

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМЫ ПОЛИСТИРОЛ-*трет*-БУТИЛАЦЕТАТ

© 1997 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, И. В. Зарудко

Уральский государственный университет. Химический факультет

620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 30.05.96 г.

Принята в печать 21.11.96 г.

Определены  $\theta$ -температуры Флори и Роулансона, а также бинодали для растворов трех образцов линейного ПС в *трет*-бутилацетате. Построены фазовые диаграммы для спищего ПС в *трет*-бутилацетате. Предложена фазовая диаграмма, объясняющая влияние одноосного растяжения на фазовые переходы в гелях ПС.

Известно [1–17], что механические воздействия (деформации растяжения, сжатия, сдвига) существенно влияют на фазовые переходы в растворах, гелях и смесях полимеров. Уже не подлежит сомнению тот факт, что механическое напряжение является независимым термодинамическим параметром, изменение которого может приводить к смещению пограничных кривых (бинодалей, кривых ликвидуса). Хорошими модельными системами для изучения влияния одноосного растяжения на фазовые переходы являются гели спищих полимеров, которые способны к значительным обратимым деформациям при отсутствии течения. Такого рода исследования были выполнены только для гелей ПС, расслаивающихся при охлаждении [14–17].

Удобной для проведения подобных исследований является система ПС-*трет*-бутилацетат (ТБА), расслаивающаяся как при нагревании, так и при охлаждении. Для растворов линейного ПС в ТБА приводятся противоречивые данные даже в работах одних и тех же авторов. Так, Kuwahara с сотр. указывают [18], что нижняя  $\theta$ -температура (температура Роулансона для растворов ПС с бесконечно большой ММ), отвечающая НКТР  $\theta_p = 359.3$  К и верхняя  $\theta$ -температура (температура Флори), отвечающая ВКТР  $\theta_f = 296.1$  К, а в работе [19] соответствующие параметры составляют 374 и 288 К. Меньше разброс в величинах этих параметров в работах Вольфа:  $\theta_p = 291$  К [20],  $\theta_f = 288.7$  К [21, 22] и  $\theta_p = 383$  К [20],  $\theta_f = 382.7$  К [21, 22].

В связи с этим цель настоящей работы – детальное изучение фазовых равновесий в растворах линейного и гелях спищего ПС с разной ММ и степенью спшивания соответственно, а также изучение влияния одноосного растяжения на фазовые переходы в гелях как при низких, так и при высоких температурах (выше температуры кипения растворителя).

Исследовали линейный ПС с  $M_n = 3.0 \times 10^6$ ,  $2.5 \times 10^5$ ,  $1.8 \times 10^5$  и сетчатый ПС. Стирол очищали от ингибиторов по методике [23] и перегоняли при 320 К и давлении 260 Па. В качестве спищающего агента применяли дивинилбензол (ДВБ) производства НПО “Карбамид”, который очищали с помощью медноаммиачного комплекса по методике, используемой на НПО “Биохимреактив”. Соотношение *мета*- и *пара*-изомеров в ДВБ составляло 2 : 1. Для получения прозрачных образцов спищего ПС полимеризацию стирола в массе проводили при разных температурах: при увеличении концентрации ДВБ от 0.1 до 3.0% температуру полимеризации понижали от 363 до 323 К. Среднюю ММ отрезка цепи между узлами сетки  $M_c$  находили по способу Флори–Ренера [24]. Для этого весовым методом определяли равновесную степень набухания образцов ПС в циклогексане при 307 К, т.е. при  $\theta_f$ -температуре данной системы [25]. Величины  $M_c$  рассчитывали по уравнению

$$\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi\Phi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left( \Phi_2^{1/3} - \frac{2\Phi_2}{f} \right) = 0,$$

где  $\Phi_2$  – объемная доля полимера в набухшем геле,  $d_2$  – плотность ПС,  $\bar{V}_1$  – парциальный мольный объем растворителя,  $f$  – функциональность узлов сетки,  $\chi$  – параметр взаимодействия, который при  $\theta_f$ -температуре равен 0.5.

