

УДК 541.64:536.7:532.73

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ПЛОХИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1993 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 26.11.92 г.

Изучено фазовое равновесие растворов кристаллических ПС и ПП в хороших (толуол, хлорбензол) и плохих (циклогексан, алкилацетаты) растворителях. Обнаружен новый вид пограничных кривых.

Изучение фазовых равновесий в растворах полимеров является актуальной задачей как с теоретической, так и с практической точки зрения. За последние годы получено много диаграмм состояния растворов различных аморфных и кристаллических полимеров. Однако мало работ посвящено изучению фазового равновесия систем, в которых возможно протекание как аморфного, так и кристаллического разделения фаз [1 - 4]. В этой связи цель настоящей работы – изучение фазового равновесия растворов кристаллических ПС и ПП в хороших и плохих растворителях, в которых возможно разделение фаз обоих типов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали образцы кристаллических ПС ($\bar{M}_n = 3.0 \times 10^5$ и $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^5$) и ПП ($\bar{M}_n = 0.7 \times 10^5$ и $\bar{M}_n = 0.2 \times 10^5$). ПС очищали по методике [5]. Для этого полимер заливали толуолом, смесь кипятили в течение 1 ч. Выделившийся осадок катализатора отфильтровывали. ПС из раствора высаждали этанолом и сушили при остаточном давлении 1 мм рт. ст. до постоянной массы. Молекулярную массу ПС определяли вискозиметрически в толуольных растворах при 318 К с использованием констант $K_n = 1.14 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0.72$ [6]. ПП переосаждали из тетралиновых растворов этанолом [7], промывали для удаления атактической части в приборе Сокслета ацетоном в течение 50 ч, затем эфиrom в течение 50 ч и сушили при остаточном давлении 1 мм рт. ст. при 333 К до постоянной массы. ММ определяли вискозиметрически в ксильных растворах при 358 К с использованием констант $K_n = 9.6 \times 10^{-4}$ и $\alpha = 0.68$ [6].

Рентгенографически было установлено, что исследуемые полимеры кристаллизуются.

Растворители очищали по методике [8].

Растворы полимеров готовили в течение 4 сут при следующих температурах: ПС в циклогексане (423 К) и толуоле (433 К); ПП в изоамилаце-

тате (453 К), бутилацетате (453 К), хлорбензоле (433 К) и *m*-ксилоле (453 К).

Температуры фазового разделения T_f находили методом Алексеева [9]. Вязкость растворов определяли с помощью вискозиметра Уббелоде. Морфологию выделяющихся из растворов полимерных образований изучали при помощи поляризационного микроскопа "POLAM".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 - 3 приведены концентрационные зависимости T_f для систем: ПС–циклогексан, ПП–изоамилацетат, ПП–бутилацетат, определенные при разных скоростях охлаждения. С увеличением скорости охлаждения наблюдается смещение пограничных кривых в область более низких температур. Это согласуется с результатами работ [10, 11] и обусловлено релаксационным характером кристаллического разделения

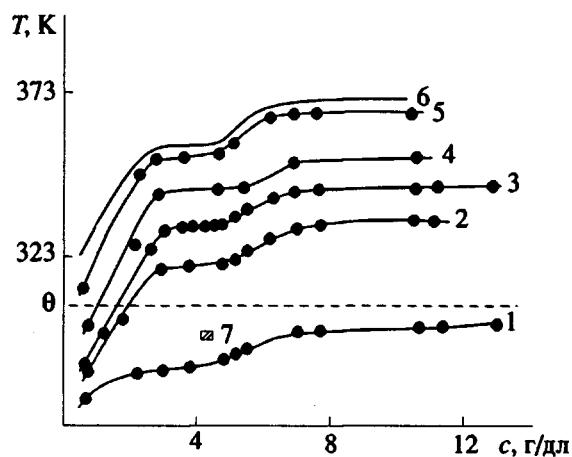


Рис. 1. Пограничные кривые для системы ПС ($\bar{M}_n = 3.0 \times 10^5$)-циклогексан, полученные при скорости охлаждения 555 (1), 96 (2), 57 (3), 24 (4), 5.5 (5) и $v \rightarrow 0$ град/ч (6). 7 – критическая точка. Пояснения в тексте.

