

УДК 541.64:536.7:547.538.141

ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ-СТИРОЛ¹

© 1996 г. А. Е. Чалых*, Н. И. Прокопов**, И. А. Грицкова**, В. К. Герасимов*

*Институт физической химии Российской академии наук

117915 Москва, Ленинский пр., 31

**Московская государственная академия тонкой химической технологии

119731 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 12.01.96 г.

Построены диаграммы фазовых состояний систем ПС-ПММА-стирол и прослежено влияние на них ММ полимеров. Определены критические точки и составы существующих фаз. Рассчитаны концентрационные зависимости парных параметров взаимодействия полимеров и полимеров с мономером. Охарактеризована фазовая морфология смесей ПС и ПММА.

При синтезе методом гетерофазной полимеризации суспензий с заданным комплексом свойств и сложным внутренним строением частиц основные проблемы связаны с регулированием молекулярно-массовых характеристик полимеров, дисперсности частиц и их морфологии. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что в настоящее время определились пути решения первых двух проблем [1, 2]. Что касается третьей, то она находится на стадии установления эмпирической взаимосвязи между фазовой морфологией частиц и условиями гетерофазной полимеризации: способом и последовательностью введения ингредиентов в реакционную систему, природой систем инициирования и стабилизации ПМЧ, гидрофильностью мономеров и полимеров [3–5].

В то же время многообразие структурно-морфологических параметров частиц, изменяющихся от ярко выраженной структуры ядро-оболочки до структур типа множественных эмульсий и взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), их невоспроизводимость и непредсказуемость при изменении условий синтеза однозначно указывают на незавершенность процессов фазового распада внутри ПМЧ в процессе их синтеза. Это в свою очередь указывает на необходимость детального изучения фазовых равновесий в системах полимер 1–полимер 2, полимер 1–полимер 2–мономер, информация о которых для большинства широко исследуемых систем отсутствует или крайне ограничена. Очевидно, что приведенная информация должна содержать данные как о диаграммах фазового состояния, так и о кинетике фазового распада этих систем при различных условиях создания критического пересыщения, в

частности за счет реакции полимеризации мономера в ПМЧ разного размера.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в системах ПС–ПММА–стирол в широком диапазоне значений ММ полимеров. Выбор этой системы для исследования обусловлен тем, что именно на ней в настоящее время проведены наиболее полные структурно-морфологические и кинетические исследования структуры частиц [3–6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали ПС и ПММА разных молекулярных масс (таблица) и стабилизированный гидрохинином стирол. Исходными для изучения кинетики десорбции стирола и изменения мутности служили разбавленные растворы полимеров и смесей полимеров в мономере. С этой целью готовили 1%-ные растворы ПММА и ПС в стироле, которые затем смешивали между собой в таких соотношениях, чтобы состав бинарных систем ПС–ПММА изменялся от 5 до 95 мас. % полимеров.

Характеристики объектов исследования

| Полимер | $M_n \times 10^3$ | $\frac{M_w}{M_n}$ | Содержание стирола (мас. %), при котором $T_g = 298^\circ\text{C}$ [7] |
|---------|-------------------|-------------------|--|
| ПС-1 | 20 | 1.05 | 15 |
| ПС-2 | 120 | 1.08 | 20 |
| ПС-3 | 240 | 1.10 | 20 |
| ПММА-1 | 33 | 1.12 | 35 |
| ПММА-2 | 100 | 1.16 | 30 |
| ПММА-3 | 650 | 1.18 | 30 |
| ПММА-4 | 800 | 1.32 | 30 |

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08987).