Остатки непрореагировавших компонентов и полимерные микрочастицы удаляли по методике [26]. Для этого образцы выдерживали в толуоле в течение 2 суток при 323 К, затем 2 суток сушили на воздухе при 333 К и 4 суток при 700 Па и 353 К.

ТБА синтезировали по методике [23] этерификацией *трет*-бутилового спирта уксусным ангиридидом. О чистоте растворителя судили по показателю преломления и температуре кипения.

Растворы ПС в ТБА готовили в течение нескольких суток при 333 К. Для приготовления гелей образцы сшитого ПС цилиндрической формы диаметром 3–4 мм и длиной около 30 мм выдерживали в растворителе при 333 К в течение нескольких суток (до достижения равновесной степени набухания).

За температуру фазового разделения  $T_f$  принимали температуру помутнения растворов и гелей ПС, которую определяли по методике [25].

Для исследования влияния одноосного растяжения на фазовые переходы гели ПС закрепляли в зажимах в среде растворителя и охлаждали до температуры ниже температуры фазового разделения. Затем при фиксированной температуре мутные образцы термостатировали в течение 20 мин и растягивали, наблюдая за изменением их оптических свойств. Для проведения таких исследований при высоких температурах (выше температуры кипения ТБА, равной 368.7 К [27]) мы сконструировали устройство (рис. 1), состоящее из рабочей камеры 1, упруго деформируемого сильфона 2, цанговых держателей образцов 3, движущегося штока 4 с вращающимся маховиком 5. С обеих сторон рабочей камеры установлены круглые съемные стекла. В верхней части камеры расположены штуцер 6 для заполнения ее растворителем, термометр 7 и штуцер 8 для ввода сильфона. Герметичность внутреннего объема камеры достигалась использованием прокладок

из фторопласта и резины, стойкой к действию кислот и щелочей.

Равновесно набухший гель закрепляли в цанговый держатель сильфона, который через штуцер вводили внутрь камеры. Свободный конец образца закрепляли в нижнем держателе. Затем в корпус устанавливали стекла, заливали растворитель и все устройство помещали при 333 К в глицериновую баню, которую затем нагревали со скоростью 10 град/ч до температуры помутнения геля. Образец термостатировали при этой температуре 20 мин и растягивали, наблюдая за изменением его оптических свойств. Растяжение осуществляли подъемом штока при вращении маховика. Величину подъема контролировали по миллиметровой шкале, нанесенной на шток.

Степень набухания при низких температурах определяли весовым методом. Периодически взвешивая образцы ПС, находящиеся в среде ТБА при разных температурах, мы установили, что максимальное время, необходимое для достижения равновесной степени набухания, не превышает 3 суток. Для измерения степени набухания ПС при температурах выше температуры кипения ТБА гели помещали в ампулы с растворителем. Ампулы запаивали и термостатировали в течение 5 суток, а затем быстро охлаждали в жидким азоте и разбивали. Набухший гель взвешивали. Содержание ПС в геле определяли, взвешивая его после полного удаления раствори-

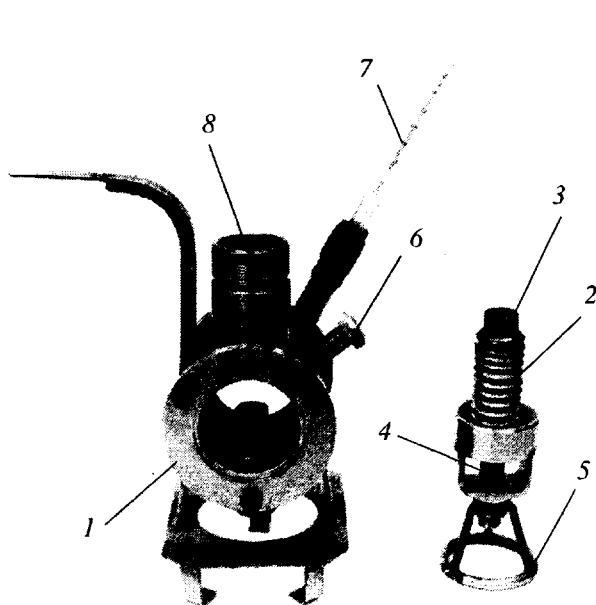


Рис. 1. Устройство для исследования фазовых переходов в гелях в области высоких температур при одноосном растяжении.