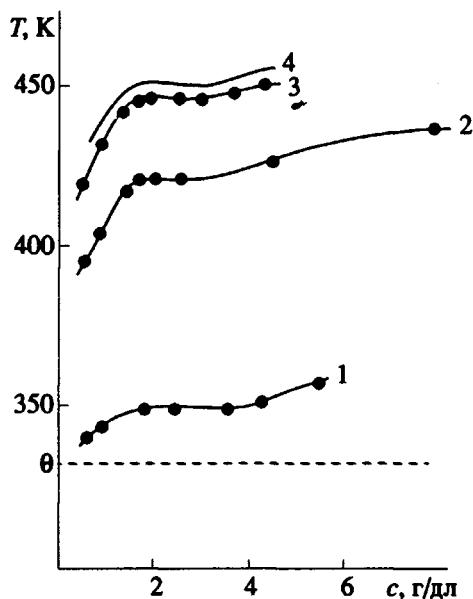


Рис. 2. Пограничные кривые для системы ПП ($\bar{M}_n = 0.7 \times 10^5$)-изоамилацетат, полученные при скорости охлаждения 680 (1), 50 (2), 7 (3) и $v \rightarrow 0$ град/ч (4).

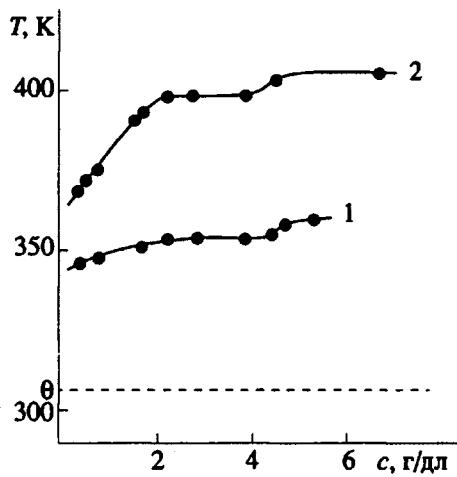


Рис. 3. Пограничные кривые для системы ПП ($\bar{M}_n = 0.7 \times 10^5$)-бутилацетат, полученные при скорости охлаждения 357 (1) и 44 град/ч (2).

фаз. Кристаллическое фазовое состояние выделяющихся из растворов полимерных образований подтверждено методом поляризационной микроскопии. Уравнение $T_k^0 = T_k + av^m$ (T_k и T_k^0 – температуры кристаллизации при скорости охлаждения v и $v \rightarrow 0$ соответственно, a и m – константы для данной системы полимер–растворитель), предложенное в работах [10, 11] для расчета равновесной пограничной кривой (кривой ликвидуса), в данном случае оказалось непригодным. Это обусловлено необычным видом погранич-

ных кривых, а именно: наличием горизонтально участка в области умеренно концентрированных растворов (2–5 г/дл), свидетельствующее о независимости T_ϕ от концентрации.

Для определения пограничных кривых, отвечающих бесконечно малой скорости охлаждения растворов, использовали метод экстраполяции экспериментальных данных, а также расчетный метод с применением полиномов Ньютона и Лагранжа. На рис. 4 приведены зависимости T_ϕ растворов от скорости охлаждения. Экстраполяцией таких кривых к $v \rightarrow 0$ определяли T_k^0 . Полиномы Ньютона и Лагранжа записывали обычным образом. Типичный вид многочлена Ньютона с коэффициентами, рассчитанными для системы ПС–циклогексан ($c = 6.00$ г/дл), имеет вид

$$T_\phi(v)^\circ\text{C} = 92.20 - 0.98v + 6.77 \times 10^{-3}v^2 - 9.43 \times 10^{-6}v^3.$$

