

УДК 541.64.532.72

АГРЕГАЦИЯ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Е. И. Кулиш*, С. В. Колесов*, К. С. Чирко*, В. П. Володина**,
Н. Н. Сигаева**, Г. Е. Заиков***

*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

**Институт органической химии Уфимского научного центра
Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

***Институт биохимической физики Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 19.06.2002 г.
Принята в печать 15.04.2003 г.

Методом капиллярной вискозиметрии изучено структурообразование в растворах в хлорбензоле, о-дихлорбензоле и циклогексаноне следующих полимеров и их смесей: ПВХ, ПММА, ПП, ПБ и полизопрен. В этих растворах установлено протекание обратимых агрегационных процессов даже в области больших разбавлений и высоких температур. Как общее для смесевых систем можно отметить, что при малых концентрациях раствора наиболее сильно проявляются тенденции к образованию смешанных ассоциатов. При увеличении концентрации разница в вероятностях образования различных видов ассоциатов (гомо- или смешанных) значительно нивелируется.

Существование переходной области, разделяющей разбавленный и полуразбавленный растворы полимеров, хорошо известно. Согласно общепринятым представлениям, в разбавленных растворах полимеров вклад макромолекулярных клубков в вязкостные характеристики раствора аддитивно определяется их концентрацией и размерами [1]. Информацию о размерах макромолекулярных частиц получают по значениям характеристической вязкости $[\eta]$, рассчитываемой методами линейной экстраполяции зависимости приведенной вязкости от концентрации по различным эмпирическим уравнениям [2]. Условием применимости линейных уравнений кроме ограничения концентрационного интервала является отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий. При переходе к полуразбавленным растворам по достижении некоторой граничной концентрации c^* , называемой точкой кроссовера, вследствие перекрывания полимерных клубков вязкость раствора начинает зависеть от концентрации как $\eta \sim c^\delta$ [1, 3]. Значение c^* может быть определено по перегибу на концентрационной зависимости приращения относительной вязкости в логарифмических координатах. Между тем, силь-

ные межмолекулярные взаимодействия могут привести к подобному отклонению концентрационной зависимости добавочной вязкости от линейности даже в области больших разбавлений [4, 5]. К такому “преждевременному” взаимодействию следует отнести обратимые агрегационные процессы, а именно образование ассоциатов макромолекул, о протекании которых однозначно свидетельствует значение скейлингового показателя $\delta > 1$.

При смешении растворов двух полимеров, особенно обладающих низким термодинамическим сродством друг к другу, как правило, процессы ассоциации усиливаются. В этом случае отклонение от аддитивных зависимостей может дать дополнительно информацию о природе образующихся агрегатов (гомо- или смешанные ассоциаты). В настоящей работе предпринята попытка установления вида ассоциатов макромолекул в растворах бинарных смесей некоторых полимеров (ПВХ-ПММА, ПВХ-ПП, ПБ-полизопрен, ПБ-полизобутилен) по данным капиллярной вискозиметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные образцы ПВХ с $M_\eta = 110 \times 10^3$, ПММА с $M_w = 120 \times 10^3$,

E-mail: onlyalena@mail.ru (Кулиш Елена Ивановна).

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных зависимостей вязкости растворов полимеров от концентрации

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$c^*, \text{г/дл}$	δ	$[\eta], \text{дл/г}$	K_X
ПВХ	Циклогексанон	120	1.1	1.10	0.80	0.34
		140	1.2	1.10	0.71	0.44
	<i>o</i> -Дихлорбензол	150	1.6	1.20	0.55	0.73
		170	1.5	1.10	0.44	0.66
ПБ	Хлорбензол	25	0.9	1.15	2.33	0.81
		50	1.0	1.25	1.95	0.99
		75	1.1	1.30	1.70	1.41
ПИБ	Хлорбензол	25	—	1.0	0.06	0.46
		50	—	1.10	0.05	1.49
СКИ	Хлорбензол	25	1.2	1.35	1.82	0.69
		50	1.1	1.30	1.82	0.63
ПММА	Циклогексанон	120	1.3	1.20	0.81	0.30
		140	1.9	1.10	0.72	0.44
	<i>o</i> -Дихлорбензол	150	1.8	1.10	0.60	0.46
		170	1.8	1.20	0.50	0.49
ПП	Циклогексанон	140	—	1.0	0.09	0.74

