

УДК 541.64.532.72

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ И ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛИСТИРОЛОМ

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

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

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

Поступила в редакцию 21.06.2001 г.
Принята в печать 14.02.2002 г.

Изложены особенности поведения толуольных растворов статистического сополимера ПС-ПАН и его смесей с ПС в окологритической области вблизи точки помутнения. Выявлен эффект влияния очень малых добавок полимера ПС на поведение раствора ПС-ПАН в плохом растворителе, которым является толуол. Этот эффект может быть объяснен высокой способностью концентрирования макромолекул ПС вблизи гетерофазных ассоциатов ПС-ПАН или частиц новой фазы. Термодинамическая несовместимость ПС-ПАН и ПС приводит к резкому росту температуры расслаивания, что увеличивает область двухфазных систем на фазовой диаграмме. Характером структуры в окологритической области объяснено появление минимума вязкости и другие особенности поведения растворов при сдвиге. Исследовано также влияние скорости сдвига на точку помутнения в этих системах.

ВВЕДЕНИЕ

Явления фазового разделения в растворах полимеров и их смесей привлекают внимание широкого круга исследователей в разных направлениях: во-первых, фазовое расслоение растворов полимеров вне поля сдвига и, во-вторых, изменение условий расслоения под влиянием напряжения сдвига. Оба направления реализуются также и при исследовании смесей полимеров в растворе.

Два обзора последних лет по указанным вопросам позволяют оценить действительно широкий интерес к проблеме [1, 2]. Наложение поля сдвига влияет на положение точки помутнения и в растворах полимеров и в растворах их смесей. Этому можно дать чисто механическое объяснение—дробление возникающих капель новой фазы или разрушение укрупненных ассоциатов. Данное объяснение по крайней мере неполно, поскольку в растворах полимеров известны случаи расслоения именно под влиянием сдвига. Таковы данные по расслоению при механическом воздей-

ствии в системах ПС-диоктилфталат [3], ПММА-хлорированный дифенил [4], ПС – декалин [5], ПС-циклогексан [6] и других. Это явление также было исследовано для растворов и расплавов полимеров в работах [7-9]. Особенности фазовых переходов в недеформированных системах весьма подробно рассмотрены в монографии [10].

В растворах смесей полимеров сдвиговое деформирование приводит к просветлению системы с начинающимся фазовым разделением. Это явление впервые было обнаружено в работах [11, 12], а затем и в работах [13, 14]. Заметим, что именно в двух последних публикациях речь шла не просто о “просветлении” системы, а о переходе ее в однофазную, т. е. речь шла о фазовом переходе, а не о дроблении капель. Это подтвердилось и позднее, когда было показано, что с повышением напряжения сдвига концентрация расслоения в растворе смеси ПС-полизобутилен растет, стремясь к пределу так, что влияние напряжения сдвига проявляется в интервале между бинодалью и спинодалью [15].

