

УДК 541.64:536.7:532.77

© 1991 г. С. А. Вшивков

**ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЕЙ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ
РАСТВОРОВ ПОЛИСТИРОЛА В БЛИЗИ ВЕРХНИХ
И НИЖНИХ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР РАСТВОРЕНИЯ**

Изучено влияние осадителей (пропанола, бутанола, гексана) на фазовое равновесие растворов ПС в декалине, циклогексане и *трет*-бутил-ацетате вблизи верхних и нижних критических температур растворения. С привлечением теории Пригожина – Флори – Паттерсона рассчитаны температурные зависимости параметра взаимодействия χ для бинарных (ПС – декалин, ПС – циклогексан) и тройных (ПС – декалин – бутанол, ПС – циклогексан – пропанол) систем.

Растворы ВМС могут разделяться на фазы как при охлаждении, так и при нагревании, т. е. могут обладать ВКТР и НКТР. Добавление осадителя (нерасторителя) полимера приводит к изменению критических температур растворения. Известно, что для систем с ВКТР и НКТР наблюдаются различные знаки таких структурно-чувствительных параметров, как избыточные энтропия S^e и энталпия H^e смешения. Для систем с ВКТР $S^e > 0$ и $H^e > 0$; с НКТР $S^e < 0$, $H^e < 0$ [1]. Поскольку положительные значения S^e и отрицательные величины H^e благоприятствуют растворению, следовательно, причина расслаивания при охлаждении в основном энергетическая, а при нагревании – энтропийная. Так, расслаивание растворов полимеров в области температур выше температуры кипения растворителя характерно для систем, компоненты которых различаются по свободным объемам, связанным с коэффициентами термического объемного расширения [1]. Вблизи ВКТР наибольший вклад в параметр взаимодействия компонентов вносит различие в их плотности энергии когезии, вблизи НКТР – разница в свободных объемах компонентов (в термических коэффициентах расширения) [2]. Поэтому можно ожидать различного влияния осадителя на величины ВКТР и НКТР. Данные такого рода отсутствуют. В этой связи цель данной работы – изучение влияния осадителей на фазовое равновесие растворов ПС вблизи верхних и нижних критических температур растворения. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами теоретического анализа фазового равновесия растворов ПС, проведенного с помощью теории Пригожина – Флори – Паттерсона [3–5].

Исследовали два образца ПС с $M_w = 3,3 \cdot 10^6$, $M_n = 3 \cdot 10^6$ [6] и $M_n = 2,6 \cdot 10^5$. Растворителями служили декалин, *трет*-бутилацетат (ТБА), циклогексан. Декалин очищали по методике [7]: обрабатывали серной кислотой до прекращения окрашивания, промывали водой, разбавленным раствором гидроксида натрия и снова водой донейтральной среды. Отмытый декалин сушили в течение 2 сут над хлоридом кальция, затем над сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Содержание *цис*-*транс*-изомеров, определенное по показателю преломления [8], составило 75 : 25. ТБА синтезировали этерификацией *трет*-бутанола уксусным ангидридом [9]. Циклогексан очищали по методике [7]. В качестве осадителей (нерасторителей) ПС использовали бутанол, пропанол, гексан квалификации х. ч. О чистоте жидкостей судили по величинам показателя преломления.

Растворы ПС готовили в запаянных ампулах при 353 К в течение 3–5 сут. Температуры фазового разделения T_f определяли по методике¹ [6].

¹ В выполнении экспериментальной части работы участвовала Л. А. Дудина.

