

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С АМОРФНЫМИ ПОЛИАКРИЛАТАМИ И ПОЛИМЕТАКРИЛАТАМИ¹

© 2001 г. А. И. Суворова, И. С. Тюкова, А. Х. Хасанова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 13.12.2000 г.

Принята в печать 08.02.2001 г.

Методом статической интервальной сорбции определено взаимодействие кристаллического ПЭО и его смесей с аморфными полимерами: полиметакрилатом (ПМА), ПММА, полибутилакрилатом (ПБА) и полибутилметакрилатом (ПБМА) с хлороформом. Расчеты проведены с учетом степени кристалличности смесей, определенной рентгенографически. Энергия Гиббса смешения с хлороформом изменяется в ряду ПЭО > ПЭО-ПМА > ПЭО-ПММА > ПЭО-ПБА = ПЭО-ПБМА. С использованием значений энергии Гиббса смешения с хлороформом рассчитаны энергии смешения кристаллического ПЭО с аморфными полимерами, лежащие в интервале –2.3...–4.4 кДж/кг, в зависимости от строения поликарилатов.

Изучение термодинамики взаимодействия компонентов в смесях полимеров продолжает привлекать внимание исследователей несмотря на имеющиеся в литературе достаточно полные данные по систематике совместимых и несовместимых систем и фазовому состоянию смесей полимеров различных классов [1, 2]. Наиболее подробно изучены смеси аморфных полимеров [1–9]. Смеси кристаллических полимеров с аморфными исследованы недостаточно, хотя они находят разнообразное применение в практике, поскольку введение аморфного полимера в кристаллический приводит к изменению структуры и всего комплекса физико-механических свойств полимерной системы. Направленное изменение структуры ПЭО – полимера с высокой степенью кристалличности, представляет практический интерес в связи с использованием его при создании различных тонкопленочных материалов для сенсорных и электрохимических устройств. Специфика фазового состояния и

особенно термодинамика смешения таких систем мало изучены, их свойства рассматриваются в узком диапазоне составов и обычно на примере одного вводимого в ПЭО аморфного полимера [10, 11].

В настоящей работе исследована термодинамика смешения ПЭО с аморфными полимерами акрилового ряда. Ранее было показано, что введение аморфных поликарилатов и полиметакарилатов [12] в ПЭО приводит к изменению его температуры плавления, меняет структуру, понижая степень кристалличности по закону, не всегда соответствующему закону аддитивности свойств в смесях.

Для выяснения роли совместимости компонентов в формировании структуры смесей ПЭО с акриловыми полимерами необходимо было оценить энергию Гиббса смешения Δg_x кристаллического полимера с аморфными, поскольку величина и знак Δg_x характеризуют возможность самопроизвольного образования смеси компонентов. Закономерное изменение строения звена аморфных полимеров в выбранном ряду объектов позволяло проследить влияние их строения на термодинамические параметры смешения с кристаллическим ПЭО.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC-005, Перспективные материалы, 2000).

E-mail: Anna.Suvorova@usu.ru (Суворова Анна Исааковна).

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых полимеров

Полимер	M_η	$V_{\text{мол}}^* \times 10^3, \text{м}^3/\text{кмоль}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
ПЭО	1×10^6	39.2	-67	64д
ПМА	3×10^4	80.4	8	-
ПБА	2×10^5	117.8	-54	-
ПММА	9×10^5	84.0	104	-
ПБМА	1×10^6	134.6	20	-

* Мольный объем звена цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные образцы ПЭО и акриловые полимеры: полиметилакрилат (ПМА), полибутилметакрилат (ПБМА), ПММА, а также полибутилакрилат (ПБА), синтезированный нами методом радикальной полимеризации в массе (инициатором являлся пероксид бензоила). Все акриловые полимеры очищали переосаждением из растворов в ацетоне, в качестве осадителя использовали дистиллированную воду. После очистки все полиме-

ры сушили на воздухе, а затем в вакууме при 25°C . Характеристики полимеров приведены в табл. 1.

Чтобы проследить влияние строения звена полиакрилатов и полиметакрилатов на свойства ПЭО, были получены смеси полимеров с одинаковым мольным (в расчете на 1 моль звена) составом, равным 0.93 мольнымолям ПЭО (или 80–87 мас. %, в зависимости от ММ звена аморфного полимера). Как было показано ранее [12], именно в этой области составов наблюдалось наиболее сильное влияние аморфного компонента на температуру плавления и структуру ПЭО.