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

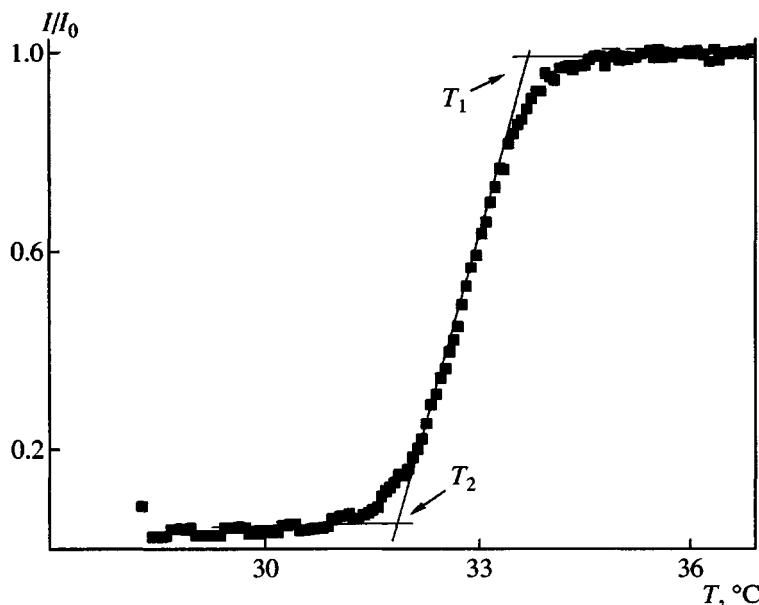


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности светопропускания раствора сополимера ПС–ПАН в толуоле. Содержание сополимера в растворителе 3 мас. %.

Напряжение сдвига влияет на термодинамическое состояние системы, что подчеркивается в обзорах [1, 2].

Многочисленные работы по исследованию фазовых превращений имеют дело с растворами полимеров в плохих растворителях. В этом случае изменение температуры или наложение сдвига позволяет определить точку помутнения как момент выделения полимера из раствора в плохом растворителе. Определение точки помутнения в растворе смеси полимеров проводят обычно в среде хорошего растворителя, и в этом случае изменение внешних условий (возникновение точки помутнения) указывает на выделение капель смеси полимеров, т. е. на предельно отрицательное взаимодействие именно полимерных компонентов системы друг с другом.

В настоящей работе мы приводим данные в новом направлении: расслоение в системе сополимер – плохой растворитель и влияние на расслоение введения малого количества второго полимера. Исследовано также влияние скорости сдвига на точку помутнения в этих системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного брали статистический сополимер стирола и акрилонитрила ПС–ПАН с мольным соотношением мономеров 0.65:0.35 и $M = 31.8 \times 10^4$. Растворителем служил толуол –

плохой растворитель для ПАН и хороший для ПС. Оптическую плотность в покоящихся растворах определяли на обычном нефелометре с регулируемой температурой, а влияние сдвига – на ротационном вискозиметре типа “конус в конусе” фирмы “Haake” (“Karlsruhe”). Скорость изменения температуры составляла 0.1 град/мин. Рассмотр нагревали до температуры выше температуры помутнения, а затем, охлаждая, определяли точки помутнения.

Система (ПС–ПАН)–толуол

На рис. 1 представлена температурная зависимость мутности раствора ПС–ПАН в толуоле. Кривая имеет четко выраженный S-образный характер, и графическая обработка кривой, как показано на рисунке, позволяет определить точку помутнения как начало расслоения $T_1 = 33.9^\circ\text{C}$. Выделение второй фазы заканчивается, когда температура достигает значения $T_2 = 31.6^\circ\text{C}$. Видно, что система имеет четко выраженную ВКТС – система расслаивается при понижении температуры.

Сделанный вывод подтверждается данными рис. 2, где приведена часть фазовой диаграммы системы (ПС–ПАН)–толуол. Критическая точка диаграммы соответствует содержанию 2% сополимера в растворе. Указанное различие в T_1 и T_2 характерно для относительно малой концентрации сополимера, с ростом его содержания в рас-

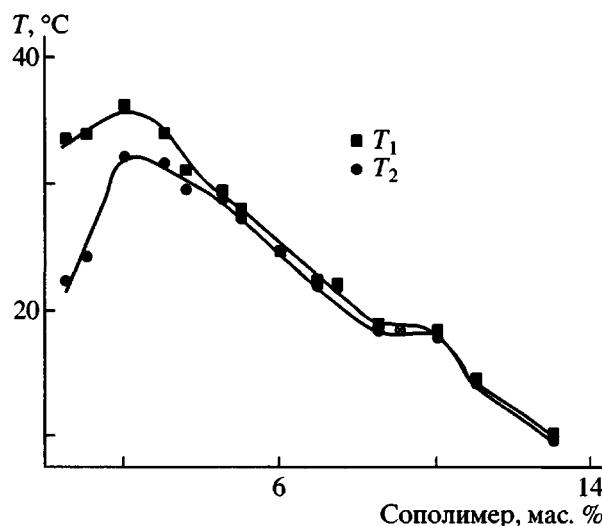


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы (ПС-ПАН)-толуол.