Следовательно, при $v \rightarrow 0$ $T_\phi(0) = 92.20^\circ\text{C} = 365.2$ К. Величины T_ϕ при $v \rightarrow 0$, определенные всеми этими методами, совпадают в пределах погрешности ± 0.1 К и приведены на рис. 1–3. На этих кривых также имеются горизонтальные участки в области умеренно концентрированных растворов. Обычно независимость T_ϕ от концентрации для систем кристаллический полимер–растворитель связывают с предшествующим аморфным разделением фаз [1, 9, 12]. В данном случае для всех изученных систем кривые, описывающие кристаллическое разделение фаз, лежат выше θ -температур (горизонтальные штриховые линии на рис. 1–3) для растворов этих же полимеров, но аморфных, а выше θ -температур жидкостное расслаивание невозможно. Об этом же свидетельствуют отсутствие помутнения растворов до температур кристаллического разделения фаз, а также кристаллическое фазовое состояние выделяющихся полимерных образований.

Нам представляется, что такой необычный вид пограничных кривых, обнаруженный для трех систем полимер–растворитель с кристаллическим разделением фаз, обусловлен особыми свойствами растворов, в которых для тех же полимеров, но аморфных, реализуется жидкостное расслаивание, при этом критическая концентрация лежит в области составов 2–5 г/дл.

На основе анализа литературных данных для системы аморфный ПС–циклогексан были получены уравнения, связывающие критическую концентрацию и температуру с ММ полимера

$$\Phi_{2kp} = 26.08 M_w^{1/2},$$

$$\frac{10^3}{(\text{ВКТР} \pm 0.5) \text{ K}} = 3.25 + 49.0 M_w^{1/2}.$$

Для ПС той же ММ, что и кристаллический образец $\Phi_{2kp} = 0.042$ или $c = 4.4$ г/дл, ВКТР = 299.5 К.

Определенная таким образом критическая точка приведена на рис. 1. Видно, что она лежит в области умеренно концентрированных растворов, которым отвечает горизонтальный участок на пограничных кривых. Следовательно, именно в данной области составов наблюдается наименьшее термодинамическое сродство полимера к растворителю. Это проявляется в изменении оптических, диэлектрических, вязкостных, термодинамических свойств растворов задолго до достижения температур фазового разделения [8].

Качество растворителя влияет на форму пограничных кривых систем полимер-растворитель при кристаллическом разделении фаз. Согласно работе [13], для растворов кристаллических полимеров выполняется соотношение

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{RV_{3B}}{\Delta H_{3B} V_1} [(1 - \Phi_2) - \chi (1 - \Phi_2)^2],$$

где χ – параметр взаимодействия, V_{3B} – молярный объем мономерного звена, V_1 – молярный объем растворителя, R – газовая постоянная, ΔH_{3B} – молярная теплота плавления мономерного звена, $T_{\text{пл}}^0$ – температура плавления чистого полимера, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления полимера в присутствии растворителя. Из этого уравнения следует, что чем лучше качество растворителя (меньше χ), тем сильнее понижается температура плавления. В области умеренно концентрированных растворов данных систем, как указывалось выше, наблюдается резкое ухудшение термодинамического сродства полимера к растворителю. Следовательно, в этой области составов T_ϕ при кристаллическом разделении фаз должна изменяться незначительно.