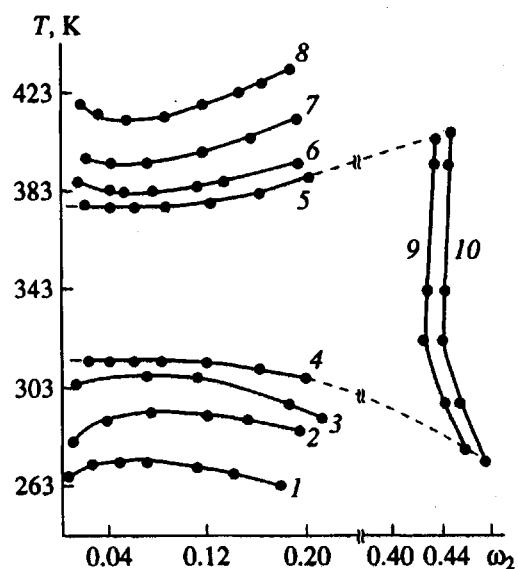


Рис. 2. Бинодали растворов линейного ПС в ТБА.  $M_n = 1.8 \times 10^5$  (1, 8),  $2.5 \times 10^5$  (2, 7),  $3.0 \times 10^6$  (3, 6);  $M \rightarrow \infty$  (4, 5), а также кривые набухания ПС для  $M_c = 3400$  (9),  $2700$  (10).  $\omega_2$  – массовая доля полимера.

теля, которое осуществляли при 333 К в течение нескольких суток.

На рис. 2 приведены пограничные кривые системы ПС-ТБА. Видно, что с увеличением ММ полимера область существования гомогенных растворов сужается, что свидетельствует об ухудшении смешиваемости компонентов. Бинодали для линейного ПС бесконечно большой ММ получены экстраполяцией зависимости  $1/T_f$  от  $M^{-1/2}$  к  $M^{-1/2} \rightarrow 0$  (здесь  $T_f$  – температура фазового разделения эквивалентных растворов ПС разной ММ).

Обращает на себя внимание то, что температуры бинодали для ПС бесконечно большой ММ в диапазоне концентраций полимера от 0 до 8% горизонтальны и отвечают  $\theta$ -температурам системы. Аналогичное явление было обнаружено для системы ПС-циклогексан [16]. Значения  $\theta$ -температур оказались следующими:  $\theta_f = 313$  К и  $\theta_p = 375$  К.

На рис. 3 приведены температурные зависимости степени набухания двух образцов ПС разной степени сетчатости. Чем больше  $M_c$ , т.е. чем меньше плотность сетки, тем большее степень набухания. Обе зависимости описываются кривыми с максимумами. Из рис. 3 следует, что наиболее сильное взаимодействие ПС с ТБА наблюдается в диапазоне 330–340 К. При повышении и понижении температуры, т.е. при приближении к ВКТР и НКТР, качество растворителя ухудшается, что приводит к уменьшению степени набухания и к фазовому разделению, проявляющемуся в помутнении гелей.