Фигуративные точки бинодальных кривых диаграмм фазового состояния определяли на установке "Specol" в специально сконструированных оптических ячейках, которые позволяли одновременно исследовать кинетику испарения мономера и определять интенсивность проходящего света. Все измерения проводили при нормальных условиях. При этом не ограничивались регистрацией только момента фазового распада систем, который как правило приходился на область разбавленных растворов, а наблюдали за изменением оптических свойств системы вплоть до полного прекращения процесса десорбции мономера из системы, который завершался в нормальных условиях пленкообразования при его остаточном содержании ~15 мас. %. Составы существующих фаз определяли для отдельных композиций традиционным объемным методом, формируя систему под куполом бинодали, а затем выдерживая ее в течение длительного времени до установления постоянных составов двух слоев несмешивающихся растворов полимеров в стироле. Составы слоев определяли методом жидкостной хроматографии, а их объемы – визуально.

Структурно-морфологические исследования проводили методом электронной микроскопии на тонких пленках, приготовленных из указанных выше растворов на поверхности воды, и на образцах макропленок, сформировавшихся в кюветах при исследовании оптических характеристик. Фазовую структуру последних выявляли, используя метод травления их поверхности в плазме высокочастотного кислородного разряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные первичные экспериментальные кинетические кривые испарения мономера и изменения мутности τ систем ПС–ПММА–стирол, по которым затем строили концентрационные зависимости τ для растворов с различным соотношением полимеров и определяли figurативные точки бинодальных кривых (рис. 2). Можно видеть, что по мере уменьшения содержания в растворе смесей полимеров стирола в области достаточно разбавленных растворов происходит фазовый распад, которому соответствует резкое возрастание мутности системы. Этот процесс протекает в сравнительно небольшом диапазоне изменения концентрации мономера (для большинства исследованных систем от 5 до 8 мас. %) и не зависит от природы полимера, образующего дисперсную фазу и дисперсионную среду. Сформировавшаяся в этих условиях фазовая структура при дальнейшем увеличении концентрации полимеров в системе, по данным и оптических, и электронно-микроскопических исследований, практически не меняется (рис. 3). И только в отдельных системах (например, ПС–ПММА–1)

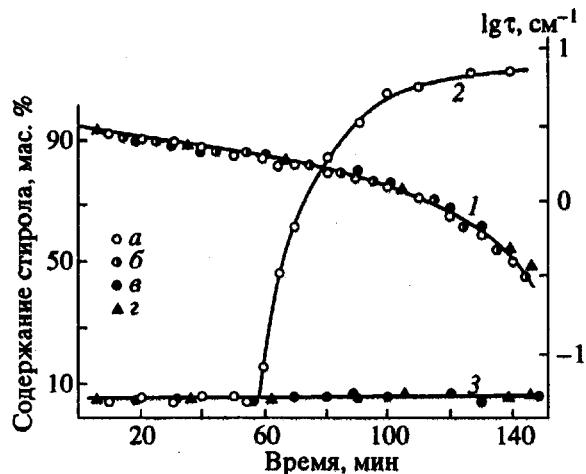


Рис. 1. Кинетика десорбции стирола (1) и изменения мутности (2, 3) растворов ПС-1-ПММА-2-стирол (а, б), ПС-стирол (в), ПММА-стирол (г) при 25°C. Массовое соотношение ПС и ПММА в смеси 10 : 90 (а) и 50 : 50 (б).

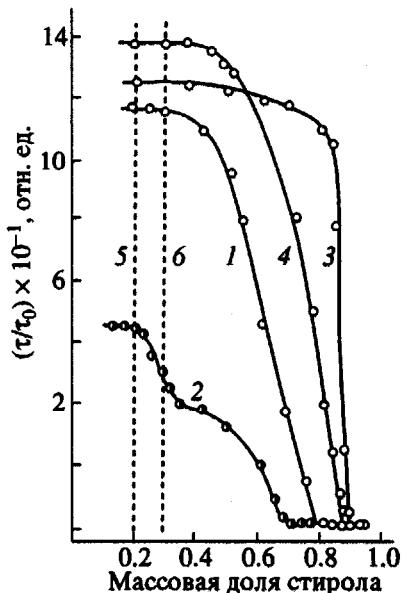


Рис. 2. Зависимость мутности систем ПС-1-ПММА-1-стирол от содержания мономера при 25°C. Содержание ПС в смесях ПС-ПММА 10 (1), 25 (2), 50 (3) и 75 мас. % (4). Линии 5 и 6 соответствуют стеклованию фаз ПС и ПММА [7].

