

С. А. Вшивков, К. В. Раков, Е. В. Русинова

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СТУДНЕЙ ПОЛИСТИРОЛА, ВОЗМУЩЕННЫХ И НЕ ВОЗМУЩЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Изучено фазовое равновесие студней ПС разной степени сетчатости в циклогексане в недеформированном состоянии и в условиях одноосного растяжения. Деформирование студней приводит к смещению пограничных кривых. Предложена диаграмма состояния, описывающая термодинамическое поведение студней аморфных сшитых полимеров, возмущенных и не возмущенных механическим полем.

Направленное механическое воздействие — основной, а в технологии — единственный способ ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Так, в производстве волокон особое значение имеет одноосное растяжение, которое используется как при ориентационном упрочнении, так и в процессе формования. При деформировании в полимерных системах могут происходить фазовые переходы в области температур, при которых в отсутствие механического воздействия они не реализуются.

Хорошо известна ориентационная кристаллизация полимеров. Влияние же одноосного растяжения на жидкостное фазовое разделение полимерных систем практически не изучено. Хорошей модельной системой для таких исследований являются студни полимеров, способные к значительным деформациям при исключении течения. Однако фазовое равновесие студней даже в отсутствие механического воздействия изучено недостаточно. До сих пор нет единой точки зрения о диаграмме состояния студней [1–3]. Исследования влияния механического поля на термодинамические свойства набухших сшитых полимерных систем практически отсутствуют [4, 5]. В этой связи задача данной работы — изучение с привлечением ряда методов фазового разделения студней ПС в циклогексане, возмущенных и не возмущенных механическим полем, и построение диаграммы состояния данной системы.

Исследовали прозрачные образцы ПС, спитого дивинилбензолом, цилиндрической формы, полученные полимеризацией стирола [4]. Остатки непрореагировавших компонентов и полимерные микрочастицы удаляли по методике, предложенной в работе [6]. Для этого образцы выдерживали в толуоле 2 сут при 323 К, затем 2 сут сушили на воздухе при 333 К и 4 сут при 10 мм рт. ст. и 353 К. Затем образцы помещали в бюксы с циклогексаном (ЦГ) и выдерживали в течение 2–3 сут при 323 К до достижения равновесной степени набухания. Использовали ЦГ квалификации х. ч.

Определяли температурные зависимости степени набухания, светорассеяния, мутности, геометрических размеров образцов и радиуса рассеивающих свет частиц студней ПС. Степень набухания определяли весовым методом. Для этого равновесно набухшие при 323 К образцы ПС помещали в терmostатирующую ячейку с ЦГ, которую охлаждали со скоростью 0,16 К/мин до 283 К. Через каждые 5–10 К образцы извлекали из ячеек и взвешивали. Данные по степени набухания использовали для расчета ММ отрезка цепи между узлами сетки [4]. $M_c = 5380, 4140$ и 2800. Для расчета мутности определяли светопропускание студней, помещенных в ячейку с ЦГ с кварцевыми стеклами, охлаждаемую с помощью программируемого жидкостного термостата «Haake-PC5». Свет от осветителя ОИ-24 со стабилизатором напряжения проходил через образец и с помощью световода типа «гибкий жгут» подавался на регистрирующий фотометр «Spektromet-402». Величину светопропускания определяли через каждый градус как среднее арифметическое начального и конечного значений. Мутность рассчитывали по уравнению $\tau = [\ln(I_0/I)]/d$, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего света, d — длина оптического пути. Относительную мутность τ рассчитывали как отношение мутности студня при температуре T к мутности при 323 К для длины волны $\lambda = 540$ нм.

Светорассеяние R_{90} студней определяли под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$ с помощью прибора ФПС-3М. В качестве иммерсионной жидкости, в которую погружали обра-

зец ПС, использовали ЦГ; обеспыливание ЦГ не проводили. Изменение геометрических размеров студней при охлаждении определяли с помощью катетометра. Средний радиус рассеивающих свет частиц r оценивали методом спектра мутности [7]. Запись спектра оптических плотностей D охлаждаемых в среде ЦГ студней проводили с помощью двухлучевого спектрофотометра «Perkin – Elmer – Lambda-3» через каждые 5–10 К в диапазоне значений $\lambda=400$ –700 нм со скоростью сканирования 120 нм/мин. Для расчетов использовали величины D через каждые 10 нм. Значение волнового экспонента оценивали методом наименьших квадратов. Для контроля линейности зависимости $\lg D - \lg \lambda$ рассчитывали коэффициент линейной корреляции. По табуляции [7] определяли значения r , используя показатели преломления ЦГ 1,4264 и ПС 1,593 [8]. Определенные значения r в студнях разной степени сетчатости при 323 К колеблются в диапазоне 60–80 нм. Эти значения отражают, по-видимому, размеры химических узлов сетки, окруженных участками цепей макромолекул.