Пленки смесей ПЭО – полиакрилаты готовили методом полива гомогенных 1–3%-ных растворов полимеров и их смесей в хлороформе на тефлоновую подложку. Хлороформ испаряли при 25°C на воздухе, а затем пленки сушили в вакуумном шкафу при той же температуре и остаточном давлении 10 Па до постоянной массы. Толщина пленок составляла 50–60 мкм.

Степень кристалличности образцов исследуемых систем оценивали методом РСА. Дифрактограммы пленок полимеров получали на приборе БСВ-22, используя CuK_α -излучение ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ - 42^\circ$. Степень кристалличности рассчитывали как отношение площадей под “кристаллическими” пиками на кривой рассеяния к общей площади под кривой в области углов $2\theta = 15^\circ - 35^\circ$ за вычетом фонового рассеяния подложки и воздуха.

Сорбцию паров хлороформа изучали при 25°C с помощью высоковакуумной сорбционной установки, используя весовой вариант интервальной сорбции. Чувствительность кварцевых спиралей весов Мак-Бена составляла 0.3–0.5 м/кг. За растяжением спиралей следили с помощью катетометра В-630, фиксируя растяжение спиралей с точностью до 5×10^{-6} м. Погрешность в определении поглощения паров не превышала 3%. Давление паров хлороформа измеряли оптическим манометром ОМ-2 с погрешностью не более 0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров хлороформа индивидуальными полимерами акрилового (ПМА, ПБА) и метакрилового (ПММА, ПБМА) рядов, кристаллическим ПЭО и их смесями в координатах количество поглощенного хлороформа x/m – относительное давление его паров в процессе сорбции p_1/p_1^0 . Изотермы сорбции паров хлороформа полиакрилатами и полиметакрилатами (рис. 1а) вогнуты по отношению к оси ор-

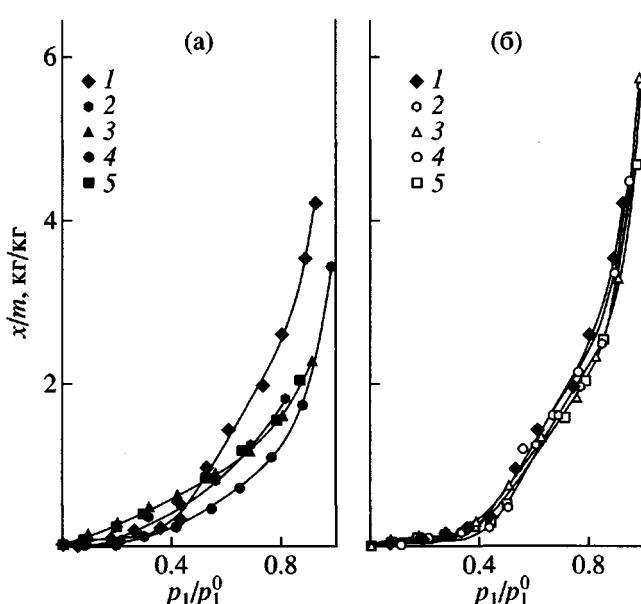


Рис.1. Изотермы сорбции паров хлороформа образцами индивидуальных полимеров (а) и их смесей (б). а: 1 – ПЭО, 2 – ПММА, 3 – ПМА, 4 – ПБА, 5 – ПБМА; б: 1 – ПЭО, 2 – ПЭО-ПММА, 3 – ПЭО-ПМА, 4 – ПЭО-ПБА, 5 – ПЭО-ПБМА.

динат, что характерно для плотно упакованных полимеров, неограниченно набухающих в растворителе [13]. Во всей области p_1/p_1^0 сорбционная способность ПММА, находящегося при 25°C в стеклообразном состоянии, ниже, чем у других полиакрилатов (рис. 1а), которые при температуре опыта находятся в высокоэластическом состоянии. Сорбционная способность ПМА в начальном диапазоне давлений несколько ниже, чем у акриловых полимеров с бутильным радикалом в боковом заместителе (ПБА и ПБМА); сорбционная способность последних практически одинакова. Изотермы сорбции ПЭО существенно отличаются от сорбционных кривых полиакрилатов. На начальном участке изотермы сорбционная способность ПЭО очень мала, что характерно для кристаллических полимеров [13]. При $p_1/p_1^0 \sim 0.4$ увеличивается поглощение сорбата полимером, и в диапазоне относительных давлений $p_1/p_1^0 \sim 0.5-0.7$ на сорбционной кривой системы ПЭО–хлороформ наблюдается излом, после которого сорбция растворителя резко возрастает. Такой характер изотермы сорбции паров хлороформа кристаллическим ПЭО был обнаружен еще в работе [14]; он связан с изотермическим плавлением кристаллитов полимера в процессе сорбции.