Кривые набухания, отражающие температурную зависимость концентрации ПС в гелях, приведены на рис. 2. При температурах, лежащих между ВКТР и НКТР, гель представляет собой прозрачную однофазную систему, которой отвечает точка на кривой набухания. При приближении к критическим температурам наблюдается выжимание растворителя из геля вследствие ухудшения взаимодействия между ПС и ТБА. Если бы этот процесс протекал равновесно, то гель оставался бы прозрачным и описываемая его состояние точка перемещалась бы по кривой набухания. Так продолжается до достижения температур фазового разделения, которые отвечают точкам пересечения кривой набухания с бинодалиями для линейного ПС бесконечно большой ММ (кривые 4, 5). Согласно Флори [28], поведение сплошного полимера в растворе эквивалентно поведению полимера с бесконечно большой ММ в области умеренных концентраций. При температуре фазового разделения теряется молекулярная совместимость компонентов. Поэтому даже небольшое переохлаждение приводит к необратимому выжиманию растворителя. Описанная выше фазовая диаграмма системы ПС-ТБА хорошо

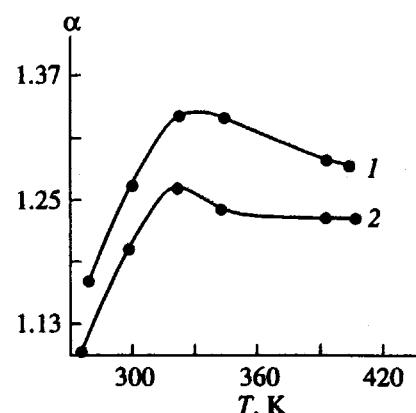


Рис. 3. Температурная зависимость степени набухания  $\alpha$  ПС в ТБА для  $M_c = 3400$  (1) и 2700 (2).

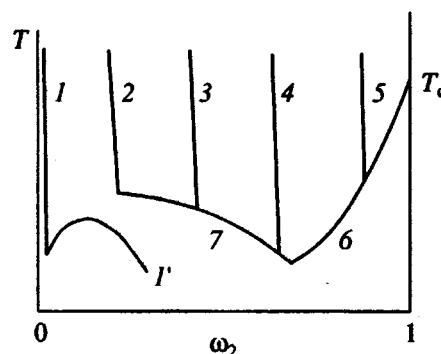


Рис. 4. Обобщенная фазовая диаграмма системы сплошной полимер-низкомолекулярная жидкость. 1–5 – кривые набухания гелей с разной плотностью узловсетки  $v$  ( $v_1 < v_2 < v_3 < v_4 < v_5$ ); 6 – кривая температур стеклования; 7 – участок бинодали для линейного полимера с  $M \rightarrow \infty$ .

согласуется с диаграммой системы сплошной ПС-циклогексан, приведенной в работе [16].

В результате анализа наших [14–17] и литературных [27, 29] данных можно представить обобщенную диаграмму системы сплошной полимер-растворитель (рис. 4). Фазовое поведение редко сплошного набухшего геля (кривая 1) можно сопоставить с поведением растворов. Для такого геля можно экспериментально определить критическую точку, как это сделали Танака с сотрудниками [29]. Для гелей с большей степенью сетчатости (кривые 2, 3) критической точки нет. Кривые набухания пересекаются при низких температурах с кривой, являющейся бинодалью системы линейный полимер-растворитель при ММ полимера, стремящейся к бесконечности. Температуры точек пересечения являются температурами фазового разделения, при которых теряется молекулярная совместимость компонентов, что приводит только к микрорасслаиванию системы.

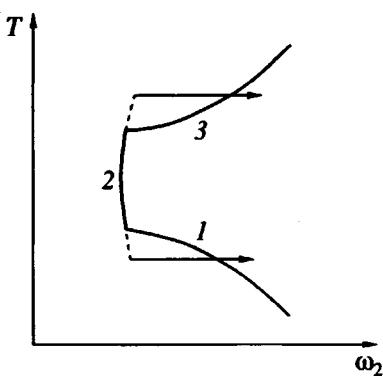


Рис. 5. Фазовая диаграмма для системы полимер-растворитель с  $\theta_F$  и  $\theta_P$ . 1, 3 – участки бинодалей для линейного полимера с  $M \rightarrow \infty$ , 2 – кривая набухания геля.

Дальнейшее увеличение плотности сшивания геля (кривая 4) приводит к тому, что при понижении температуры кривая набухания пересекается с кривой температур стеклования системы. В этом случае никакого фазового разделения не происходит.

