

А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. П. Гудима,
Т. Д. Игнатова

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ. ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

Методами светорассеяния и обращенной газовой хроматографии изучены термодинамические свойства системы ПС – полибутилметакрилат. Эта система имеет НКТС. Введение аэросила в исследуемую систему приводит к понижению температур фазового разделения. Сравнение кривых точек помутнения с результатами определения параметров термодинамического взаимодействия показывает, что корреляция этих данных получается в том случае, когда при расчете χ_{23} для наполненных смесей в качестве удельных удерживаемых объемов используют их значения для индивидуальных, т. е. ненаполненных компонентов смеси.

Совместимость ПС с полибутилметакрилатом (ПБМА) исследовали в работах [1–4], используя в основном метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) [1–3]. Полученные этим методом значения параметров термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса χ_{23} для образцов смесей указанных полимеров, приготовленных как из расплавов [1], так и из растворов [2, 3], оказались положительными, что позволило авторам упомянутых работ сделать вывод о несовместимости ПС с ПБМА. Например, в работе [3] было показано, что для смесей ПС с ПБМА с большими ММ, полученных из растворов в бензоле и отожженных при 413–433 К, значения $\chi_{23} > 0$ и обнаруживаются две температуры стеклования, характерные для индивидуальных компонент смеси. Для смесей ПБМА с олигомерным ПС с $M=1700$ наблюдали сложную концентрационную зависимость параметров χ_{23} (как положительные, так и отрицательные значения). Поскольку эти смеси имели одну температуру стеклования, был сделан вывод, что они совместимы во всем диапазоне составов.

В работе [1] смеси ПС с ПБМА готовили из расплавов. Методом ОГХ получили $\chi_{23} > 0$ в диапазоне 434–454 К. Более того, по температурной зависимости параметров χ_{23} в этом диапазоне температур был сделан вывод о том, что это – система с ВКТС. Необычной оказалась и концентрационная зависимость параметров χ_{23} (выпуклость к оси концентраций). Вывод о несовместимости ПС с ПБМА в работе [4] сделан на основании того, что растворы данных полимеров в бензоле (тройные смеси ПС – ПБМА – бензол) были мутными, что, как показано в работах [5, 6], может быть обусловлено так называемым « $\Delta\chi$ -эффектом», т. е. существенным различием в средстве растворителя с каждым из смешиваемых полимеров.

Недавно в работах [7–9] было показано, что ошибки в оценке совместимости полимеров в большинстве случаев связаны с условиями приготовления образцов. Так, если образцы приготавляются из расплавов смесей полимеров при температурах, где система уже находится в двухфазном состоянии (например, выше НКТС), то при охлаждении в такой системе не всегда может установиться термодинамическое равновесие (особенно для систем с высокими T_c), и при исследовании такой системы (например, методом ДСК) последняя ведет себя как гетерогенная [7, 8, 10, 11]. Нужен длительный отжиг при температурах ниже НКТС, но для этого надо располагать фазовой диаграммой. При получении образцов из растворов смесей полимеров в общем растворителе из-за « $\Delta\chi$ -эффекта» образуются области несовместимости даже для термодинамически совместимых полимеров без растворителя [6]. При испарении растворителя из-за увеличивающейся вязкости или застекловывания смеси также не всегда достигается термодинамическое равновесие [11, 12]. Это тоже может привести к ошибкам в оценке совместимости полимеров или даже типа критической температуры смешения [12, 13]. В некоторых случаях даже смеси термодинамически несовместимых полимеров, полученные из растворов,

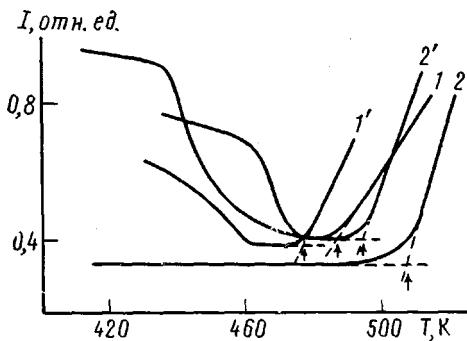


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности светорассеяния образцами смесей ПС с ПБМА с содержанием 0,7 (1, 1') и 0,9 объемных долей ПС (2, 2'), полученными из растворов в диоксане (1, 1', 2') и хлороформе (2), для ненаполненных систем (1, 2) и смесей, наполненных 10 вес. ч. аэросила (1', 2')

Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров χ_{23} (1, 1'), а также их энталпийные (2) и энтропийные (3) составляющие для ненаполненных систем (а) и смесей с 10 вес. ч. аэросила (б)

могут проявлять одну T_c , и лишь при отжиге возникают два четких температурных перехода, соответствующие T_c отдельных компонентов [14, 15].