Изотермы сорбции паров хлороформа смесями ПЭО с полиакрилатами и полиметакрилатами представлены на рис. 1б. Они имеют вид, аналогичный изотерме ПЭО, и близки к изотерме сорбции кристаллического полимера во всей области относительных давлений паров хлороформа. Более детальное рассмотрение сорбционных данных в начальном диапазоне давлений паров хлороформа показывает, что сорбционная способность смесей ПЭО с полиакрилатами, содержащими в боковом заместителе метоксильный радикал (ПМА и ПММА), ниже, чем у индивидуального ПЭО. Изотермы сорбции паров хлороформа смесями ПЭО–ПБА и ПЭО–ПБМА располагаются несколько выше аналогичных зависимостей для ПЭО и близки друг к другу.

Поглощение сорбата полимерными смесями в области малых относительных давлений паров (до начала изотермического плавления) происходит только за счет аморфных областей [15]. В связи с этим сорбционные данные для смесей, содержащих кристаллический компонент, были представлены с учетом доли аморфных участков в системе. Для расчетов использовали значения степеней кристалличности смесей α , приведенные в табл. 2.

Количество сорбата, поглощенное аморфной частью смеси, рассчитывали по простым соотно-

Таблица 2. Степень кристалличности α смесей ПЭО с полиакрилатами и полиметакрилатами при мольной концентрации ПЭО в смеси 0.93

Система	Содержание ПЭО в смеси, мас. %	$\alpha, \%$
ПЭО–ПМА	87	72
ПЭО–ПБА	83	65
ПЭО–ПММА	85	60
ПЭО–ПБМА	80	70

шениям, представляя массу образца как сумму аморфной m_a и кристаллической m_k частей:

$$m = m_a + m_k,$$

где $m_k = m\alpha$, $m_a = m - m_k = m(1 - \alpha)$. Тогда

$$\frac{x}{m_a} = \frac{x}{m} \frac{1}{1 - \alpha}$$

На рис. 2 представлены начальные участки изотерм сорбции паров хлороформа индивидуальным ПЭО и его смесями с аморфными полимерами с учетом степени кристалличности систем. Смеси ПЭО–ПММА способны поглощать хлороформ в меньшей степени, чем ПЭО–ПМА. Смеси ПЭО с метиловыми эфирами полиакриловой и полиметакриловой кислот проявляют более низкую сорбционную способность, чем соответствующие системы, содержащие акрилаты с бутильным радикалом, сорбционная способность которых (при

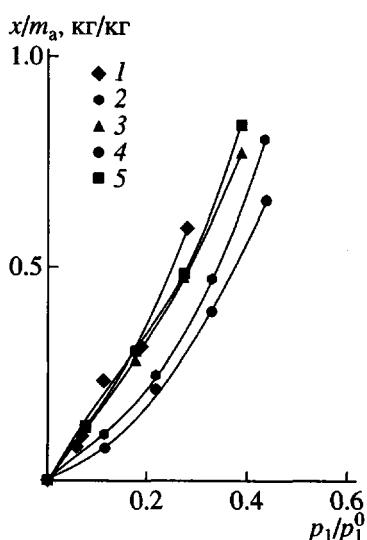


Рис. 2. Изотермы сорбции паров хлороформа образцами смесей полимеров с учетом вклада аморфных участков структуры (начальные участки): 1 – ПЭО, 2 – ПЭО–ПМА, 3 – ПЭО–ПММА, 4 – ПЭО–ПБА, 5 – ПЭО–ПБМА.