аттактического ПП с $M_w = 24 \times 10^3$, ПБ с $M_w = 400 \times 10^3$, полизопрена (СКИ) с $M_w = 600 \times 10^3$ и низкомолекулярного полизобутилена (ПИБ) с $M_w = 900$, очищенные переосаждением. Растворители – хлорбензол, *o*-дихлорбензол и циклогексанон очищали по общепринятым методикам. Вязкость полимерных растворов определяли с помощью вискозиметра Уббелоде ($K = 0.009183$), согласно работе [2], в интервале концентраций $0.1\text{--}5.0 \text{ г/дл}$ при $(25\text{--}50) \pm 0.5^\circ\text{C}$ для растворов в хлорбензоле, при $(120\text{--}140) \pm 0.5^\circ\text{C}$ – в циклогексаноне и при $(150\text{--}170) \pm 0.5^\circ\text{C}$ в *o*-дихлорбензоле. Приготовленные путем перемешивания при нагревании в течение 2 ч растворы полимеров фильтровали через предварительно нагретый фильтр Шотта № 2. Растворы полимерных смесей получали смешением равноконцентрированных растворов индивидуальных полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение скейлингового показателя δ из экспериментальных данных по вискозиметрии растворов ПБ и СКИ в хлорбензоле, ПММА в *o*-дихлорбензоле и циклогексане, а также ПВХ в циклогексаноне, показывает, что во всех случаях растворы полимеров в той или иной степени структурированы (табл. 1). Лишь для растворов сравнительно низкомолекулярного атактическо-

го ПП в циклогексаноне при 140°C , значение показателя δ свидетельствует о том, что в области разбавленных растворов макромолекулы не взаимодействуют друг с другом. В исследованной области концентраций не удается также обнаружить точку кроссовера.

При вискозиметрии растворов полимерных смесей также наблюдаются явления, соответствующие переходу раствора из разбавленного в полуразбавленный. Однако, например, для смеси ПБ–СКИ в хлорбензоле значение концентрации раствора, соответствующее точке кроссовера, в общем случае оказывается меньше, чем для растворов индивидуальных полимеров, что в принципе может быть истолковано как увеличение размеров усредненного полимерного клубка или как рост степени ассоциации макромолекул. Значения характеристической вязкости и константы Хаггинса для этой системы указывают на усиление взаимодействия полимер–растворитель и увеличение размеров макромолекулярных клубков в смеси по сравнению с растворами индивидуальных полимеров (табл. 2). С другой стороны, система ПБ–СКИ в хлорбензоле характеризуется более высокими значениями скейлингового показателя δ .

Аналогичного рода эффекты наблюдаются в системе ПБ–ПИБ в хлорбензоле, хотя для самого

Таблица 2. Значение параметров, характеризующих размеры и взаимодействие макромолекулярных клубков в системе полимер-1–полимер-2–растворитель

Соотношение полимеров в смеси, мас. %	T, °C	c*, г/дл	δ	[η], г/дл	K _X
ПБ–СКИ в хлорбензоле					
80 : 20	25	0.90	1.35	2.03	0.66
80 : 20	50	0.90	1.32	2.05	0.60
50 : 50	25	0.86	1.20	2.45	0.36
50 : 50	50	0.77	1.35	2.33	0.44
ПБ–ПИБ в хлорбензоле					
80 : 20	25	0.90	1.80	2.20	0.37
80 : 20	50	1.0	1.27	2.40	0.22
50 : 50	25	0.90	1.26	1.44	0.61
50 : 50	50	1.0	1.30	1.54	0.55
0 : 100	25	—	1.0	0.06	0.46
0 : 100	50	—	1.13	0.05	1.49
ПВХ–ПП в циклогексаноне					
80 : 20	140	1.75	1.25	0.63	0.65
50 : 50	140	2.60	1.20	0.45	0.55
20 : 80	140	2.0	1.15	0.23	0.10
0 : 100	140	—	1.0	0.09	0.75
ПВХ–ПММА в циклогексаноне					
80 : 20	120	1.20	0.76	0.42	1.40
80 : 20	140	1.30	0.70	0.65	1.40
20 : 80	120	1.15	0.78	0.35	1.05
20 : 80	140	1.25	0.68	0.50	1.06
ПВХ–ПММА в o-дихлорбензоле					
80 : 20	150	1.58	0.50	0.60	1.0
80 : 20	170	1.60	0.42	0.80	1.20
20 : 80	150	1.50	0.56	0.15	1.0
20 : 80	170	1.56	0.53	0.20	1.0

ПИБ вследствие низкой степени полимеризации в исследованной области концентраций кроссовера не наблюдается.

