

УДК 541.64:535.36:532.73

## О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

© 2002 г. В. Н. Кулезнев\*, В. Wolf\*\*, Н. А. Пожарнова\*

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

\*\*Institut für Physikalische Chemie  
Jakob-Welder-Weg 13  
D-55099 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 24.05.2001 г.  
Принята в печать 27.09.2001 г.

Получены фазовые диаграммы растворов смесей ряда гомополимеров и статистических сополимеров, которые сопоставлены с зависимостями второго вириального коэффициента  $A_2$  и интенсивности избыточного рассеяния света  $R''_{90}$  от соотношения концентраций полимеров в растворе. Взаимная растворимость полимеров коррелирует с величинами  $R''_{90}$  и  $A_2$ : чем больше отклонения этих параметров от соответствующих аддитивных значений, тем меньше термодинамическая совместимость полимеров. Введение третьего полимера в бинарную смесь увеличивает интенсивность взаимодействия разнородных молекул, что выражается в уменьшении отклонения  $A_2$  и  $R''_{90}$  от аддитивности, т.е. указывает на повышенную взаимную растворимость полимеров в тройной системе.

### ВВЕДЕНИЕ

Впервые метод светорассеяния для исследования растворов смесей полимеров был применен еще в 1962 г. в работе [1]. Оказалось, что зависимость светорассеяния  $R''_{90}$  от соотношения концентраций полимеров в растворе выражается кривой с максимумом. По аналогии с закономерностями светорассеяния в бинарных смесях низкомолекулярных жидкостей было высказано предположение о том, что избыточное по сравнению с аддитивным значением  $R''_{90}$  отражает повышенную степень ассоциации макромолекул в растворе. Позднее к исследованию смесей полимеров была применена концепция так называемого полимерного растворителя, когда показатель преломления одного из полимеров в смеси совпадал с показателем преломления растворителя. Это позволило определить величину второго вириального коэффициента  $A_2$  в зависимости от

концентрации добавленного (“невидимого”) полимера. Значение  $A_2$  быстро падало при добавлении второго полимера, и это свидетельствовало о том, что его влияние аналогично действию нерас растворителя [2].

Структура растворов полимеров зависит от их химического строения и концентрации, что было исследовано в работах В. Wolf [3, 4]. Способы определения  $A_2$  в растворе смеси полимеров описаны в работах Kratochwil с сотрудниками [5, 6] и показано, что значения  $A_2$  могут служить количественной характеристикой взаимодействия как смеси полимеров с растворителем, так и полимеров друг с другом.

В настоящей работе определение  $A_2$  в смеси полимеров сопровождалось построением диаграммы их совместимости в растворе по точкам помутнения, что еще раз подтвердило возможность оценки сродства полимеров друг к другу по величине  $A_2$ .

E-mail: kuleznev@unesco.mitht.rssi.ru (Кулезнев Валерий Николаевич).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения смесей использовали три полимерных компонента ПС, ПАН и статистический сополимер ПС-ПАН с содержанием стирола 0.65 мол. %. Растворителем служил ДМАА, являющийся "хорошим" растворителем для выбранных полимеров.

Измерения методом светорассеяния проводили на приборе "Fica 50" ("Sofica", Paris) с длиной волны 633 нм в области углов от 20° до 145°. Метод точек помутнения для построения фазовых диаграмм состоял в следующем: раствор нагревали до температуры, выше температуры помутнения, а затем, охлаждая до полного расслоения, определяли точки начала помутнения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  от соотношения концентраций полимерных компонентов в разных смесях. Величину  $A_2$  определяли из диаграмм Зимма.

Видно, что наиболее сильное снижение  $A_2$  смеси, по сравнению с  $A_2$  исходных полимеров, наблюдается в системе ПС+ПАН. Значение  $A_2$  при соотношении полимеров от 0.2 до 0.8 переходит даже в отрицательную область, что указывает на сильное отталкивание между макромолекулами ПС и ПАН, т.е. на их несовместимость. Меньшее отклонение от аддитивности наблюдается в смеси (ПС-ПАН) + ПАН, что объясняется наличием в молекуле сополимера (ПС-ПАН) звеньев акрилонитрила и их сильным взаимодействием с молекулами ПАН. Еще меньшее снижение  $A_2$  наблюдается в смесях (ПС-ПАН) + ПС, учитывая, что макромолекулы сополимера в значительной степени состоят из звеньев стирола (65 мол. % или 80 мас. %).