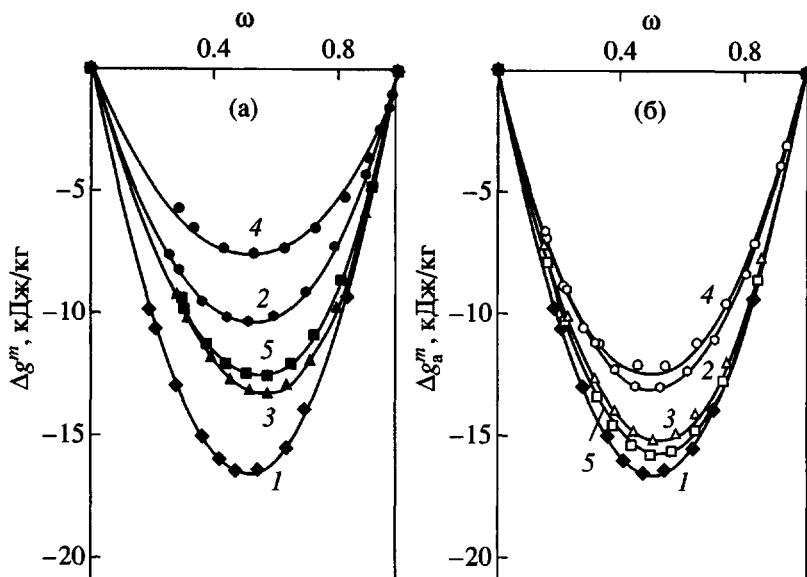


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельных средних энергий Гиббса смешения с хлороформом для образцов индивидуальных полимеров (а) и их смесей (б). Обозначения те же, что на рис. 1.

учете вклада аморфной части структуры) практически одинакова.

Особенности сорбционного поведения смесей могут быть связаны с различием в плотности молекулярной упаковки аморфных областей структуры, зависящей от химического строения и гибкости цепи макромолекул аморфного компонента (табл. 1), которые определяют характер взаимодействия систем с парами сорбата. Поэтому смеси ПЭО с аморфными полимерами, имеющими меньший мольный объем звена (ПММА и ПМА), поглощают растворитель в меньшей степени, чем с ПБА и ПБМА, которые за счет большей величины алифатического радикала обладают менее плотной молекулярной упаковкой и большей кинетической гибкостью цепи. Наличие в смеси цепей ПММА, находящегося в условиях опыта в стеклообразном состоянии, приводит к уменьшению сорбционной способности смеси ПЭО–ПММА по сравнению с остальными системами.

Сорбционные данные были использованы для определения удельной энергии Гиббса смешения Δg^m всех исследованных систем с хлороформом, которое проводили по депрессии давления пара хлороформа над полимерами и их смесями в соответствии с методикой, впервые примененной к растворам полимеров в работе [16]. Концентрационные зависимости Δg^m приведены на рис. 3. Они свидетельствуют о том, что ПЭО, полиакрилаты и их смеси обладают хорошим термодинамическим средством к хлороформу (в минимуме кривых Δg^m составляет примерно $-7 \dots -13$ кДж/кг), что связано с доста-

точно сильным межмолекулярным взаимодействием полярных карбонильных групп полиакрилатов с хлороформом за счет образованием водородных связей типа $>\text{C}=\text{O} \dots \text{H}-\text{CCl}_3$ или связей $>\text{O} \dots \text{H}-\text{CCl}_3$ в случае ПЭО. Последнее находится в согласии с результатами прямого термохимического измерения энергии взаимодействия ПЭО с хлороформом, проведенного в работе [17]. Данные рис. 3 позволяют расположить исследованные системы по порядку увеличения сродства смесей к хлороформу в следующий ряд:

$$\begin{aligned} \text{ПЭО} &> \text{ПЭО–ПБА} = \text{ПЭО–ПБМА} > \\ &> \text{ПЭО–ПМА} > \text{ПЭО–ПММА} \end{aligned}$$

Положение ПЭО в этом ряду соответствует его наиболее сильному взаимодействию с хлороформом.

На основании данных рис. 3 по термодинамическому циклу, подробно описанному в работах [3, 5, 18], с учетом вклада энергии Гиббса смешения компонентов ΔG_1 , ΔG_2 и их смесей ΔG_3 с общим растворителем (в пересчете на 1 г полимерного компонента) была рассчитана средняя удельная энергия Гиббса смешения полимеров друг с другом (Δg_x) при 25°C. Расчет проводили по уравнению

$$-\Delta g_x = \Delta G_3 - (\Delta G_1 \omega_1 + \Delta G_2 \omega_2),$$

где ω_1 и ω_2 – массовые доли компонентов в смеси полимеров.

При расчетах учитывали вклад аморфных участков структуры в смешение компонентов, которое происходит только в этих менее плотно упакованных областях [15]. Ниже представлены полученные

значения $\Delta g_{x,a} = -4.8, -2.3, -3.1$ и -2.3 кДж/кг для систем ПЭО–ПМА, ПЭО–ПБА, ПЭО–ПММА и ПЭО–ПБМА соответственно.