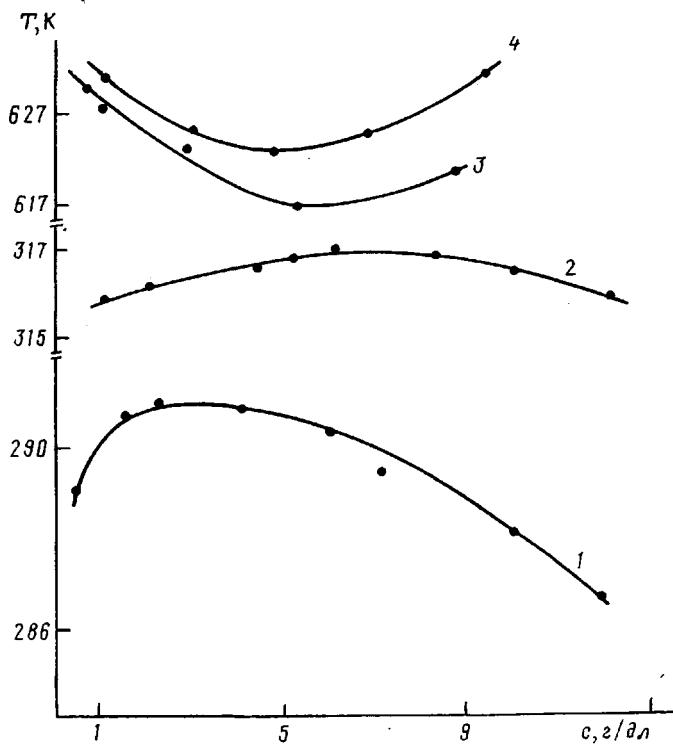


Рис. 1. Концентрационные зависимости T_ϕ растворов ПС ($\bar{M}_\eta=3,0 \cdot 10^6$) в декалине (1, 4) и в смешанном растворителе декалин : бутанол = 65 : 35 вес. ч. (2, 3)

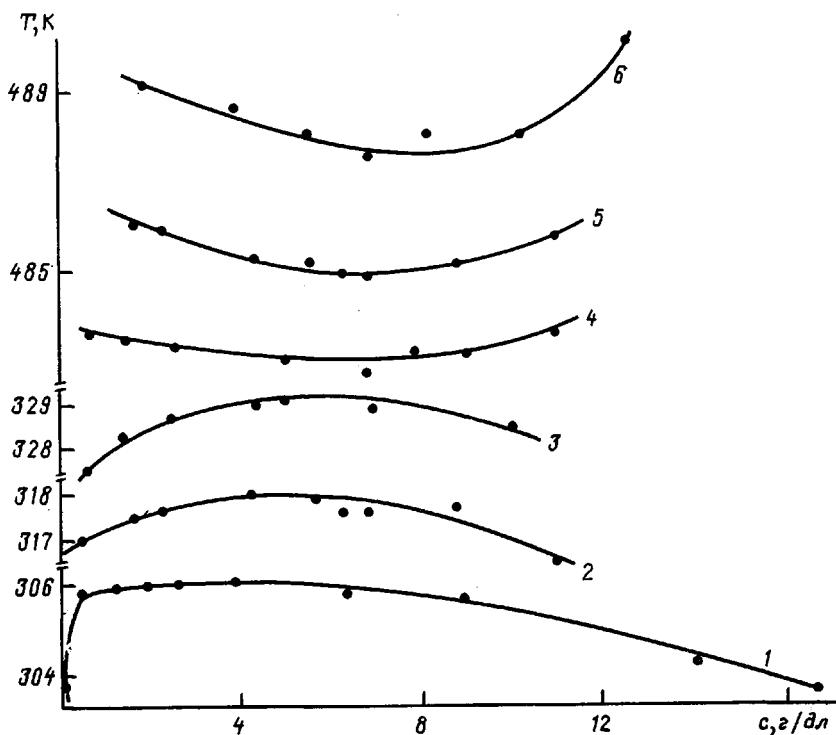


Рис. 2. Концентрационная зависимость T_ϕ растворов ПС ($\bar{M}_\eta=3,0 \cdot 10^6$) в циклогексане (1, 6) и в смешанных растворителях циклогексан : пропанол = 84 : 16 (2, 5) и 77 : 23 вес. ч. (3, 4)