наблюдалась вторичная стадия фазового распада, т.е. вторая ступень резкого изменения мутности, которая происходила при содержании стирола 40–50 мас. %.

Отметим, что формирование стабильной фазовой морфологии смесей ПС и ПММА (не меняющейся за 120 ч наблюдения) (рис. 3) происходит задолго до стеклования дисперсной фазы и дисперсионной среды. Концентрационная граница этой области нанесена на рис. 2 по данным работы [7].

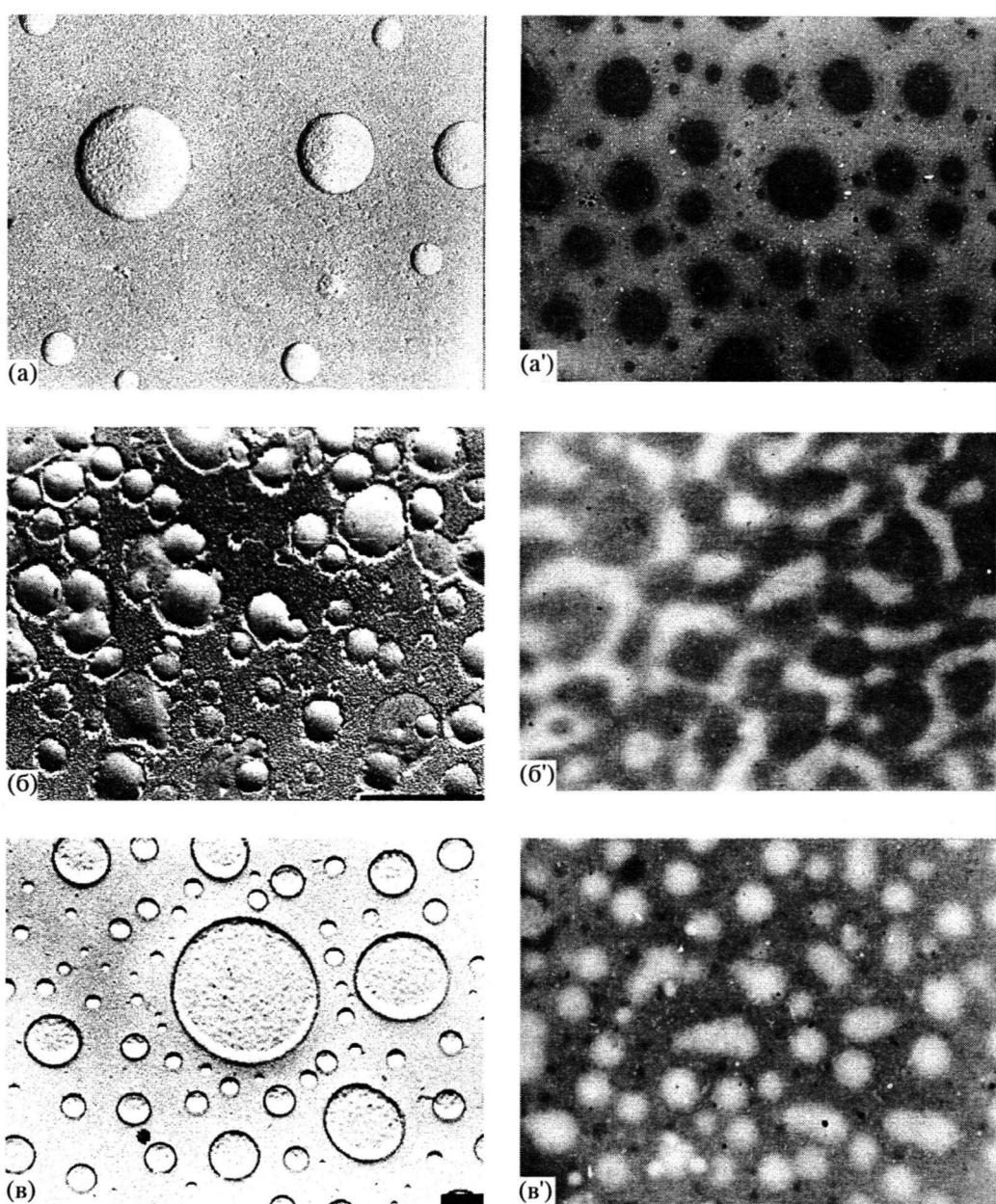


Рис. 3. Морфология смесей ПС-2-ПММА-2, сформировавшаяся в макрообразцах (а-в) и тонких пленках (а'-в'). Содержание ПС в смеси 10 (а, а'), 50 (б, б') и 80 мас. % (в, в').

Сравнение кинетических кривых изотермической десорбции мономера из систем ПС-стирол, ПММА-стирол и ПС-ПММА-стирол (рис. 1) показывает, что фазовый распад в трехкомпонентной системе принципиально не сказывается на кинетике десорбции. В первом приближении этот процесс с формальной точки зрения можно описать с помощью традиционных диффузионных уравнений [8, 9], используя единственный эффективный коэффициент диффузии мономера в дисперсной системе и в растворах гомополимеров $\sim 10^{-8}$ см²/с. Это означает, с одной стороны, что в исследованных условиях пленкообразования не