Учитывая эти факты, мы вновь исследовали смеси ПС с ПБМА, для которых получили кривые точек помутнения. Кроме того, была сделана также попытка оценить влияние минерального наполнителя на температуры фазового разделения, для чего кривые точек помутнения получены и для наполненных смесей ПС с ПБМА. До сих пор о влиянии минерального наполнителя на совместимость двух полимеров судили в основном по изменению параметров χ_{23} , определяемых методом ОГХ [16]. Учитывая неопределенность исходного фазового состояния приготовленной смеси (за исключением четко установленной однофазности системы, когда $\chi_{23} < 0$ [17]), сопоставление параметров χ_{23} для наполненных и ненаполненных систем может привести к некоторой неоднозначности получаемых результатов. В настоящей работе значения параметров χ_{23} для ненаполненных и наполненных смесей ПС с ПБМА определяли располагая фазовыми диаграммами, т. е. зная температурный интервал однофазности систем.

Объектами исследования служили смеси ПС с $M_n = 2,2 \cdot 10^5$ и ПБМА с $M_n = 1,82 \cdot 10^5$. Наполнитель — аэросил марки А-300. Кривые точек помутнения определяли методом светорассеяния [18]. Образцы для исследования получали из растворов смесей ПС в ПБМА в разных растворителях (толуол, диоксан, хлороформ). Методика приготовления образцов и получения кривых точек помутнения аналогична описанной в работах [18, 19]. Предварительно было установлено, что изменение скорости нагревания от 6 до 1,3 К/мин приводит к снижению температур фазового разделения на ~ 5 К. В настоящей работе кривые точек помутнения получали при скорости нагревания 1,3 К/мин. Образцы для газохроматографических экспериментов получали из растворов в бензоле. Методика приготовления образцов и проведения газохроматографических экспериментов аналогична описанной в работе [16]. Параметры термодинамического взаимодействия рассчитывали по уравнению [16, 17]

$$\chi_{23} = \frac{V_i}{V_2} \chi_{23} = \frac{1}{\varphi_2 \varphi_3} \left[\ln V_{g \text{ см}} - \sum_i \varphi_i \ln V_{gi} + \sum_i \varphi_i \ln v_i - \ln \sum_i (w_i v_i) \right], \quad (1)$$

где V_{gi} — удельный удерживаемый объем сорбата индивидуальным компонентом i смеси; $V_{g \text{ см}}$ — то же смесью; φ_i и w_i — объемные и весовые доли компонентов в смеси; v_i — удельный объем компонента i смеси; V_i — мольный объем компонента i . Сорбат — м-ксилол.

Полученные из растворов смесей ПС с ПБМА пленки были мутными, за исключением пленок, полученных из растворов в хлороформе при со-

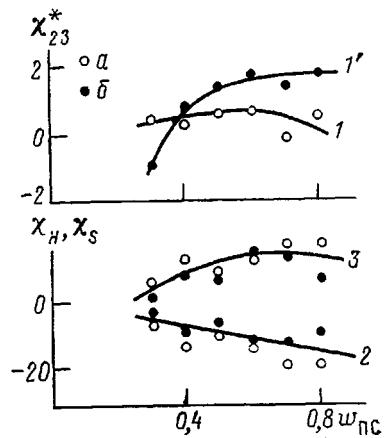


Рис. 2

держании ПС в смеси >80 вес. %. При нагревании пленки становились прозрачными, а при дальнейшем нагревании снова мутнели (рис. 1), т. е. это — система с НКТС. Температура, начиная с которой интенсивность светорассеяния достигала постоянной величины (для ненаполненных аэросилом смесей ПС с ПБМА повышался общий фон светорассеяния, но ее температурная зависимость была идентичной для ненаполненных смесей), зависит от толщины пленок, состава смесей и скорости нагревания (в исследуемом диапазоне от 1,3 до 6 К/мин). Кроме того, при постоянной температуре 440–450 К пленки становились прозрачными в процессе выдержки их при этих температурах. Однако охлаждение пленок от температур, при которых они становились прозрачными, до температур, даже близких к T_c ПС, и выдержка их при этих температурах в течение 10 ч не вызывали их помутнения. Поэтому вряд ли данная система имеет ВКТС, по крайней мере при комнатной температуре. Система обратима, т. е. становится прозрачной, если ее охлаждать от температур, соответствующих началу фазового разделения (началу помутнения). Однако полностью расслоившаяся система необратима, т. е. выдержка ее при температурах ниже кривой точек помутнения не приводит к прозрачности пленок. Аналогичный эффект наблюдали авторы работы [20] для смесей ПС с поливинилметиловым эфиром, а также авторы работы [7] для смесей ПК — ПММА. Убедительного объяснения необратимости для таких систем пока нет [7].