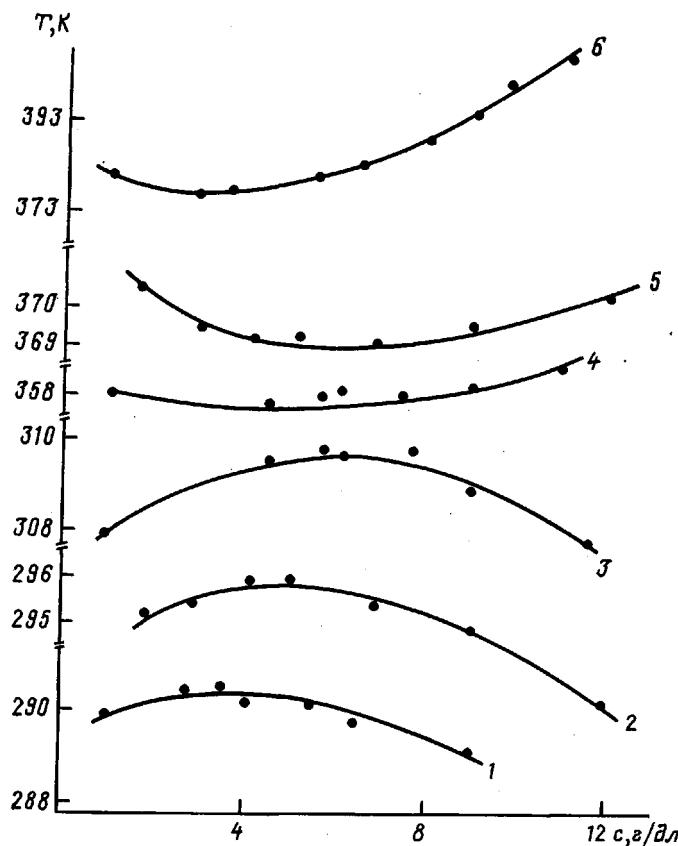


Рис. 3. Концентрационная зависимость T_ϕ растворов ПС ($\bar{M}_n = 2,5 \cdot 10^5$) в ТБА (1, 6) в смешанных растворителях ТБА : гексан – 76 : 24 (2, 5) и 65 : 35 вес. ч. (3, 4)

На рис. 1–3 приведены концентрационные зависимости T_ϕ растворов ПС в циклогексане, декалине, ТБА, а также в смешанных растворителях: циклогексан – пропанол, декалин – бутанол, ТБА – гексан. Все изученные системы обладают как ВКТР, так и НКТР, т. е. расслаиваются как при охлаждении, так и при нагревании.

Пограничные кривые растворов ПС в декалине представлены на рис. 1. Впервые для этой системы обнаружена НКТР, равная 617 К. Поскольку эта температура близка к температуре термодеструкции ПС, равной 637 К [10], для оценки степени деструкции вискозиметрическим методом была определена ММ полимера после термообработки. Величина \bar{M}_n составила $1,5 \cdot 10^6$, что в 2 раза меньше ММ исходного образца.

Добавление бутанола к этой системе приводит к повышению ВКТР и понижению НКТР, т. е. к сужению гомогенной области, свидетельствующему об ухудшении растворимости ПС (рис. 1). При этом осадитель по-разному влияет на величины ВКТР и НКТР. Так, при переходе от чистого растворителя к смешанному, содержащему 35 вес. ч. бутанола, ВКТР повышается на 26 К, а НКТР понижается только на 5 К.

Для системы ПС – циклогексан были обнаружены аналогичные зависимости при добавлении пропанола (рис. 2). Увеличение содержания пропанола в смешанном растворителе до 23 вес. % повышает ВКТР на 23 К, НКТР понижается при этом на 5 К.

Значительное ухудшение растворимости ПС в неполярных циклогексане и декалине вблизи ВКТР при добавлении осадителя обусловлено тем, что полярные молекулы спиртов лучше взаимодействуют друг с другом с образованием водородных связей, чем с макромолекулами ПС. Небольшое изменение величин НКТР при добавлении осадителей обусловлено, по-видимому, следующими причинами. Как уже отмечалось, рас-

слаивание растворов полимеров в области температур выше температуры кипения растворителя обусловлено в основном различием в коэффициентах термического объемного расширения α_i компонентов – полимера и растворителя, а не энергетикой межмолекулярного взаимодействия. Рассчитанные по величинам плотностей жидкостей [11] вблизи 298 К значения α_i составили для декалина и бутанола $0,8 \cdot 10^{-3}$ и $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, циклогексана и пропанола $1,2 \cdot 10^{-3}$ и $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Эта разница невелика. Поэтому введение в растворитель другой по природе жидкости, но с близким по величине α_i мало сказывается на фазовом равновесии растворов ПС в области высоких температур.