В пользу предположения о том, что необычный характер кривых обусловлен особыми свойствами умеренно концентрированных растворов, в которых может реализоваться как жидкостное, так и кристаллическое разделение фаз, свидетельствует изучение фазового равновесия растворов тех же образцов ПС и ПП в хороших растворителях, в которых жидкостное расслаивание не наблюдается. Вторые вириальные коэффициенты A_2 , определенные методом светорассеяния [5], составляют 1.3×10^{-4} (м³ моль)/кг² (ПП-хлорбензол при 303 К) и 2.6×10^{-4} (м³ моль)/кг² (ПС-толуол при 297 К). Определенные пограничные кривые приведены на рис. 5. Здесь же представлены пограничные кривые для растворов кристаллических ПС и ПП меньших ММ. Видно, что пограничные кривые имеют вид, типичный для систем с кристаллическим разделением фаз. Никаких горизонтальных участков на данных кривых не наблюдается. Пограничные кривые для полимеров с большей ММ лежат в области более высоких

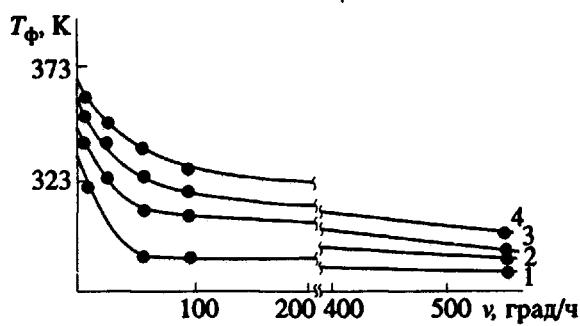


Рис. 4. Зависимость T_ϕ от скорости охлаждения растворов для системы ПС ($\bar{M}_n = 3.0 \times 10^5$)–циклогексан. $c = 0.80$ (1); 1.00 (2); 3.00 (3) и 7.00 г/дл (4).

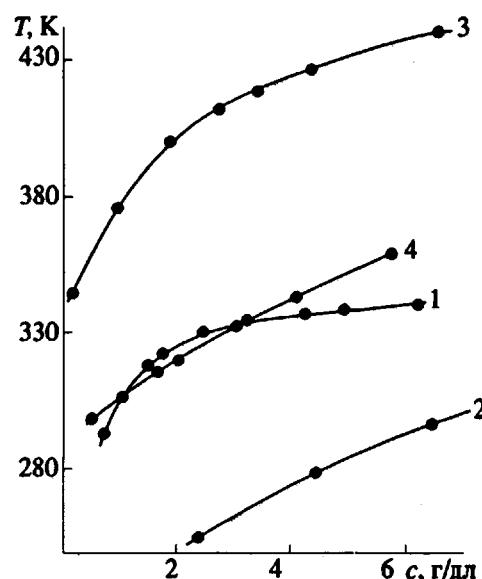


Рис. 5. Пограничные кривые для систем ПС-толуол (1, 2) и ПП-хлорбензол (3, 4). $\bar{M}_n \times 10^5 = 3.0$ (1); 1.2 (2); 0.7 (3) и 0.2 (4); $v = 58$ (1), 1 (2), 30 (3) и 5 град/ч (4).

температур, что хорошо согласуется с общепринятыми представлениями.

Авторы благодарят С.Я. Френкеля за полезные дискуссии, приведшие к постановке данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
- Burhard W.R. // Macromolecules. 1989. V. 92. No. 5. P. 2482.
- Комаричева Л.И., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1367.
- Von den Broecke Ph., Berghmans H. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 39. P. 59.

5. Вшивков С.А. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1978.
6. Несторов А.Е. Свойства растворов и смесей полимеров. Справочник по физикохимии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
7. Nakajima A., Fujiwara H. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. No. 6. P. 723.
8. Вайсбергер М., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск, 1991.
10. Тагер А.А., Вшивков С.А., Андреева В.М., Тарасова Р.Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 566.
11. Тагер А.А., Вшивков С.А., Приданникова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 566.
12. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Маркович Р.З. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1958.
13. Flory P.J., Mandelkern L., Holl H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 73. No. 11. P. 2532.

Phase Equilibrium in Solutions of Crystalline Polymers in Poor Solvents

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

Ural State University, Pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia

Abstract – Phase equilibrium in solutions of crystalline PS and PP have been studied in good (e.g. toluene, chlorobenzene) and poor (cyclohexane, alkylacetates) solvents. A new type of coexistence curves is found.