происходит обогащения мономером поверхностного слоя, с другой, что парциальные коэффициенты диффузии стирола в фазах ПС и ПММА близки. В дальнейшем мы предполагаем рассмотреть этот вопрос более подробно. Заметим, что все кинетические кривые десорбции и изменения оптических свойств системы хорошо воспроизводятся в повторных циклах разбавление-концентрирование систем.

Диаграммы фазового состояния систем ПС-ПММА-стирол приведены на рис. 4-6. При их построении была использована информация о совместности полимеров в отсутствие растворите-

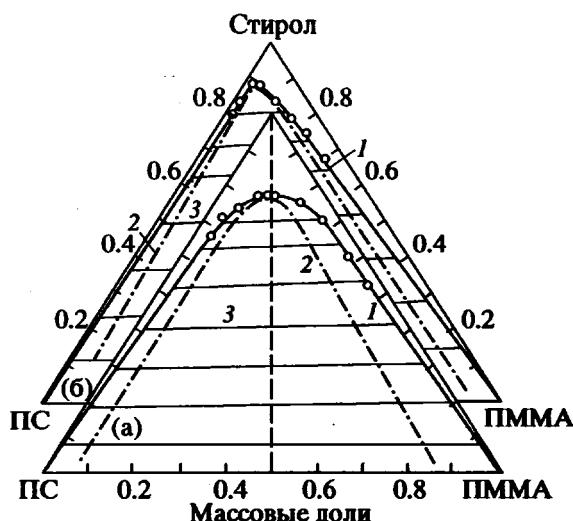


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния систем ПС-1-ПММА-1-стирол (а) и ПС-1-ПММА-3-стирол (б). 1 – Бинодаль, 2 – спинодаль, 3 – коноды.

ля [10]. Можно видеть, что эти системы относятся к простейшим трехкомпонентным системам, в которых только одна пара (ПС и ПММА) частично смешивается между собой. Для полимеров с близкими значениями молекулярных масс ПС-1-ПММА-1, ПС-2-ПММА-2 диаграммы симметричны, а критические составы $\Phi_{\text{кр}}$, положение которых определяли экстраполяцией прямолинейного диаметра до пересечения с бинодалью, близки к высоте равностороннего треугольника, опущенной из его вершины (мономер), на ось – сторону составов полимеров (вертикальная штриховая линия на рис. 4 и 5).