творе расслоение ускоряется, т. е. оно начинается и завершается практически при одной и той же температуре.

Система (ПС-ПАН)-толуол под влиянием сдвиговых деформаций

На рис. 3 кривые помутнения соответствуют разным скоростям сдвига. Видно, что точка начала расслоения T_1 сдвигается в сторону более низких температур, что в условиях ВКТС означает расширение однофазной области, смещение би-

нодали вниз на фазовой диаграмме. Наиболее существенно то, что процесс расслоения в поле сдвига происходит в более широком интервале температур: температура, например, соответствующая мутности $I/I_0 = 0.5$ сильно смещается влево, наклон кривых $I/I_0 - T$ уменьшается, что указывает на стабилизирующее действие сдвига. Действительно, расслоение, начавшееся при более низкой температуре, чем в случае системы покоя, далее не завершается в широком интервале температур. Деформация сдвига, разрушающая ассоциаты макромолекул и понижаяющая точку расслоения на температурной шкале (термодинамический эффект [1]), затем лишь диспергирует возникшие капли новой фазы до определенного размера, тем самым стабилизируя размер капель и предотвращая коалесценцию (гидродинамический эффект). Из рис. 3 также видно, что указанные эффекты растут с повышением скорости сдвига, меняющейся в интервале двух десятичных порядков ($1-100 \text{ c}^{-1}$).

Система (ПС-ПАН) + ПС-толуол

Добавление второго полимера можно рассматривать как способ ухудшения качества растворителя. Второй полимер в однофазной смеси действует подобно плохому растворителю для первого. Это справедливо и в случае добавления одного полимера в раствор другого. Указанные соображения базируются на определении второго вирального коэффициента A_2 , например, в растворе ПС-ПИБ в толуоле. В этом случае показатели

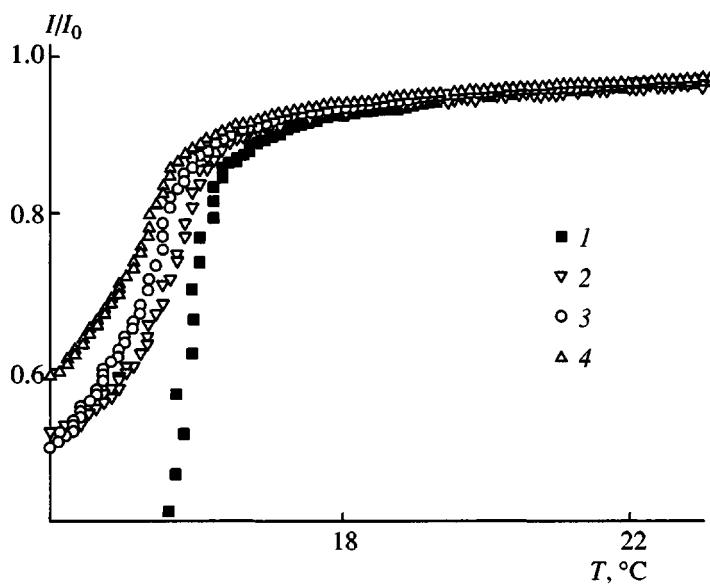


Рис. 3. Температурная зависимость светопропускания 10%-ного раствора сополимера ПС-ПАН в толуоле при 0 (1), 1 (2), 10 (3) и 100 s^{-2} (4).

преломления ПИБ и толуола практически равны, что позволяет исследовать только конформационные превращения ПС. Так, A_2 полистирола резко понижается почти до нуля (ухудшение качества растворителя) при увеличении концентрации ПИБ в толуоле, несмотря на то, что сам по себе толуол является хорошим растворителем для обоих полимеров [16]. Это было неоднократно подтверждено впоследствии и на других объектах [17, 18]. Все данные были получены, когда в системе полимер – полимер – растворитель последний имел высокое сродство к обоим полимерам. Представляло интерес выяснить эффект влияния второго полимера, когда растворитель был плохим по отношению к первому.

