

УДК 541.64:536.7:532.73

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И ПОЛИБУТАДИЕНОМ¹

© 2006 г. Е. В. Русинова, Л. В. Адамова, С. А. Вшивков

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

Поступила в редакцию 28.12.2004 г.
Принята в печать 21.09.2005 г.

Методами точек помутнения и статической сорбции построены фазовые диаграммы и определены концентрационная и температурная зависимости энергии смешения Гиббса и параметра взаимодействия между компонентами систем ПММА–ПС–этилацетат, ПС–ПБ–толуол, ПС–ПБ, ПММА–ПС, ПММА–этилацетат, ПС–этилацетат в статических условиях и в сдвиговом поле. Обнаружено расчленение систем как при нагревании, так и при охлаждении, а также существование трех фаз в системе ПС–ПММА–этилацетат. Деформирование приводит к изменению температур фазового разделения на 30–40 К.

Изучение тройных систем полимер–полимер–растворитель имеет большое теоретическое и практическое значение. С одной стороны, технологические процессы переработки полимеров часто осуществляются через растворы, где обычно используются системы с тремя и более компонентами; с другой – данные о фазовых переходах в тройных системах могут быть использованы для проверки и развития существующих теоретических представлений. Известно [1–5], что большинство смесей полимеров в общем растворителе не образуют гомогенной фазы. На совместимость полимеров в растворе влияет совокупность таких факторов, как природа полимеров и растворителя, концентрация, ММ и ММР смешируемых полимеров, температура, внешнее давление и т.д.

Большое число исследований посвящено изучению совместимости ПС с другими полимерами в растворах. Так, в работах [6–10] приводятся данные о совместимости ПС с ПБ в растворах ТГФ, тетралина, хлороформа, ПС с ПММА [11, 12] в растворах стирола, бензола, этилацетата. Однако в этих работах изучены фазовые переходы в узком диапазоне температур и не рассмотрено влияние внешних механических воздействий на сов-

местимость компонентов в тройных системах, тогда как известно, что деформации сдвига и растяжения могут существенно изменять температуру и характер фазовых переходов [13, 14]. Цель настоящей работы – исследование фазовых переходов и определение термодинамических параметров взаимодействия ПС с ПММА и ПС с ПБ в растворах и смесях в статических условиях и при сдвиговом деформировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образцы ПС с $M_w = 3.0 \times 10^5$ (ПС-1) и 3.3×10^6 (ПС-2), ПММА с $M_w = 7.5 \times 10^4$, ПБ с $M_\eta = 2.2 \times 10^5$ (ПБ-1) и 3.0×10^5 (ПБ-2). В качестве растворителей использовали этилацетат, толуол и хлороформ квалификации х. ч. Чистоту растворителей контролировали по величине показателя преломления.

Растворы готовили в запаянных ампулах в течение пяти суток при 383 К. Температуры фазового разделения $T_{\phi,p}$ определяли методом точек помутнения [13]. При изучении растворимости компонентов в области 273–363 К ампулы с растворами полимеров помещали в водяной термостат, а в области более низких температур – в термостат с изопропиловым спиртом, охлаждаемый жидким азотом. При проведении исследований в области температур выше 373 К ампулы погру-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда CRDF (грант EK-005-XI).

E-mail: Elena.rusinova@usu.ru (Русинова Елена Витальевна).

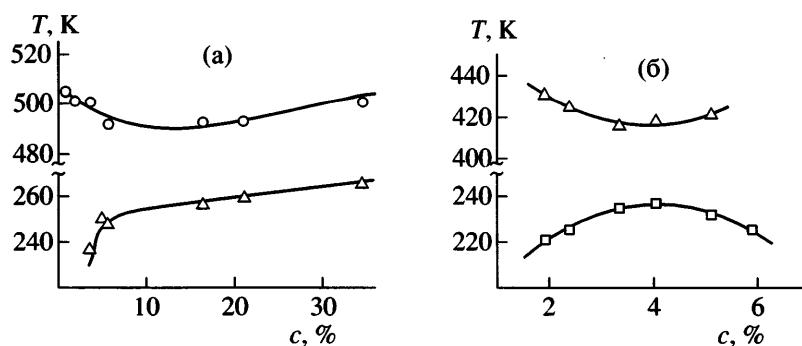


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем ПММА–этилацетат (а) и ПС-2–этилацетат (б).

жали в термостат с глицерином или в металлический блок с электрическим обогревом. Скорость изменения температуры составляла 0.2 град/мин. За $T_{\text{ф.р}}$ принимали температуру устойчивого помутнения раствора в ампулах. Помутнение во всех случаях было обратимым и воспроизводимым. Для определения температур фазового разделения в динамических условиях использовали модифицированный ротационный пластовискосизиметр ПВР-2. Измерения проводили при скорости сдвига 60 и 1150 с^{-1} .

Пленки смесей готовили поливом 3%-ных растворов в хлороформе на стеклянную подложку с дальнейшим испарением растворителя при 333 К вначале на воздухе, а потом в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^2 \text{ Па}$ до постоянной массы. Толщина пленок составляла 50–70 мкм.