Межмолекулярное взаимодействие полимеров усиливается, если в бинарную смесь ввести третий компонент. Была приготовлена смесь ПС + ПАН состава 20 мас.% ПАН и 80 мас.% ПС. Ниже будет показано, что именно при этом соотношении ПАН и ПС в растворе наблюдается наибольшее избыточное рассеяние. Эта смесь рассматривалась как единый полимерный компонент и в нее вводили возрастающие количества (ПС-ПАН) + ПС. Видно, что отклонение  $A_2$  от аддитивного значения стало еще меньше (с учетом масштаба по оси ординат на рис. 1), что указывает на рост межмолекулярного взаимодействия полимеров с увеличением числа компонентов в смеси.

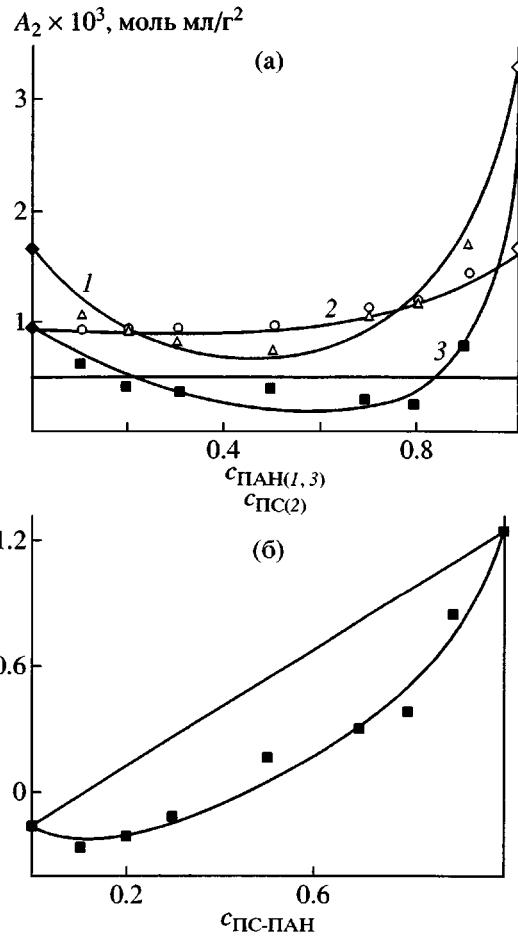
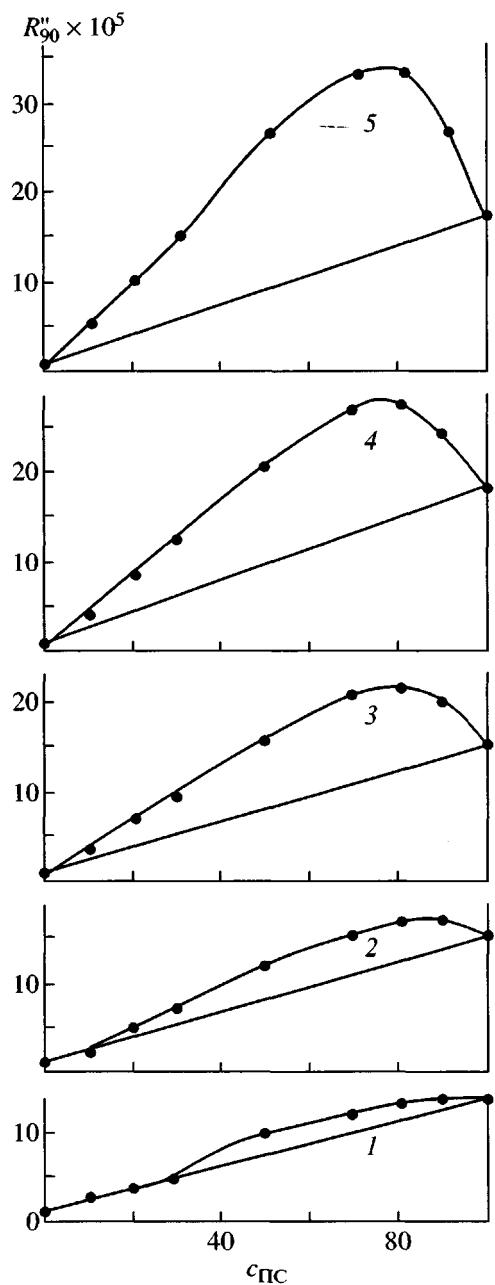