Так, если взять 6%-ный раствор сополимера ПС–ПАН в толуоле, то точка начала расслоения соответствует 24.9°C. Кривая изменения светопропускания $I/I_0 - T$ для этого раствора аналогична кривой для 3%-ного, приведенной на рис. 1.

На рис. 4 показана кривая изменения светопропускания для 6%-ного раствора сополимера ПС–ПАН в толуоле с добавкой 1 % ПС в расчете на сополимер. Несмотря на то, что концентрация ПС в растворе в целом составляет лишь 0.06 мас. %, “качество” растворителя заметно ухудшилось: температура начала расслоения T_1 увеличилась на 2.8°C. При выбранном соотношении полимеров, вероятно, более правильно было бы говорить не об изменении качества растворителя (толуола) в целом, а о селективном концентрировании молекул ПС возле ассоциатов ПС–ПАН. В то же время вблизи точки расслоения концентрирование возможно и в каплях выделяющейся фазы – растворе ПС–ПАН в толуоле. Повышенная концентрация молекул ПС вблизи ассоциата обеспечивает эффект, аналогичный ухудшению качества растворителя в целом. При этом увеличивается степень ассоциации молекул сополимера как следствие его термодинамической несовместимости с ПС. Ассоциация ПС–ПАН в присутствии ПС возрастает настолько, что возникают частицы новой фазы.

Дальнейшее повышение содержания полимера – добавки ПС приводит к огромному росту температуры начала расслоения T_1 , т.е. на фазовой диаграмме увеличивается область двухфазных систем. Так при введении уже 2.5 мас. % ПС (также в расчете на ПС–ПАН в растворе) температура расслоения увеличивается в 2 раза и составляет 51°C (против 24.9°C), а при введении 3.5% ПС точка помутнения лежит уже выше 110°C (температура кипения толуола).

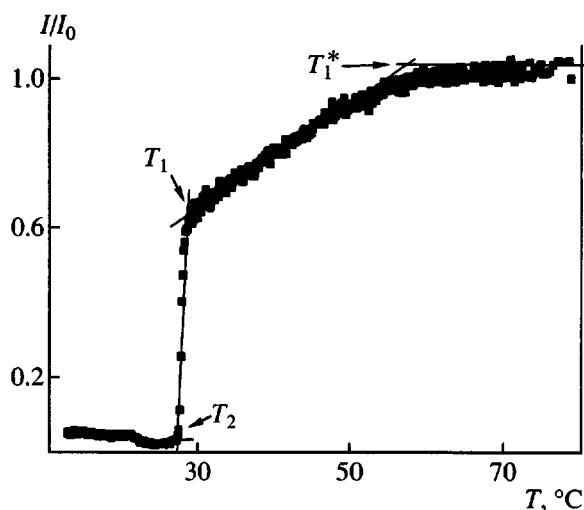


Рис. 4. Температурная зависимость светопропускания раствора сополимера ПС–ПАН с добавленным к нему 1 мас. % ПС. Содержание смеси полимеров в растворителе 6 мас. %. T_1^* – температура начала помутнения, T_1 – температура начала расслоения, T_2 – температура завершения расслоения.

Полезно сравнить действие полимерной добавки с введением малых добавок некоторых низкомолекулярных веществ [19]. Так, при введении в бензольный раствор смеси ПС : ПМАА = 1 : 1 различных низкомолекулярных веществ (всего 23 различных вида добавок в количестве 1 моль на осново-моль ПММА) оказалось, что только диметиланилин и гептиловый спирт полностью устраняют расслоение раствора. В другом эксперименте оказалось, что введение хинона в бензольный раствор смеси ПС и полиизопрена (до 10% в расчете на ПИ), приводит также к сильному росту концентрации расслоения смеси [15]. Видимо, при введении некоторых низкомолекулярных добавок их специфическое взаимодействие (сольватация) с макромолекулами некоторых полимеров ведет к разрушению ассоциатов полимеров и увеличению однофазной области на фазовой диаграмме.