Использованный в работе Krigbaum [6] подход позволяет оценить характер взаимодействия между разнородными макромолекулами в растворе. Это делается на основании сравнения параметров межмолекулярного взаимодействия, определенных из экспериментальных вискозиметрических данных $b_{12\text{ эксп}}$, с рассчитанными теоретически $b_{12\text{ теор}}^*$. Теоретический параметр определяется по формуле $b_{12}^* = (b_{11}b_{22})^{1/2}$, где

$b_{11} = K_{X1}[\eta_1]^2$ и $b_{22} = K_{X2}[\eta_2]^2$, а экспериментальный параметр b_{12} можно рассчитать из уравнения

$$\eta_{\text{уд. см}} = [\eta_1]_1 c_1 + [\eta_2]_2 c_2 + b_{11} c_1^2 + 2b_{12\text{ эксп}} c_1 c_2 + b_{22} c_2^2,$$

где $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$ – характеристическая вязкость индивидуальных полимеров, c_1 и c_2 – концентрация первого и второго полимера в данном смешанном растворе.

Полученные таким образом значения $\Delta b_{12} = b_{12\text{ эксп}} - b_{12\text{ теор}}^*$ позволяют судить о преобладании в растворе притяжения между разнородными макромолекулами, т.е. о наличии в растворе сме-

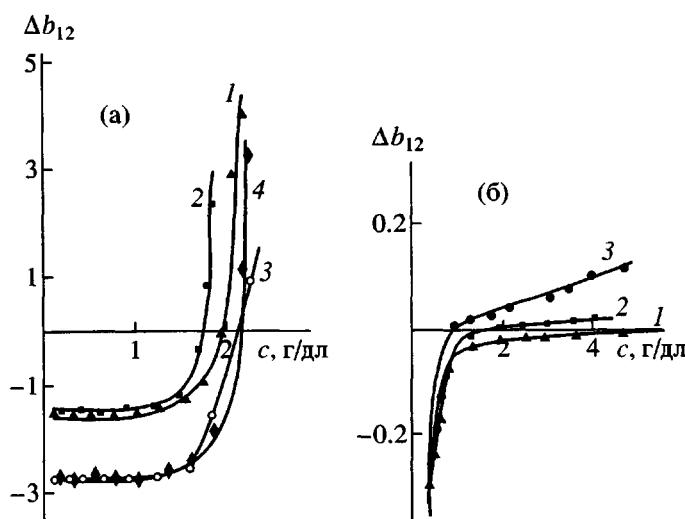


Рис. 1. Зависимость параметра межмолекулярного взаимодействия Δb_{12} от концентрации раствора смеси ПБ : СКИ в хлорбензоле (а) и ПВХ : ПП в циклогексаноне (б). а – ПБ : СКИ = 80 : 20 (1, 3) и 50 : 50 (2, 4), $T = 25$ (1, 2) и 50°C (3, 4); б – ПВХ : ПП = 80 : 20 (1), 50 : 50 (2) и 20 : 80 (3), $T = 140^\circ\text{C}$.

сей полимеров смешанных ассоциатов (положительные значения), или однородными макромолекулами, т.е. о наличии гомоассоциатов (отрицательные значения).

Как видно из рис. 1 и 2, характер образованных ассоциатов сложным образом зависит от состава смеси, концентрации раствора и природы полимеров. Как общее для всех систем можно отметить, что тенденции к образованию либо смешанных, либо однородных ассоциатов наиболее сильно проявляются при сравнительно малых концентрациях раствора. В большинстве случаев при увеличении концентрации разница в вероятностях образования различных видов ассоциатов значительно нивелируется. Для растворов смеси ПБ с полизопреном в хлорбензоле (рис. 1а) отрицательные значения параметра Δb_{12} свидетельствуют о наличии однородных ассоциатов в области полуразбавленных растворов при любых соотношениях компонентов смеси.

В растворах смесей ПВХ–ПП в циклогексаноне (рис. 1б) в широком диапазоне соотношений полимеров в области разбавленных растворов также образуются однородные ассоциаты, которые при переходе в область полуразбавленных растворов перестраиваются в смешанные агрегаты.