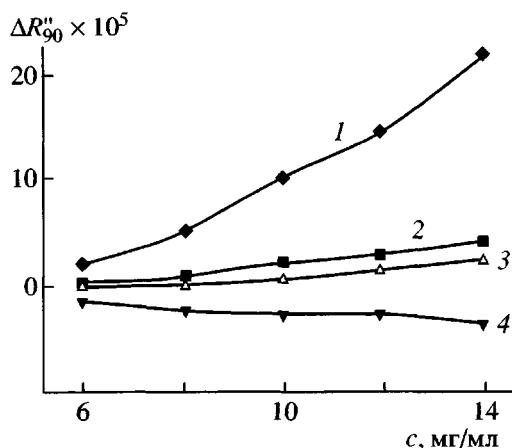
Рис. 1. Зависимость второго вириального коэффициента от концентрации полимерных компонентов в различных смесях. Растворитель ДМАА,  $T = 30^\circ\text{C}$ . а: 1 – (ПС-ПАН) + ПАН, 2 – (ПС-ПАН) + ПС, 3 – ПС+ПАН; б: (ПС-ПАН) + ПС + + ПАН.

На рис. 2 показаны зависимости рэлеевского отношения  $R''_{90}$  от соотношения полимеров в смеси ПАН + ПС. С повышением концентрации раствора с 6 до 14 мг/мл избыточное по сравнению с аддитивным рассеяние света сильно возрастает. Если учесть, что точка помутнения смеси близка к 2%, то очевидно, что при дальнейшем увеличении концентрации раствора смеси величина максимума  $R''_{90}$  росла бы очень интенсивно. Были построены аналогичные зависимости  $R''_{90}$  от состава для других систем (ПС-ПАН) + ПАН, (ПС-ПАН) + ПС, смесь (ПС-ПАН) + ПС + ПАН. Была рассчитана избыточная интенсивность рассеяния света для всех систем.  $R''_{90}$  оценивали по максимальному отклонению кривой  $R''_{90}$  – состав от аддитивной зависимости.



**Рис. 2.** Зависимость рэлеевского отношения  $R_{90}''$  от соотношения полимерных компонентов в смеси ПАН + ПС в ДМАА с общей концентрацией раствора 6 (1), 8 (2), 10 (3), 12 (4) и 14 мг/мл (5).  $T = 30^\circ\text{C}$ .

На рис. 3 представлены зависимости  $R_{90}''$  от концентрации раствора смеси полимеров. Наибольшее значение  $R_{90}''$  соответствует раствору смеси ПС+ПАН: гомополимеры, сильно отличающиеся по химической природе, не взаимодействуют друг с другом. Это приводит к росту степени самоассоциации в смеси, т.е. к образованию крупных



**Рис. 3.** Зависимость избыточного рассеяния  $R_{90}''$  от концентрации раствора смеси полимеров: 1 – ПС + ПАН, 2 – (ПС–ПАН) + ПАН, 3 – (ПС–ПАН) + ПС, 4 – (ПС–ПАН) + ПС + ПАН.

ассоциатов как ПС, так и ПАН, что обуславливает рост избыточного рассеяния света. Меньшая величина избыточного рассеяния наблюдается в смесях (ПС–ПАН) + ПАН и (ПС–ПАН) + ПС. Это вполне согласуется с выводом об усилении межмолекулярного взаимодействия между молекулами разного типа, что следовало из результатов определения  $A_2$  (рис. 1).

Неожиданным кажется отклонение  $R_{90}''$  в отрицательную сторону от аддитивности для системы (ПС–ПАН) + ПС + ПАН. Можно следующим образом объяснить этот феномен. В смеси ПС + ПАН (80 : 20) наблюдается повышенная ассоциация макромолекул и повышенное значение  $R_{90}''$ . На рис. 2 состав этой смеси соответствует положению максимума  $R_{90}''$ .

Введение статистического сополимера ПС–ПАН приводит к тому, что макромолекулы последнего взаимодействуют как с макромолекулами ПАН, так и с макромолекулами ПС. Это затрудняет образование крупных самоассоциатов ПС и ПАН, что способствует общему падению степени ассоциации и снижению  $R_{90}''$ . Видимо, этот экспериментальный результат хорошо объясняет рост взаимной растворимости полимеров при переходе от бинарной к тройной смеси, т.е. при увеличении числа полимерных компонентов [2, 7].