Сольватационная активность ПС по отношению к статистическому сополимеру ПС–ПАН в момент расслоения, вероятно, особенно велика, ибо ничтожное количество добавленного ПС обеспечивает значительный эффект: существенно возрастает температура начала расслоения и увеличивается область двухфазных систем, что отличает этот эффект от рассмотренных выше низкомолекулярных добавок. Заметим, что общий растворитель (толуол) является хорошим растворителем для добавленного ПС.

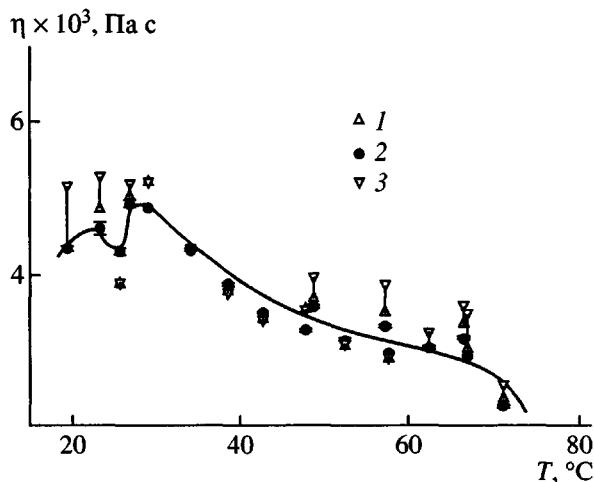


Рис. 5. Температурная зависимость вязкости 6%-ного раствора смеси ПС-ПАН с 1% ПС в толуоле. Скорость сдвига 0 (1) и 30 c^{-1} (2); 3 – повторное деформирование раствора при скорости сдвига 3 c^{-1} .

Введение ПС в количестве 1 мас. % кроме изменения температуры начала расслоения T_1 меняет ход зависимости $I/I_0 - T$ (рис. 4). На кривой появляется протяженный участок малого понижения I/I_0 , начинающийся при 56.3°C (точка начала помутнения) и оканчивающийся в точке резкого падения I/I_0 при 27.7°C (точка начала расслоения). Этот участок нарастающей опалесценции, соответствующий, по-видимому, возникновению крупных гетерофазных ассоциатов (по Я.И. Френкелю) как зародышей новой фазы. При определении энергии активации вязкого течения E_a в интервале $21\text{--}70^\circ\text{C}$ указанный участок делится на две области разной структуры растворов. Так, в области $21\text{--}44^\circ\text{C}$ значение $E_a = 13.2\text{ кДж/моль}$, тогда как в диапазоне $44\text{--}70^\circ\text{C}$ оно составляет 4.0 кДж/моль . Очевидно, что структура раствора (ПС-ПАН) + ПС-толуол изменяется в интервале T^*-T_1 при переходе к точке начала расслоения 22.7°C ступенчато, что еще раз подчеркивает роль сольватации малыми добавками ПС, стабилизирующими возникающие ассоциаты. Отметим, что энергия активации вязкого течения раствора ПС-ПАН в толуоле (6 мас. %) составляет в однофазной области 19.1 кДж/моль .