Характер образованных ассоциатов для системы ПВХ–ПММА определяется не только общей концентрацией смеси полимеров, но и в сущес-

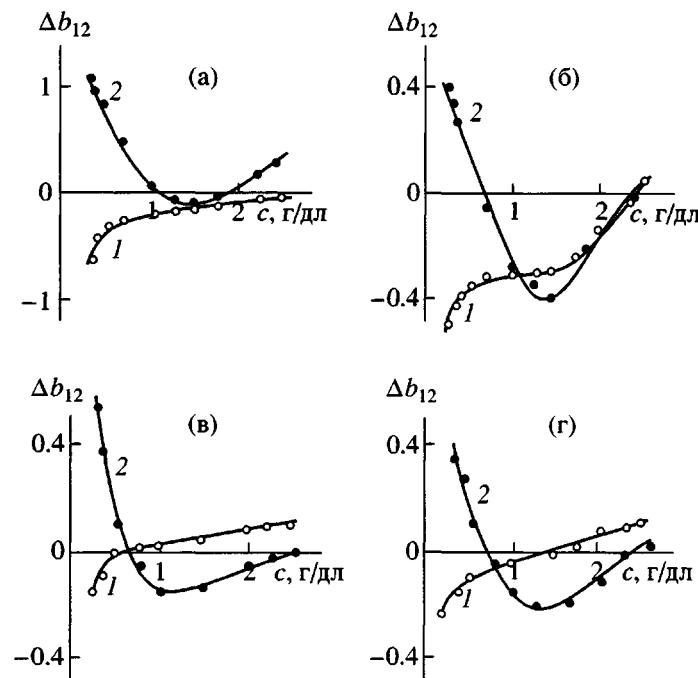


Рис. 2. Зависимость параметра межмолекулярного взаимодействия Δb_{12} от концентрации раствора смеси ПВХ : ПММА в растворе в *o*-дихлорбензоле (а, б) и в циклогексаноне (в, г) при 170 (а), 150 (б), 140 (в) и 120°C (г). ПВХ : ПММА = 80 : 20 (1) и 20 : 80 мас. % (2).

венной мере соотношением полимеров в смеси (рис. 2). Положительные значения параметра межмолекулярного взаимодействия Δb_{12} , указывающие на образование смешанных ассоциатов в разбавленном растворе, имеют системы с преобладающим содержанием ПММА. Изменение соотношения полимеров в сторону большего содержания ПВХ в смесях приводит к формированию однородных ассоциатов.

Тенденция к образованию смешанных ассоциатов при повышении концентрации раствора кажется вполне объяснимой. Хотя в пределе рост общей концентрации смеси полимеров с низким термодинамическим сродством друг к другу должен привести к фазовому расслоению системы с предшествующим образованием агрегатов однородных макромолекул; в области полуразбавленных растворов в растворителях хорошего качества начинается глобулязация набухших макромолекулярных клубков с захватом сегментов "чужого" полимера. Но неожиданным представляется факт образования смешанных ассоциатов в случае смесей ПВХ–ПММА с преобладающим содержанием ПММА в области разбавленных растворов, когда у макромолекул еще есть и "место" и "возможность" для контактов с собственными, а не с чужими макромолекулами.

Таким образом, основной причиной структурных перестроек в растворе является протекание обратимых агрегационных процессов, которые наблюдается даже в области разбавленных растворов и высоких температур. Надмолекулярные структуры в разбавленных растворах, как показывают результаты исследований методом капиллярной вискозиметрии, могут представлять собой как однородные, так и смешанные ассоциаты полимерных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
2. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
3. Doi M., Edwards S.P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1789.
4. Аринштейн А.Э. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 101. № 4. С. 1209.
5. Володина В.П., Сигаева Н.Н., Кулиш Е.И., Колесов С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 6. С. 1078.
6. Krigbaum W. R., Wall T. F. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 550.

Aggregation in Solutions of Polymer Blends

E. I. Kulish*, S. V. Kolesov*, K. S. Chirko*, V. P. Volodina,
N. N. Sigaeva**, and G. E. Zaikov*****

*Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

**Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

***Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygin 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Using capillary viscometry, the structuring of polymers, namely, poly(vinyl chloride) (PVC), PMMA, PP, PB, and polyisoprene, and their blends in chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, and cyclohexanone solutions was studied. It was shown that reversible aggregation processes take place even in highly dilute solutions at elevated temperatures. What all the blend systems have in common is that their tendency toward the formation of mixed associates is the most pronounced at small concentrations of solutions. As the concentration is increased, the difference in the probabilities that different kinds of associates (homo- or mixed) will form markedly levels off.