Тот факт, что смеси ПС с ПБМА характеризуются НКТС, подтверждают данные по температурной зависимости параметров χ_{23} , по которым были рассчитаны энタルпийные χ_h и энтропийные χ_s вклады в параметр χ_{23} [17]. Как видно из рис. 2, энталпийный вклад в параметр χ_{23} отрицательный, а энтропийный — положительный, что является критерием НКТС [17]. В отличие от ранее полученных данных [7], в настоящем случае для расчета параметров χ_{23} по уравнению (1) для наполненных смесей были использованы значения удельного удерживаемого объема сорбата исходными (ненаполненными) индивидуальными компонентами смесей. В принципе уравнение (1), предложенное для однофазных смесей, может быть использовано и для расчета параметров χ_{23} и в случае наличия микрофаз с размером не более 30–50 нм [21]. Поскольку же при фазовом разделении на начальных стадиях размер спинодальных структур того же порядка величины [22], считали правомочным использовать уравнение (1) даже в случае, когда в системе произошли начальные стадии фазового разделения. Как видно из рис. 2, для наполненных смесей ПС с ПБМА параметры χ_{23} выше, чем для ненаполненных. Эти результаты свидетельствуют о том, что введение наполнителя в исследуемую систему приводит к понижению ее термодинамической устойчивости. Как следует из рис. 3 (кривая 2), введение аэросила действительно способствует понижению температур кривых точек помутнения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что система ПС — ПБМА — это система с НКТС. Введение наполнителя (аэросила) приводит к понижению температур фазового разделения. Сравнение кривых точек помутнения с результатами определения параметров термодинамического взаимодействия χ_{23} методом ОГХ указывает на то, что корреляция этих данных получается в том случае, когда при расчете параметров χ_{23} для наполненных смесей в качестве удельных удерживаемых объемов используются их значения для индивидуальных, т. е. ненаполненных компонентов смеси. Возможной же причиной изменения термодинамической устойчивости системы (понижение температур фазового

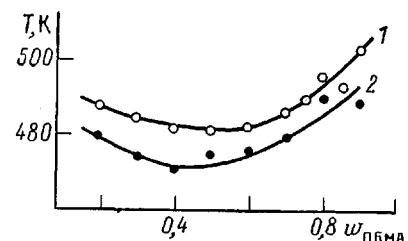


Рис. 3. Кривые точек помутнения ненаполненных (1) и наполненных 10 вес. ч. аэросила (2) смесей ПС с ПБМА. Образцы получены из растворов в диоксане

разделения) при введении минерального наполнителя может быть асимметричность взаимодействий [22, 23], т. е. существенное различие во взаимодействиях ПС – аэросил и ПБМА – аэросил. Свидетельством различия во взаимодействиях ПС – аэросил и ПБМА – аэросил является селективная адсорбция ПБМА на поверхности аэросила [24].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Шифрин В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 833.
2. DiPaola-Baranyi G. // Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 2. P. 214.
3. DiPaola-Baranyi G., Degré P. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1454.
4. Hughes L. J., Britt G. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1961. V. 5. № 15. P. 347.
5. Zeman L., Patterson D. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 513.
6. Bobard A., Patterson D. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 706.
7. Kyu T., Saldaña J. M. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1988. V. 26. № 1. P. 33.
8. Chiou J. S., Barlow J. W., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 7. P. 1459.
9. Адамова Л. В., Тагер А. А., Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Лебедев В. П., Неруш Н. Т., Корнєв А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1312.
10. Cardlund Z. G. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 258.
11. Kunori T., Geil P. H. // J. Macromol. Sci. B. 1980. V. 18. № 1. P. 93, 135.
12. Bank M., Leffingwell J., Thies C. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. P. 43.
13. Krause S. // Pure Appl. Chem. 1986. V. 58. № 12. P. 1553.
14. Bosma M., ten Brinke G., Ellis T. S. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1465.
15. Braun D., Kohl P. R., Hellmann G. P. // Makromolek. Chem. 1988. B. 189. № 7. S. 1671.
16. Несторов А. Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев, 1988. С. 183.
17. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. С. 300.
18. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справочник. Киев, 1987. С. 168.
19. Несторов А. Е., Горичко В. В., Липатов Ю. С. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 3. С. 656.
20. Reich S., Cohen Y. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1255.
21. Galin M., Rupprecht M. C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 506.
22. Paul D. R., Barlow J. W. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 487.
23. Su A. C., Fried J. R. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1657.
24. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гудима Н. П., Храмова Т. С. // Докл. АН УССР. Б. 1985. № 11. С. 44.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
13.02.89

УДК 541.64 : 539.2

В. В. Зуев, Г. С. Смирнова, И. Н. Тарасова,
С. С. Скороходов

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ С ГИБКИМИ СИЛОКСАНОВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ

Описан синтез полиэфиров с силоксановыми гибкими развязками и изучено строение полимеров методом ЯМР. Встраивание в молекулы полиэфиров гибких силоксановых группировок позволяет получить ряд новых полимеров, проявляющих ЖК-свойства при комнатной температуре.

Одной из важных задач в области синтеза полимеров с мезогенными группами в основной цепи является синтез полимеров с относительно низкотемпературной областью существования ЖК-состояния (до 100°), что делает такие ЖК-полимеры удобными объектами для физических исследований. Возможным путем решения этой задачи является синтез полиэфиров с силоксановыми гибкими развязками [1]. Кроме того, использо-