Как и следовало ожидать, в области расслоения при 27.7°C в системе возникает устойчивая микроэмulsionия [13, 14], наличие в которой протяженного переходного слоя на границе раздела выделяющейся фазы приводит к возникновению минимума вязкости. Из рис. 5 видно, что минимум вязкости хорошо воспроизводится. Чтобы в этом убедиться, вязкость определяли дважды: один раз

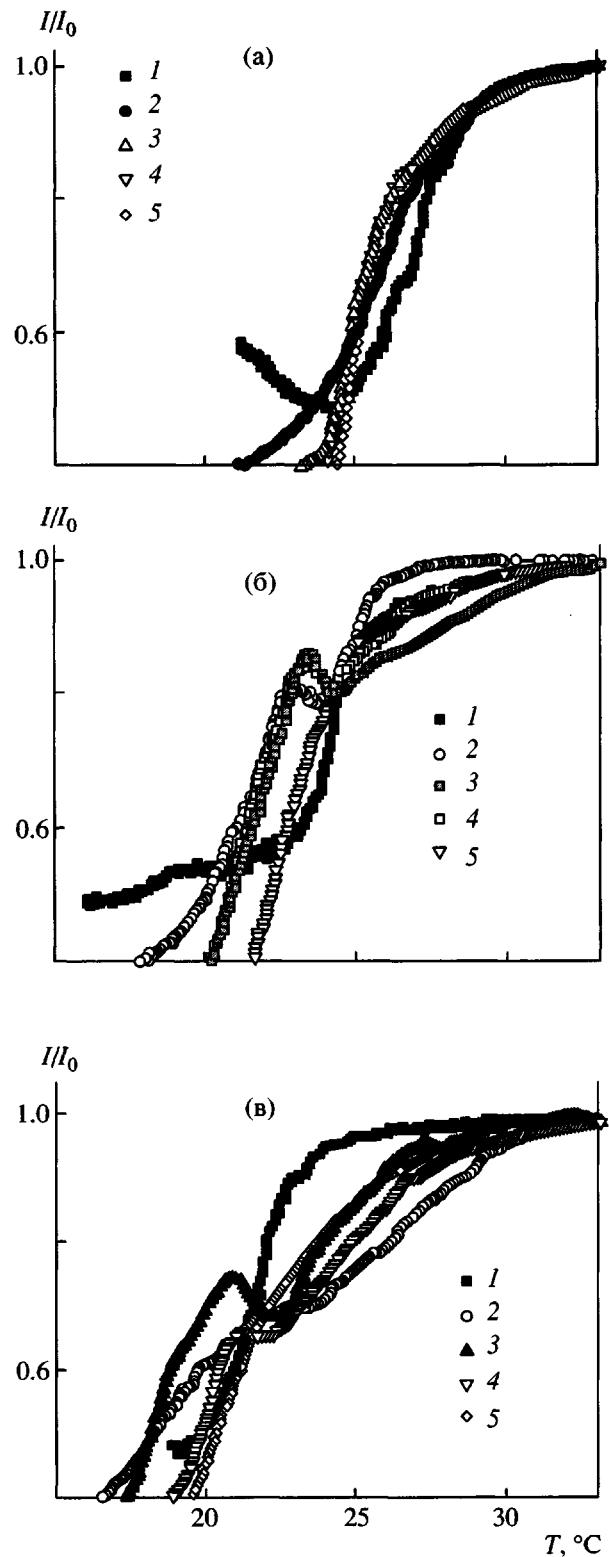


Рис. 6. Температурная зависимость I/I_0 смеси ПС-ПАН с 1 мас. % ПС в толуоле при разной скорости сдвига. Содержание смеси полимеров в растворителе 6 (а), 7 (б), 8 мас. % (в). Скорость сдвига, s^{-1} : а – 0 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4) и 400 (5); б – 0 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4) и 200 (5); в – 0 (1), 10 (2), 100 (3), 200 (4) и 400 (5).

при $\dot{\gamma} = 3 \text{ с}^{-1}$, затем при $\dot{\gamma} = 30 \text{ с}^{-1}$, после чего снова при $\dot{\gamma} = 3 \text{ с}^{-1}$. Видно, что разброс показателей заметен лишь в двухфазной области. При хорошей воспроизводимости в точке минимума вязкость при 30 с^{-1} выше вязкости при 3 с^{-1} . Это кажущееся противоречие обусловлено частичным распадом микроэмulsionии при большой скорости деформации и приближением значений вязкости к вязкости однофазной системы [14]. Заметим, что после интенсивного сдвига при 30 с^{-1} эмульсия восстанавливается снова и при повторном деформировании при тех же 3 с^{-1} вязкость равна значению вязкости при первом деформировании.