Способность макромолекул к образованию ассоциатов в смеси полимеров и вызванное этим увеличение интенсивности рассеяния света должна определять и взаимную растворимость полимеров.

Действительно, чем сильнее выражена сегрегация макромолекул, чем крупнее образующиеся ассоциаты, тем при меньшей концентрации раствора произойдет фазовое расслоение.

На рис. 4 приведены результаты определения точек помутнения в трех смесях полимеров в растворе. Видно, что при наименьшей концентрации раствора (около 2 мас. %) происходит расслоение смеси гомополимеров ПС и ПАН. Для смеси статистического сополимера ПС-ПАН с ПС или ПАН это наблюдается при более высоких концентрациях раствора, причем концентрация процесса тем выше, чем больше сродство полимеров друг к другу. Так, смесь ПС с (ПС-ПАН) (65 мас. % стирола) расслаивается при более высокой концентрации, чем смесь ПАН с (ПС-ПАН) (35 мас. % акрилонитрила).

Таким образом, интенсивность светорассеяния в смеси полимеров в растворе может служить качественной характеристикой степени ассоциации. Чем больше интенсивность избыточного рассеяния, тем больше "избыточная" самоассоциация макромолекул одного типа, вызванная присутствием несовместимого полимерного компонента. Закономерности изменения второго вириального коэффициента с составом смеси согласуются с результатами измерения светорассеяния. При этом величина  $A_2$  может служить термодинамической характеристикой взаимодействия в системе полимер-растворитель или полимер-полимер-растворитель. Чем меньше величина  $A_2$  в смеси, по сравнению с ее аддитивным значением, тем меньше совместимость соответствующих полимеров. Взаимная растворимость полимеров, определенная по точкам помутнения растворов смесей, тем меньше, чем больше интенсивность избыточного светорассея-

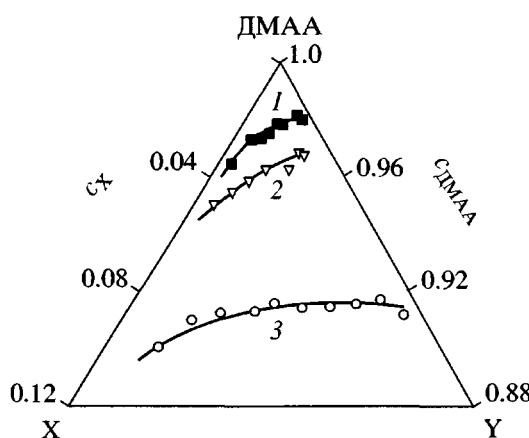


Рис. 4. Фазовая диаграмма смесей различного состава в ДМАА при  $T = 25^\circ\text{C}$ : 1 — ПС(Х) + ПАН(Ү), 2 — (ПС-ПАН)(Х) + ПАН(Ү), 3 — (ПС-ПАН)(Ү) + ПС(Х).

ния, или больше отрицательное отклонение  $A_2$  от аддитивного значения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н., Андреева В.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1851.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М: Химия, 1980. С. 41.
3. Wolf B.A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 615.
4. Wolf B.A., Jend P. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 4. P. 732.
5. Kratochvil P., Starkova D., Podesva J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 6. P. 945.
6. Kratochwil P., Starkova D., Tusar Z. // Brit. Polym. J. 1977. № 9. P. 217.
7. Мирошников Ю.П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1971.

## On Intermolecular Interactions in Solutions of Polymer Blends

V. N. Kuleznev\*, B. Wolf\*\*, and N. A. Pozharnova\*

\*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

\*\*Institut für Physikalische Chemie,  
Jacob-Welder-Weg 13, D-55099 Mainz, Germany

**Abstract**—Phase diagrams for solutions of blends of a series of homopolymers and random polymers were obtained and compared with the dependences of the second virial coefficient  $A_2$  and intensity of excess light scattering  $R''_{90}$  on the ratio of the polymer concentrations in solution. Mutual solubility of polymers correlates with the values of  $R''_{90}$  and  $A_2$ ; the larger the deviations of these parameters from the corresponding additive values, the lower the thermodynamic compatibility of the polymers. Introduction of a third polymer into a binary blend enhanced interaction between unlike molecules, as manifested by a decrease in deviation of  $A_2$  and  $R''_{90}$  from their values predicted with the additivity rule, thus indicating an increased mutual solubility of polymers in the ternary system.