Влияние одноосного растяжения на фазовое равновесие изучали по двум методикам: студень, равновесно набухший в ЦГ при 323 К, деформировали в среде растворителя на 10% в течение 1 мин, деформацию фиксировали и охлаждали образец (методика I); студень после аналогичного деформирования выдерживали при 323 К в течение 2 сут до достижения равновесной степени набухания и затем охлаждали (методика II). Фазовое равновесие растворов линейных ПС с $M_n=3,0 \cdot 10^6$; $2,5 \cdot 10^5$ и $1,6 \cdot 10^5$ в ЦГ изучали по методике [9].

На рис. 1 приведены результаты изучения температурной зависимости t , объемной доли ПС, значений r и диаметра образцов студней с $M_c=4140$. Для образцов с другими значениями M_c зависимости аналогичны. Из рис. 1 видно, что с понижением температуры возрастает объемная доля ПС в студне, увеличивается мутность и светорассеяние, уменьшается диаметр образцов и увеличиваются r . Это свидетельствует о выделении ЦГ из студня из-за ухудшения сродства полимера к растворителю при охлаждении, т. е. наблюдается синерезис, приводящий к помутнению системы и агрегированию химических узлов сетки. Аналогичные зависимости были обнаружены при охлаждении студней, деформированных по методикам I и II.

Одноосное растяжение гомофазных студней при 323 К приводит к увеличению степени набухания, что согласуется с теоретическими представлениями [10, 11] и экспериментальными данными [10, 12, 13] для других систем.

Температуры, начиная с которых наблюдается резкое возрастание мутности и светорассеяния, принимали за температуры фазового разделения $T_{\phi,p}$ студней, при которых теряется молекулярная совместимость полимера с растворителем. Величины r/r_0 и φ_2/φ_2^0 резко возрастают при температурах, либо совпадающих с $T_{\phi,p}$, либо несколько меньших. Возможно, это связано с тем, что увеличение r и выжимание растворителя из студня требуют большего времени и поэтому регистрируются с запаздыванием, т. е. при более низких температурах.

Значения $T_{\phi,p}$ студней приведены в таблице. Из нее видно, что как в деформированных, так и в недеформированных студнях ПС фазовое разделение появляется при тем более низких температурах, чем меньше M_c , т. е. чем больше концентрация ПС в студне. Это согласуется с представ-

Значения $T_{\phi,p}$ студней ПС в ЦГ, деформированных по методикам I, II и недеформированных

M_c	Значения	
	недеформированный образец	деформированный образец *
5380	301	299/306
4140	297	289/303
2800	291	—

* В числителе — по методике I, в знаменателе — по методике II.

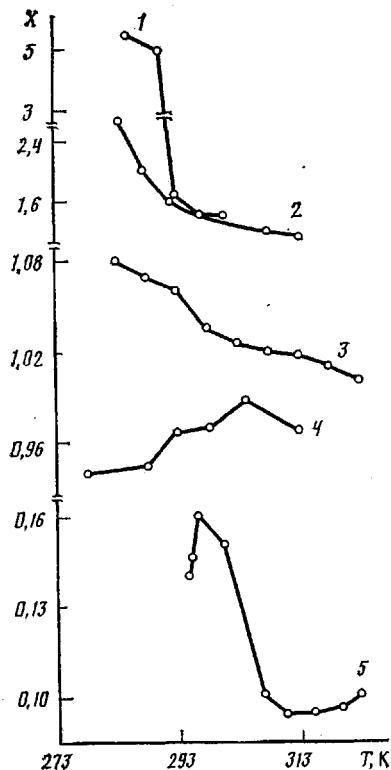


Рис. 1

Рис. 1. Типичные температурные зависимости $X=r/r_0$ (1), t/t_0 (2), ϕ_2/ϕ_2_0 (3), d/d_0 (4), $(R_{90}/R_{90}^0)\cdot 10^{-1}$ (5)

Рис. 2. Бинодали (1,2) растворов линейных полимеров и кривые набухания (3, 4, 4') студней аморфных спицтых полимеров: 1 и 2 – полимеры бесконечно большой ММ в отсутствие механического воздействия и при одностороннем растяжении; 3 – недеформированный полимер; 4 и 4' – одноосно растянутые, отрелаксировавший и неотрелаксировавший студни