Система (ПС–ПАН)+ПС–толуол под действием сдвиговых деформаций

На рис. 6 показано влияние скорости сдвига, изменяющейся в пределах почти 2.5 десятичных порядков, на температурную зависимость светопропускания I/I_0 растворов разных концентраций. На этих рисунках интервал температур выбран так, чтобы проанализировать изменение температуры начала расслоения под действием сдвига. В согласии с данными рис. 2 температура начала расслоения уменьшается с ростом концентрации полимера в растворе.

Влияние скорости сдвига на точку расслоения отличается от характера влияния скорости сдвига на растворы ПС–ПАН без добавки ПС. В области $T_1–T_2$ кривые $I/I_0 – T$, полученные в условиях сдвига, также оказываются более пологими, чем в отсутствие сдвига. Это обусловлено диспергирующим действием сдвига, который приводит к более плавному переходу системы из однофазной в двухфазную в процессе расслоения. В этом смысле кривые аналогичны кривым, характеризующим поведение растворов ПС–ПАН без ПС. Однако, в отличие от растворов ПС–ПАН, когда заметно некоторое понижение T_1 с ростом $\dot{\gamma}$, в растворах смесей полимеров величина T_1 или не меняется (при концентрации раствора 7 мас. %) или увеличивается. Повышение T_1 с ростом $\dot{\gamma}$ особенно заметно при общей концентрации раствора 8 мас. %, когда высокая вязкость системы обеспечивает более интенсивное влияние сдвига при тех же значениях $\dot{\gamma}$, по сравнению с растворами меньшей концентрации.

Следует отметить появление горизонтального участка на кривой $I/I_0 – T$ (концентрация раствора 6 мас. %), переходящего в максимум при увеличении концентрации (7 и 8 мас. % – рис. 6). Это указывает на некоторую узкую область напряжений сдвига, в которой совместное действие температу-

ры и сдвига приводит к частичному распаду ассоциатов и увеличению прозрачности, что и обуславливает появление максимума. При более высоких напряжениях сдвига (при понижении температуры) увеличение размера рассеивающих частиц и понижение прозрачности идет снова монотонно, что видно на продолжении кривых $I/I_0 – T$ в области более низких температур. В целом сдвиговые деформации увеличивают область двухфазного состояния в растворах смесей. Это особенно заметно на рис. 6в (концентрация раствора 8 мас. %). Так, при 25°C раствор при действии сдвига заметно расслаивается, в отличие от покоящейся системы, что приводит к понижению прозрачности. Такой эффект противоположен наблюдаемому для раствора ПС–ПАН (рис. 3) и противоположен явлению увеличения однофазной области в смеси полимеров, отмеченному ранее [11–14, 16]. Это может быть следствием специфической структуры растворов смесей (ПС–ПАН) + ПС в растворителе, плохом по отношению к ПС–ПАН в области выделения новой фазы. Возможно также концентрирование ПС вблизи ассоциатов сополимера, своего рода “сольватация” в межфазных слоях возникающих капель новой фазы.

При анализе кривых $I/I_0 – T$ естественно возникает вопрос: не является ли их форма следствием обычного разброса данных, что весьма характерно для области фазовых переходов? Учитывая это, весь цикл экспериментов по влиянию сдвига был проведен повторно. Форма кривых повторилась полностью. Можно предположить, что сложный, незакономерный характер влияния скорости сдвига на расслоение (особенно на рис. 6в) является следствием замедленной релаксации структуры расслаивающейся системы, когда скорость релаксации (перестройки структуры ассоциатов) и скорость сдвига сопоставимы по величине.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе обнаружено сильное влияние очень малых добавок ПС на поведение раствора сополимера ПС–ПАН в околоскритической области вблизи точки расслоения. Этот эффект может быть объяснен высокой способностью к сольватации полистиролом гетерофазных ассоциатов ПС–ПАН, образующихся в растворе в плохом растворителе. В околоскритической области ассоциаты ПС–ПАН должны быть построены по принципу максимальных контактов типа акрилонитрил–акрилонитрил, даже если ПС–ПАН является статистическим сополимером.