Другие зависимости обнаружены для системы ПС – ТБА (рис. 3). Добавление гексана приводит к значительному смешению не только верхней, но и нижней критической температуры растворения. ВКТР повышается на 19 К, НКТР понижается на 20 К. Повышение ВКТР обусловлено тем, что добавление гексана, в котором ПС растворяется плохо [12], понижает растворяющую способность смешанного растворителя. Значительное понижение НКТР связано, по-видимому, с тем, что коэффициенты термического объемного расширения компонентов смешанного растворителя существенно различны: для ТБА $\alpha_1=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, для гексана $\alpha_2=1,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Введение в ТБА жидкости с более высоким коэффициентом термического расширения приводит при нагревании к большему термическому расширению растворителя, и фазовое разделение происходит при более низких температурах.

Для расчета температурной зависимости параметра взаимодействия применили теорию Пригожина – Флори – Паттерсона. Использовали уравнение

$$\chi = \frac{C_1 v^2}{1 - \tilde{v}_1^{-\gamma_1}} + \frac{C_1 \tau^2}{2 \left(\frac{4}{3} \tilde{v}_1^{-\gamma_1} - 1 \right)},$$

где C_1 – одна треть числа внешних степеней свободы молекулы растворителя; v – параметр, характеризующий различие в энергиях когезии полимера и растворителя и размерах сегмента цепи полимера и молекулы растворителя; \tilde{v}_1 – приведенный объем растворителя; τ – параметр, характеризующий различие в свободных объемах компонентов, который рассчитывали по уравнению

$$\tau = 1 - T_1^*/T_2^*$$

Параметры приведения температур растворителя T_1^* и полимера T_2^* вычисляли по уравнениям

$$T_1^* = \frac{T \tilde{v}_1^{\gamma_1}}{\tilde{v}_1^{\gamma_1} - 1}, \quad \tilde{v}_1^{\gamma_1} = 1 + \frac{\alpha_i T / 3}{1 + \alpha_i T},$$

(α_i – коэффициент объемного термического расширения i -го компонента).

Величины C_1 рассчитывали по уравнению [4]

$$C_1 = \frac{P_1^* V_1^*}{R T_1^*},$$

где P_1^* – параметр приведения давления, равный

$$P_1^* = (\alpha_i T / \beta_i) \tilde{v}_1^2,$$

где $\beta = \frac{1}{V_1} (\partial V_1 / \partial P)_T$ – коэффициент изотермического сжатия растворителя; V_1^* – параметр приведения мольного объема растворителя, равный

$$V_1^* = \frac{V_1}{\tilde{v}_1} = \frac{V_1}{\left[1 + \frac{\alpha_i T / 3}{1 + \alpha_i T} \right]^3}.$$

Физические константы и параметры приведения ПС и растворителей (298 К)

Вещество	$P_2^* \cdot 10^{-6}$, Дж/м ³	$V_2^* \cdot 10^3$, м ³ /кг	$P_1^* \cdot 10^{-6}$, Дж/м ³	$V_1^* \cdot 10^6$, м ³ /моль	T_2^*	T_1^*	$s_2 \cdot 10^{-10}$, м ⁻¹	$\alpha \cdot 10^3$, К ⁻¹	$s_1 \cdot 10^{-10}$, м ⁻¹	C_1	$C_1\tau^2$	$C_1\nu^2$	$X_{1',1''} \cdot 10^{-6}$, Дж/м ³	θ_1'	θ_1''	\tilde{v}_1^{-1}/s	
	К																
ПС ($M_n=3,0 \cdot 10^6$)	547 [13]	0,810 [13]	—	—	7420 [13]	—	0,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Циклогексан	—	—	530 [13]	84,3 [13]	0,93	4719 [13]	—	1,10	—	1,14 [14]	0,101 [14]	0,0219 [14]	—	—	—	—	—
Декалин	—	—	542,3 [15]	124,7	0,76	5490 [15]	—	0,83	—	1,27 [2]	0,054 [2]	0,0244 [2]	—	—	—	—	—
Циклогексан : : пропанол = = 77 : 23 мас. ч.	—	—	384	77,0	—	5120	—	—	0,95	0,80	0,076	0,051	140,1	0,685	0,315	0,922	
Декалин : бута- нол = 65 : 35 мас. ч.	—	—	446	99,5	—	5320	—	—	0,83	0,95	0,076	0,035	32,8	0,462	0,538	0,933	