При деформировании мутных гелей ПС было обнаружено следующее явление: при одноосном растяжении мутные образцы становились прозрачными и оставались такими более 20 мин, пока не было снято напряжение. После прекращения деформирования образцы снова мутнели. Обнаруженное явление было полностью обратимым и многократно повторялось как при низких, так и при высоких температурах. Аналогичное явление было описано в работе [14].

Явление просветления мутных гелей ПС при одноосном растяжении можно объяснить с помощью фазовой диаграммы, приведенной на рис. 5. Растворы линейного ПС в ТБА при нагревании и охлаждении расслаиваются на две существующие фазы. В набухшем образце сшитого ПС микрорасслаивание невозможно и при температурах ниже  $T_\phi$  (вблизи ВКТР) или при температурах выше  $T_\phi$  (вблизи НКТР) реализуется только микрорасслаивание. При растяжении геля происходит выжимание растворителя (вынужденный синерезис), как это имеет место при получении волокон (переход струя–волокно [30]). Это приводит к увеличению концентрации полимера в геле, который в результате оказывается в области концентраций, устойчивой к фазовому разделению, и помутнение исчезает. При снятии растяжения образец снова набухает, этому способствует упругость геля, возвращающая его к исходным размерам и форме. В итоге содержание полимера в геле уменьшается, и образец снова оказывается в области концентраций, где происходит микрорасслаивание системы, приводящее к ее помутнению.

С повышением плотности сетки (уменьшением  $M_c$ ) возрастает межцепочечное взаимодействие в гелях, поэтому механическое воздействие должно оказывать более сильное влияние на свойства гелей, т.е. вынужденный синерезис должен проявляться в большей степени.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silberberg A., Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. № 5. P. 450.
2. Ver Strate G., Philippoff W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. № 4. P. 267.
3. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
4. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 701.
5. Вишевков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
6. Вишевков С.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
7. Вишевков С.А., Пастухова Л.А., Титов Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1408.
8. Вишевков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 98.
9. Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2657.
10. Rangel-Nafaile C., Metzner A.B., Wissbrun K.F. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 5. P. 1187.
11. Wolf B.A. // Rheological Modelling Thermodynamical and Statistical Approach. Lecture Notes in Physics. 1991. V. 381. P. 194.
12. Mazich K.A., Carr S.H. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 10. P. 5511.
13. Mani S., Malone M.F., Winter H. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5671.
14. Вишевков С.А., Лубягин М.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.
15. Вишевков С.А., Лубягин М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1182.
16. Вишевков С.А., Раков К.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 618.
17. Вишевков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2431.
18. Saeki S., Kuwahara N., Kaneko M. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 1. P. 101.
19. Konno S., Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 799.
20. Schmidt J.R., Wolf B.A. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 2. S. 517.
21. Schmidt J.R., Wolf B.A. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1192.
22. Wolf B.A., Adam H.-J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4121.
23. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1962. С. 228.

24. Flory P.J., Renher I. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 4. P. 521.
25. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Екатеринбург: Уральский гос. ун-т. 1991.
26. Rehage G. // Kolloid Z. und Z. für polymere. 1964. B. 196. № 2. S. 97.
27. Rehage G. // Ber. Bunsen-Gesell. phys. Chem. 1977. B. 81. № 10. S. 969.
28. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Jthaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
29. Hochberg A., Tanaka T., Nicoli D. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. № 3. P. 217.
30. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. // Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975.

## Thermodynamics of the Polystyrene-*tert*-Butyl Acetate System

S. A. Vshivkov, E. V. Rusinova, and I. V. Zarudko

*Department of Chemistry, Ural State University,  
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

**Abstract**—The  $\Theta$  temperatures (the Flory and Rowlinson temperatures) and binodals were determined for the solutions of three specimens of linear polystyrene in *tert*-butyl acetate. The phase diagrams of the cross-linked polystyrene in *tert*-butyl acetate were obtained. A phase diagram is proposed that explains the influence of uniaxial stretching on the phase transitions in polystyrene gels.