\circ,$$

где n_i — мольная доля i-го компонента. В области высоких температур (НКТР особого типа), по-видимому, очень велики энтропии и энтальпии исходных компонентов. Именно этим и объясняется отрицательное значение разности ΔH и ΔS. Поэтому знаки H^E и S^E при ВКТР и НКТР различны, хотя структура растворов одинакова. Следовательно, различие в знаках структурно-чувствительных параметров энтальпии и энтропии, определенных при разных температурах, не обязательно свидетельствует о различии в структуре растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Delmas G., Patterson D.* Polymer, 1966, v. 7, № 10, p. 513.
2. *Тагер А. А., Адамова Л. В., Цилипоткина М. В., Кулешева Р. К., Федотова С. В.* Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 3, с. 235.
3. *Тагер А. А., Адамова Л. В., Серпинский В. В., Цилипоткина М. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 203.
4. *Тагер А. А., Аникеева А. А., Андреева В. М., Вшивков С. А.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 231.
5. *Тагер А. А., Вшивков С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 9.
6. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
7. *Тагер А. А.* В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 80.
8. *Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 25.
9. *Вайсбергер М., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.
10. *Тагер А. А., Вшивков С. А., Андреева В. М., Тарасова Р. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 592.
11. *Тагер А. А., Древаль В. Е., Ботвинник Г. О., Кенина С. Б., Новицкая В. И., Сидорова Л. К., Усольцева Т. А.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1381.
12. *Debye P., Chu B., Woerman D.* J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 12, p. 1803.
13. *Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. 350 с.
14. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1977. 176 с.
15. *Тагер А. А., Лирова Б. И., Смолянский А. Л., Пломадил Л. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 61.
16. *Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилипоткина М. В.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 1991.
17. *Лирова Б. И., Смолянский А. Л., Савченко Т. А., Тагер А. А.* Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 265.
18. *Debye P., Bueche A. M.* J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 11, p. 1423.
19. *Тагер А. А., Андреева В. М., Евсина Е. М.* Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1901.

20. *Тагер А. А., Андреева В. М., Вшивков С. А., Терентьева В. П.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 205.
21. *Konno S., Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M.* Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 799.
22. *Тагер А. А., Адамова Л. В.* В кн.: Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1972, вып. 2, с. 112.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
22.V.1985

STRUCTURE AND THERMODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS NEAR UPPER AND LOWER CONSOLUTE TEMPERATURES

Vshivkov S. A.

Summary

The phase equilibrium, concentrational and temperature dependences of light scattering, optical density and viscosity of polystyrene solutions in cyclohexane and polyoxypropylene diol in water, hexane and octane have been studied. Association of macromolecules observed near the temperatures of phase separation is compared with the thermodynamic criteria of upper and lower consolute temperatures.