Энергия Гиббса смешения ПЭО со всеми изученными поликарлатами отрицательна, что свидетельствует о совместимости компонентов друг с другом в аморфной фазе. Величина $\Delta g_{x,a}$ соответствует значениям, известным для ряда смесей аморфных полимеров [4, 6, 8]. Такой результат находится в согласии с данными работ [10, 11] для близких по составу смесей ПЭО с ПММА и ПМА. В этих работах на основании термохимических исследований и расчетов параметров сродства компонентов по методу Пригожина–Патерсона было показано, что ПЭО совместим с аморфными ПМА и ПММА в смесях, обогащенных кристаллическим компонентом.

Порядок величин энергии Гиббса в исследованных системах соответствует улучшению совместимости в ряду

$$\text{ПЭО–ПМА} > \text{ПЭО–ПММА} > \text{ПЭО–ПБА} = \\ = \text{ПЭО–ПБМА}$$

Максимальное сродство ПЭО наблюдается к ПМА, карбонильная группа которого наиболее доступна дипольному контакту с кислородным атомом звена ПЭО. Экранирующее действие α -метильной группы ПММА снижает этот эффект, который становится минимальным в случае бутильных производных исследованных поликарлатов и полиметакрилатов.

Полученные в настоящей работе результаты согласуются с представлениями о возможности смешения кристаллических полимеров с аморфными за счет проникновения последних в аморфные участки структуры кристаллического полимера [19–21]. Учет степени кристалличности системы позволяет не только правильно определить термодинамическое сродство компонентов (энергию Гиббса смешения), но и выявить влияние особенностей строения аморфных полимеров на их совместимость с кристаллическим полимером.

Авторы выражают благодарность А.Л. Надольскому за помощь в проведении рентгенографических исследований, интерес к работе и полезные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краузе С. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 26.
2. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
3. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690.
4. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Шарова И.М., Адамова Л.В., Бессонов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2766.
5. Tager A.A., Scholokhovich T.I., Bessonov Yu.S. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 326.
6. Разинская И.Н., Адамова Л.В., Крохина Л.С., Агееева В.А., Мальков В.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 44.
7. Разинская И.Н., Тагер А.А., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1633.
8. Тагер А.А., Адамова Л.В., Крякунов А.А., Гриншпан Д.Д., Савицкая Т.А., Капуцкий Ф.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 593.
9. Koningsveld R., Kleintjens L.A. // J. Polym. Sci. C. 1977. V. 61. P. 221.
10. Pedemonte E., Pollerri V., Turturro A., Cimmino S., Silvestre C., Martuselli E. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3278.
11. Pedemonte E., Burgisi G. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3719.
12. Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 1. С. 35.
13. Тагер А.А., Цилипотовина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
14. Allen G., Booth C., Gee G., Jones M.N. // Polymer. 1964. V. 5. № 7. P. 367.
15. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
16. Тагер А.А., Цилипотовина М.В., Древаль В.Е., Нечаева О.В. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 94.
17. Сафонов А.П., Ковалев А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1008.
18. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипотовина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1423.
19. Chow T.S. // Macromolecules. 1999. V. 23. № 1. P. 333.
20. Štarka J., Schmidt P., Dubal J., Schneider B., Špevaček J. // Polymer. 1995. V. 36. № 6. P. 1147.
21. Parizel N., Laupretre F., Monnerie L. // Polymer. 1997. V. 38. № 15. P. 3719.

Thermodynamics of Mixing of Crystalline Poly(ethylene oxide) with Amorphous Poly(acrylates) and Poly(methacrylates)

A. I. Suvorova, I. S. Tyukova, and A. Kh. Khasanova

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

Abstract—The interaction with chloroform of crystalline poly(ethylene oxide) (PEO) and its blends with amorphous poly(methacrylate) (PMA), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(butyl acrylate) (PBA), and poly(butyl methacrylate) (PBMA) was investigated using the static discrete sorption method. Calculations were carried out with the allowance made for the degree of crystallinity of blends determined from X-ray diffraction data. The Gibbs energy of mixing with chloroform changes in the following order: PEO > PEO-PMA > PEO-PMMA > PEO-PBA = PEO-PBMA. The energies of mixing of crystalline PEO with the amorphous polymers were calculated from the obtained Gibbs energies of mixing with chloroform. These energies fall in the range from -2.3 to -4.4 kJ/kg depending on the structure of poly(acrylates).