Рис. 3. Бинодали растворов линейных ПС в ЦГ для ПС с $M_n=1,6\cdot 10^5$ (1); $M_n=2,5\cdot 10^5$ (2); $M_n=3,0\cdot 10^6$ (3); $M_n\rightarrow\infty$ (4). Показаны также кривые набухания ПС в ЦГ с $M_c=5380$ (5), 4140 (6), 2800 (7)

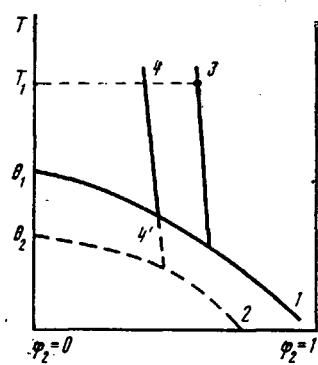


Рис. 2

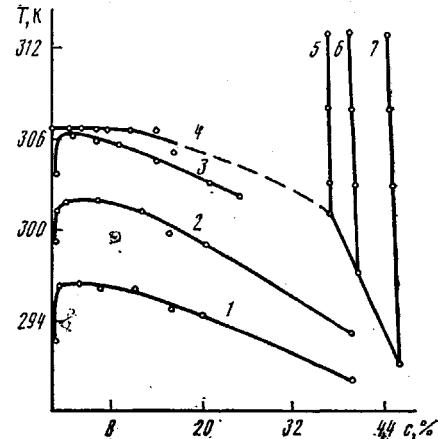


Рис. 3

лениями авторов работ [4, 5, 14]. Студни, исследованные по методике I, расслаиваются при более низких температурах, чем недеформированные. В студнях, исследованных по методике II, микрорасслаивание наблюдается при более высоких температурах по сравнению с недеформированными образцами.

Различие в $T_{\text{ф.р}}$ деформированных и недеформированных студней можно объяснить с помощью предлагаемой диаграммы состояния (рис. 2). В отсутствие механического воздействия при $T_1 > \theta$ -температуры студень представляет собой прозрачную однофазную систему, которой отвечает

точка на кривой набухания 3. При охлаждении наблюдается выжимание растворителя вследствие ухудшения взаимодействия между полимером и растворителем. Если бы этот процесс протекал равновесно, то студень оставался бы прозрачным и описываемая его состояние точка перемещалась бы по кривой набухания 3 в область низких температур. Однако при фиксированной (даже очень малой ~ 1 К/ч) скорости охлаждения равновесие не успевает устанавливаться, что приводит к легкому помутнению студня, обусловленному образованием в нем микрообластей с разным содержанием полимерных цепей. Состояние студня в этом случае описывается точкой, находящейся под кривой набухания 3. Так продолжается до достижения $T_{\text{ф.р.}}$, которая, по-видимому, отвечает температуре пересечения кривой набухания 3 с бинодалью (кривая 1) для растворов линейного ПС бесконечно большой ММ. При $T_{\text{ф.р.}}$ теряется молекулярная совместимость компонентов. Поэтому даже небольшое переохлаждение приводит к необратимому выжиманию растворителя и росту r , отвечающему, по-видимому, агрегированию узлов сетки.

Растяжение однофазного студня при $T_1 > \theta$ приводит к дополнительному его набуханию, поэтому поведение образца описывается кривой 4, и $T_{\text{ф.р.}}$, отвечающая температуре пересечения кривой 4 с бинодалью 1, должна быть выше $T_{\text{ф.р.}}$ недеформированного студня. Это справедливо только для студней, отрелаксировавших после деформирования, т. е. изученных по методике II.

Если однофазный равновесный студень при $T_1 > \theta$ одноосно растянуть и не дать напряжению отрелаксировать, то системе напряженный полимер — растворитель будет соответствовать бинодаль 2. Известно, что для систем с верхней критической температурой растворения, образующихся с $S^{\text{e}} > 0$, $H^{\text{e}} > 0$, $V^{\text{e}} > 0$ (S^{e} , H^{e} , V^{e} — избыточные энтропия, энтальпия и объем смешения), сжатие приводит к повышению критических, а следовательно, и θ -температур [15]. Для системы ПС — ЦГ выполняются все эти критерии ВКТР [16]. Поэтому при растяжении полимера следует ожидать смещения критической температуры, θ -температуры и бинодали в сторону более низких температур. Следовательно, пересечение кривой набухания с бинодалью 2 произойдет при более низкой температуре, т. е. $T_{\text{ф.р.}}$ напряженных студней ниже, чем недеформированных. Это подтверждается результатами исследования студней по методике I.