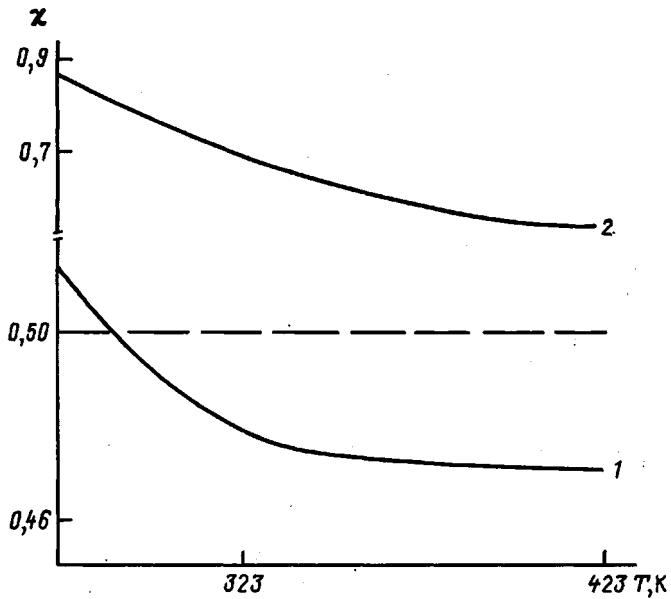


Рис. 4. Температурная зависимость χ для систем ПС ($M_n=3 \cdot 10^6$) – циклогексан (1) и ПС – циклогексан : пропанол = 77 : 23 вес. ч. (2)

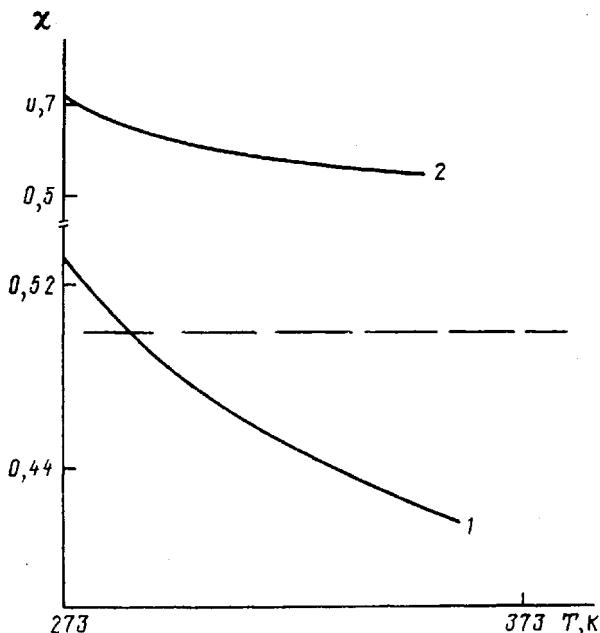


Рис. 5. Температурная зависимость χ для систем: ПС ($M_n=3 \cdot 10^6$) – декалин (1) и ПС – декалин : бутанол = 65 : 35 вес. ч. (2)

Величину v^2 вычисляли по соотношению

$$v^2 = (s_2/s_1) (P_2^*/P_1^* - 1) \tau,$$

Здесь $P_2^* = (\alpha_2 T / \beta_2) \tilde{v}_2^2$, $s_i = S_i / V_i'$ (S_i и V_i' – поверхность и объем молекулы). Для сферических молекул $s_1 = 3/R_1$, где R_1 – радиус сферы. При расчете s_2 молекулу полимера моделировали набором цилиндров. В этом случае $s_2 = 2/R_2$, где R_2 – кристаллографический радиус молекулы.

При расчете температурной зависимости χ для растворов ПС в смешанных растворителях вначале определяли параметры приведения сме-

шанных растворителей. Для этого использовали уравнения [4]

$$\begin{aligned}
 P_i^* &= [(x_i' \theta_i' P_i'^*)^{1/2} + (x_i'' \theta_i'' P_i'')^{1/2}]^2 \\
 1/T_i^* &= (x_i' P_i'^*/T_i'^* + x_i'' P_i''/T_i'') (x_i' P_i'^* + x_i'' P_i'' - x_i' \theta_i'' X_{i', i''})^{-1} \\
 C_i &= x_i' C_i' + x_i'' C_i'' \\
 X_{i', i''} &= P_i'' [1 - (s_i'/s_i'')^{1/2} (P_i''/P_i'^*)^{1/2}]^2 \\
 s_i &= x_i' s_i' + x_i'' s_i'' \\
 V_i^* &= x_i' V_i'^* + x_i'' V_i'' \\
 \theta_i' &= (s_i'/s_i) x_i' \\
 \theta_i'' &= 1 - \theta_i',
 \end{aligned}$$