Для остальных систем диаграммы асимметричны, а критические составы в зависимости от

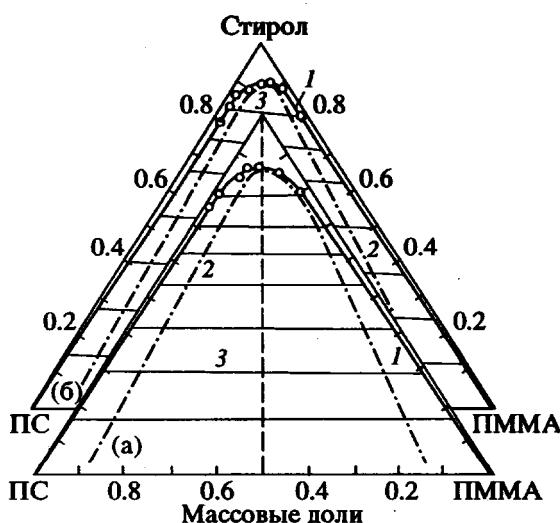


Рис. 5. Диаграммы фазового состояния систем ПС-2-ПММА-2-стирол (а) и ПС-3-ПММА-2-стирол (б). 1 – Бинодаль, 2 – спинодаль, 3 – коноды.

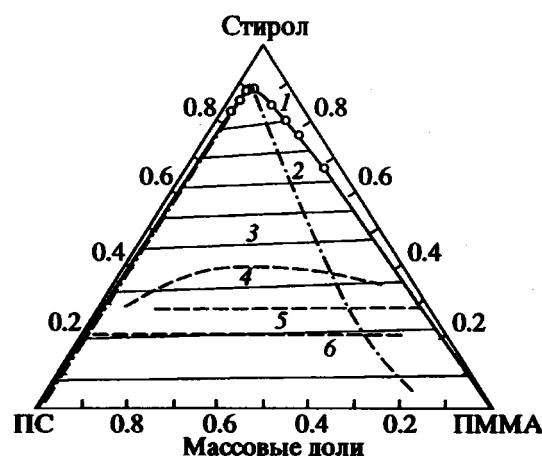


Рис. 6. Диаграммы фазового состояния системы ПС-1-ПММА-4-стирол при 25°C. 1 – Бинодаль, 2 – спинодаль, 3 – коноды, 4 – линия стабилизации фазовой структуры смесей, 5, 6 – стеклование фазы ПММА (5) и ПС (6).

соотношения степеней полимеризации компонентов располагаются от медианы либо слева ($M_{\text{ПС}}/M_{\text{ПММА}} < 1$), либо справа ($M_{\text{ПС}}/M_{\text{ПММА}} > 1$). С увеличением ММ одного из полимеров область гетерогенного состояния расширяется, а критическая концентрация смещается к вершине треугольника. При этом между составами сосуществующих фаз $\Phi_{\text{кр}}$ (в работе [10] их определяют как пределы совместности или расслаивания полимеров) и ММ имеет место зависимость вида $\Phi_{\text{кр}} \sim M^{-1}$ (рис. 7). Аналогичная зависимость для бинарной системы ПС-ПММА описана в работе [10].

Более полные диаграммы фазовых состояний систем ПС-ПММА-стирол, рассчитанные по программе² Phase 1.1 [11] и содержащие информацию о спинодалях, зонах метастабильного и лабильного состояний, приведены на рис. 4–6.

Наибольший интерес, как нам кажется, представляют асимметричные диаграммы. Для них, как видно из рис. 6, имеет место определенная концентрационная область, в которой спинодаль находится вблизи бинодали и зона метастабильности слабо выражена, т.е. можно ожидать при увеличении содержания полимеров в системе ее перехода к спинодальному распаду, минуя стадию нуклеационного роста.

Концентрационные зависимости парных параметров взаимодействия полимеров χ_{12} и полимеров с мономером χ_{15}, χ_{25} представлены на рис. 8. Можно видеть, что все они слабо меняются с изменением содержания в системах стирола, что позволяет использовать эти значения параметров взаимодействия при расчетах фазовых равновесий.

² Программа разработана при выполнении гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18431).