На рис. 3 приведена построенная на основании экспериментальных данных диаграмма состояния студня ПС, не возмущенного механическим полем. Бинодаль для линейного ПС бесконечно большой ММ получена экстраполяцией зависимости $1/T_{\text{ф.р.}} - M^{-1/2}$ к $M^{-1/2} \rightarrow 0$ ($T_{\text{ф.р.}}$ — температуры фазового разделения эквиконцентрированных растворов образцов ПС разной ММ). Обращает на себя внимание, что температуры бинодали для ПС бесконечно большой ММ в диапазоне концентраций $0 < c < 14\%$ совпадают с θ -температурой этой системы, равной 307,4 К [17, 18], и незначительно отличаются от температур бинодали для ПС с $M_n = 3,0 \cdot 10^6$. Видно также, что $T_{\text{ф.р.}}$ студней хорошо укладываются на кривую 4 и соответствуют температурам пересечения кривых набухания 5—7 с бинодалью 4. Следовательно, полученные экспериментальные данные подтверждают диаграмму состояния студней, приведенную на рис. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borchard W. // Progr. Colloid Polymer. Sci. 1975. V. 57. № 1. P. 39.
2. Rehage G. // Ber. Bunsen Gesellsch. phys. Chem. 1977. B. 81. № 10. S. 969.
3. Hochberg A., Tanaka T., Nicoli D. // Phys. Rev. Letters. 1979. V. 43. № 3. P. 217.
4. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.
5. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1182.
6. Rehage G. // Kolloid Z. und Z. für Polymer. 1964. B. 196. № 2. S. 97.
7. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лавушкин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов, 1977. 177 с.

8. Нестеров А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев, 1984. 330 с.
9. Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфуллина Н. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18, № 1. С. 25.
10. Flory P. J., Rehner J., jr. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 412.
11. Borchard W. // Ber. Bunsen Gesellsch. phys. Chem. 1977. B. 81, № 10. S. 989.
12. Бида Н. М. М., 1985. 5 с. – Деп. в ВИНТИ 27.09.85, № 479.
13. Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Крюков В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986, Т. 28. № 12. С. 890.
14. Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
15. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 509 с.
16. Тагер А. А., Адамова Л. В. // Тр. по химии и хим. технологий. № 2. Горький, 1972. С. 112.
17. Вшивков С. А. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Урал. гос. ун-т, 1978. 158 с.
18. Saeki S., Kiwashara N., Konno S., Kaneko M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 246.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
7.12.88

УДК 541(515+64)

**В. В. Николаенко, А. В. Некрасов, А. В. Меркушов,
Л. А. Татарова, Т. Г. Ермакова**

1-N-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ В РЕАКЦИЯХ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Изучена радикальная сополимеризация 1-N-винил-1,2,4-триазола с N-венилпирролидоном в ДМФА. В рамках терминальной модели определены значения констант сополимеризации для систем 1-N-винил-1,2,4-триазол со стиролом и метилметакрилатом. На основании данных метода с большим избытком сомономера при использовании меченых тритием мономеров для системы 1-N-винил-1,2,4-триазол – N-венилпирролидон установлено, что механизм роста цепей является предконцевым. Применение указанного метода для систем 1-N-винил-1,2,4-триазол со стиролом и метилметакрилатом не позволяет однозначно выбрать модель сополимеризационного процесса. Пересчет значений параметров идеальной реакционноспособности 1-N-винил-1,2,4-триазола дает возможность сделать вывод о том, что он является сильным электронодонорным мономером, обладающим аномальной активностью в реакциях радикальной сополимеризации в ряду винилазолов.

Ранее [1] была изучена радикальная сополимеризация 1-N-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с N-венилимидацолом (ВИ). На основании данных, полученных как традиционным (основанным на применении уравнения Майо – Льюса) методом, так и методом с большим избытком сомономера (БИС), сделан вывод о том, что механизм роста для этой пары является предконцевым. Было высказано предположение, что и в других сополимеризационных системах ВТ – электронодонорный мономер будет реализоваться предконцевой механизм роста цепей.

Применение метода БИС с использованием меченых мономеров в настоящее время вызывает повышенный интерес [1–5]. Особенно это относится к неклассическим сополимеризационным системам, для которых его применение позволяет просто и удобно получать значения некоторых констант сополимеризации.

Настоящая работа посвящена изучению радикальной сополимеризации ВТ с N-венилпирролидоном (ВП) (электронодонорный мономер), а также проверке предположения о предконцевом механизме роста на основе независимых экспериментальных данных [6] (системы ВТ – стирол; ВТ –