где P_i^* , V_i^* , T_i^* — параметры приведения давления, объема и температуры смешанного растворителя; C_i — одна треть числа внешних степеней свободы «молекулы» смешанного растворителя; $X_{i', i''}$ — параметр, характеризующий энергию взаимодействия молекул компонентов смешанного растворителя; s_i — площадь молекулярного контакта на сегмент (звено полимера или молекулу растворителя); x_i' , x_i'' — доли сегментов компонентов (мольные доли) смешанного растворителя; θ_i' , θ_i'' — доли мест, характеризующих число контактов компонентов.

В таблице приведены физические константы и параметры приведения ПС, чистых и смешанных растворителей. На рис. 4 и 5 показаны рассчитанные температурные зависимости параметра взаимодействия ПС с растворителями вблизи ВКТР. Для системы ПС — ТБА мы не смогли провести аналогичный расчет ввиду отсутствия надежных данных о теплофизических свойствах ТБА. Из рис. 4 и 5 видно, что с повышением температуры χ уменьшается, что свидетельствует об увеличении термодинамического сродства полимера к растворителю. Это согласуется с диаграммами состояния изученных систем. Добавление осадителя приводит к увеличению χ относительно систем ПС — чистый растворитель, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия полимера со смешанным растворителем. Это подтверждается экспериментально.

Таким образом, теория Пригожина — Флори — Паттерсона качественно верно предсказывает влияние осадителя на растворимость ПС в смешанных растворителях. Однако следует отметить количественное расхождение. Так, рассчитанные значения χ в диапазоне температур 298—373 К больше его критического значения $\chi_{kp}=0,5(1+r^{-1/2})^2=0,505$ (r — число сегментов в молекуле полимера, равное отношению мольных объемов полимера и растворителя). Следовательно, в этом диапазоне температур не должны существовать термодинамически устойчивые растворы ПС в смешанных растворителях, что не согласуется с экспериментом. Это несоответствие обусловлено, по-видимому, тем, что теория Флори предложена для смесей неполярных жидкостей [16]. В данном же случае компонентами смешанных растворителей являются полярные молекулы спиртов, способные к образованию водородных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
2. Бшивков С. А., Комолова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2780.
3. Prigogin I. The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam, 1957. Р. 236.
4. Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 9. Р. 1833; Disk. Faraday Soc. 1970. V. 49. № 1. Р. 9.
5. Patterson D., Delmas J. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. № 3. Р. 708.
6. Бшивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
7. Вайсбергер М., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1968. 518 с.
8. Sayer W. F., Wabler B. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. Р. 2125.
9. Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б. А. М., 1963. 652 с.
10. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 415 с.
11. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическими свойствам газов и жидкостей. М., 1972. С. 432.
12. Koningsveld R., Kleintjens L. A. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 61. Р. 221.
13. Hocker H., Blake G. I., Flory P. J. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 8. Р. 2251.

14. Cowie J. M. G., McEven T. J. // Polymer. 1975. V. 16. № 2. P. 244.
15. Nakata M., Higashida S., Kuwahara N., Saeki S., Kaneko M. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 8. P. 1022.
16. Flory P. J., Abe A. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 9. P. 1838.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
06.12.90

S. A. Vashikov

**PRECIPITANTS EFFECT ON THE PHASE EQUILIBRIUM
OF POLYSTYRENE SOLUTIONS NEAR UPPER AND LOWER
CONSOLUTE TEMPERATURES**

S u m m a r y

Influence of precipitants (propanol, butanol, hexane) on the phase equilibrium of PS solutions in decaline, cyclohexane and *tert*-butylacetate has been studied in the region close to upper and lower consolute temperatures. The temperature dependences of the interaction parameter χ are calculated for binary (PS / decaline, PS / cyclohexane) and triple (PS / decaline / butanol, PS / cyclohexane / propanol) systems using the Prigozhin-Flory-Patterson theory.