Добавленный ПС, концентрируясь вблизи или внутри образующихся частиц новой фазы, облег-

чает процесс расслоения в системе (ПС–ПАН)–толуол. Введение лишь 2.5 мас. % ПС в расчете на ПС–ПАН, приводит к увеличению температуры помутнения на десятки градусов. Сильный эффект, вызываемый микроколичествами добавленного ПС на самом деле весьма неожидан, особенно учитывая, что толуол является хорошим растворителем для ПС. Можно полагать, что эффект концентрирования ПС вблизи частиц новой фазы выделяющего раствора ПС–ПАН близок по природе к эффекту сильной адсорбционной способности частиц новой фазы, что хорошо известно для многих коллоидных систем.

В критической точке обнаружен минимум вязкости, что указывает на образование стабильной микроэмulsionии сополимера ПС–ПАН в узкой окколкритической области температур (см. например, работы [14, 16]). При этом большая удельная поверхность микроэмulsionии с размером частиц в несколько сотен ангстрем и протяженный межфазный слой с пониженным межмолекулярным (“межполимерным”) взаимодействием в нем обуславливает значительное падение вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
2. Вшивков С.А., Русланова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001. С. 171.
3. Einaga Y., Osaki K., Kurata M. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 1. C. 87.
4. Peterlin A., Quan C., Turner D. // J. Polym. Sci. 1965. V. 3. № 6. P. 521.
5. Popo D.P., Keller A. // Colloid. Polym. Sci. 1974. № 225. P. 633.
6. Tjukreematmandja H., Hosemann R., Springer Z. // Colloid. Polym. Sci. 1980. № 258. P. 1015.
7. Fernandes M.L., Higgins J.S., Richardson S.M. // Polymer. 1995. V. 36. № 5. P. 931.
8. Chen Z.J., Wu R.-J., Show M.T., Weiss R.A. // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35. № 1. P. 92.
9. Kapnistos M., Hinrichs A., Vlassopoulos D., Anastasidis S.H., Stammer A., Wolf B.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7155.
10. Кленин В.К. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
11. Silberberg A., Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. № 5. P. 450.
12. Silberberg A., Kuhn W. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. № 68. P. 21.
13. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Коллоид. Журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.
14. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 711.
15. Кулезнев В.Н., Игошева К.М. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 3. С. 306.
16. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
17. Kratochvil P., Vorlicek J., Strakova D., Tuzar Z. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 12. P. 2321.
18. Kratochvil P., Strakova D., Tuzar Z. // Brit. Polym. J. 1977. № 9. P. 217.
19. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.

Critical Phenomena in Solutions of the Polystyrene-Polyacrylonitrile Random Copolymer and Its Blends with Polystyrene

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

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

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

Abstract—The specifics of behavior of the toluene solutions of a polystyrene–polyacrylonitrile random copolymer and its blends with polystyrene in the near-critical region in the vicinity of the cloud point is described. The effect of very small additions of polystyrene on the behavior of a PS-PAN solution in a poor solvent, represented by toluene, was studied. This effect may be explained by a high capability of PS macromolecules for concentrating near polystyrene-polyacrylonitrile heterophase associates or particles of the new phase. The thermodynamic incompatibility of the PS-PAN copolymer and PS causes a sharp increase in the phase separation temperature, thus increasing the region of two-phase systems in the phase diagram. The appearance of a viscosity minimum and other specific features of the shear behavior of the solutions are explained by the character of their structure in the near-critical region. The effect of the shear rate on the cloud point in these systems was also studied.