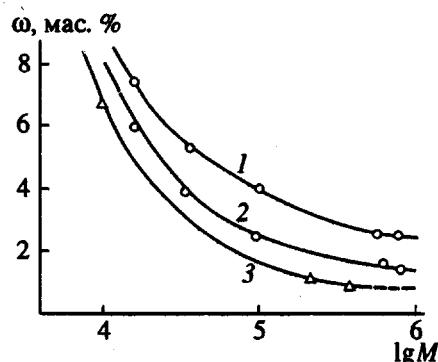


Рис. 7. Зависимость растворимости (составов существующих фаз) ПС в ПММА (1) и ПММА в ПС (2) от молекулярной массы ПММА. Содержание стирола в системах 70 мас. %. 3 – Данные работы [10].

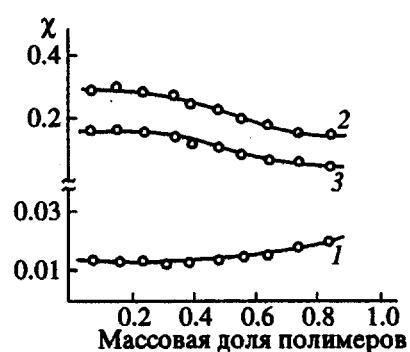


Рис. 8. Концентрационная зависимость параметров взаимодействия полимер–полимер (1), ПС-2–стирол (2) и ПММА-2–стирол (3) при 25°C.

ций в бинарных системах, в том числе полимер–полимер. Интересно отметить необычный, на первый взгляд, факт, заключающийся в том, что параметр взаимодействия стирола с ПММА $\chi_{15} = -0.26\text{--}0.17$ оказывается меньше, чем $\chi_{25} = 0.38\text{--}0.25$ мономера с его гомополимером. На самом деле в этом нет ничего удивительного, поскольку параметр растворимости стирола $\delta = 19.12 \text{ (мДж/м}^3)^{1/2}$ занимает промежуточное положение между параметрами растворимости ПММА ($\delta = 19.42$) и ПС ($\delta = 18.60 \text{ (мДж/м}^3)^{1/2}$ [12]).

Полученная информация может быть использована для прогнозирования фазовых превращений при проведении гетерофазной полимеризации в частицах затравочной супензии. Например, если синтез проводится в условиях предварительного равновесного набухания стирола в затравочных частицах ПММА, то путь фигуративной точки системы при полимеризации мономера можно определить линией, пересекающей различные области фазовых состояний в зависимости от степени полимеризации, а структура полимерных частиц будет определяться попаданием фигуративной точки в зоны стабилизации фазовых структур. Более точно путь фазовых превращений в объеме полимерно-мономерных частиц можно будет описать, привлекая данные о значениях молекулярных масс полимеров в системе, изменения содержания стирола в ней и парциальных коэффициентов диффузии мономера и полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
- Иванчев С.С., Павлюченко В.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 8. С. 700.
- Chen Y.C., Dimonie V., Elaasser M.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 4. P. 1049.
- Chen Y.C., Dimonie V.L., Shaffer O.L., Elaasser M.S. // Polym. Intern. 1993. V. 30. № 2. P. 185.
- Chen Y.C., Dimonie V., Elaasser M.S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 13. P. 3779.
- Jonsson J.E., Hassander H., Jansson L.H., Tornell B. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 126; 1994. V. 27. № 7. P. 1932.
- Кобеко П.П. Аморфные вещества. Л.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 431.
- Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. С. 232.
- Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. С. 208.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. С. 308.
- Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 234.
- Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.

Phase Equilibrium Diagrams for Polystyrene–Poly(methyl methacrylate)–Styrene Systems

A. E. Chalykh*, N. I. Prokopov**, I. A. Gritskova**, and V. K. Gerasimov*

* Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

** Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119731 Russia

Abstract—Phase diagrams for PS–PMMA–styrene were constructed and the effect of the molecular mass of the polymers was elucidated. Critical points and the compositions of coexisting phases were determined. Pair interaction parameters for both polymers and the polymers with the monomer were calculated as a function of concentration. Phase morphology of PS–PMMA blends was characterized.