Совместимость ПС-1 с ПММА и ПБ-2 в отсутствие растворителя оценивали методом статической сорбции [1]. На основании изотерм сорбции паров хлороформа на индивидуальных полимерах и смесях рассчитывали изменение химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1$ при сорбции его индивидуальными полимерами и смесями. По уравнению Гиббса–Дюгема с использованием метода приближенного интегрирования определяли изменение химических потенциалов полимерных компонентов (индивидуальных полимеров и их смесей) $\Delta\mu_2$ и по уравнению $\Delta g_m = \omega_1\Delta\mu_1 + \omega_2\Delta\mu_2$ рассчитывали средние удельные энергии Гиббса растворения полимеров и их смесей Δg_m . Здесь ω_1 и ω_2 – массовые доли растворителя и полимерного компонента в образующемся растворе. Энергии Гиббса смешения полимеров с растворителем, отнесенные к 1 кг полимерного компонента, ΔG_i находили графически проведением касатель-

ных к кривым $\Delta g_m - \omega_2$ в области разбавленных растворов. Энергию Гиббса смешения полимеров Δg_x , отнесенную к 1 кг смеси, рассчитывали по уравнению $\Delta g_x = \Delta G_m - (\omega_1\Delta G_1 + \omega_2\Delta G_2)$, где ω_1 и ω_2 – массовые доли компонентов в композиции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система ПС–ПММА–этилацетат

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы систем ПММА–этилацетат и ПС-2–этилацетат в статических условиях. Изученные системы расслаиваются как при нагревании, так и при охлаждении. Фазовое разделение растворов ПММА и ПС в области высоких температур (выше температуры кипения растворителя) связано с различными значениями коэффициентов объемного термического расширения полимера и растворителя [1]. Фазовое разделение растворов ПС при охлаждении может быть вызвано разной полярностью молекул компонентов. Расслаивание растворов ПММА в области низких температур обусловлено способностью его макромолекул образовывать стереокомплексы [15], которые играют роль физических узлов пространственной сети. Повышение температуры приводит к разрушению комплексов, но при охлаждении они образуются вновь.

На рис. 2 приведены результаты исследования фазового равновесия системы ПС-2–ПММА–этилацетат. Область существования растворов при повышении температуры вначале увеличивается, а потом уменьшается, т.е. наблюдается зависимость, аналогичная той, что и для бинарных систем полимер–растворитель.

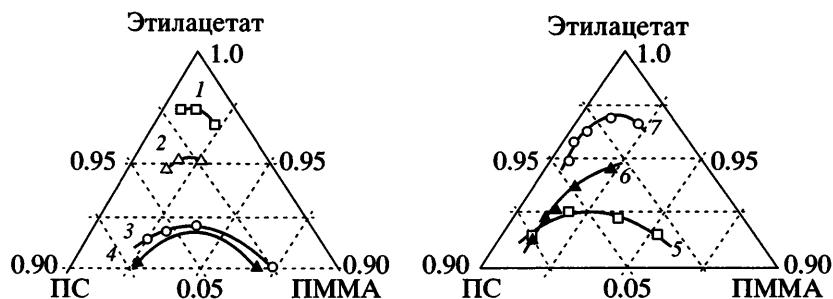


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем ПС-2-ПММА-этилацетат. $T = 223$ (1), 243 (2), 263 (3), 298–393 (4), 413 (5), 423 (6) и 433 К (7).

Эти данные использованы для расчета параметра взаимодействия ПС–ПММА в растворах критического состава. Расчет проводили по уравнению Скотта [16]

$$\chi_{23}/V_1 = 0.5[V_2^{-1/2} + V_3^{-1/2}]^2(1 - \Phi_{1\text{kp}})^{-1},$$

где V_1 , V_2 и V_3 – мольные объемы этилацетата, ПС и ПММА, $\Phi_{1\text{kp}}$ – объемная доля растворителя в критической точке.

При расчете по этому уравнению необходимо знание критической концентрации растворителя, т.е. положение критической точки на бинодали. Если растворитель одинаково взаимодействует с каждым из полимеров, то за критическую точку можно принять максимум бинодали. Для рассматриваемой системы данное условие выполняется, а именно: параметр взаимодействия этилацетата с ПС и ПММА при 298 К составляет $\chi_{12} = 0.486$ и $\chi_{13} = 0.475$ соответственно [17]. Температурная зависимость рассчитанного параметра взаимодействия ПС–ПММА в растворах приведена на рис. 3. Величина χ_{23}/V_1 этой системы при 298 К хо-

рошо согласуется с литературным значением [12].

Критическое значение параметра взаимодействия для системы ПС-2-ПММА-этилацетат, рассчитывали по уравнению [16]

$$\chi_{23\text{kp}}/V_1 = 0.5[(V_2/V_1)^{-1/2} + (V_3/V_1)^{-1/2}]^2$$

Полученное значение составило 1.4×10^{-5} моль/см³.

В исследованном диапазоне температур параметр взаимодействия полимеров в растворе значительно выше критического значения, что свидетельствует о несовместимости полимеров. С повышением температуры параметр взаимодействия изменяется по кривой с минимумом, что согласуется с фазовыми диаграммами как бинарных (ПС-этилацетат, ПММА-этилацетат), так и тройных систем: в области низких и высоких температур область гетерогенности значительно больше, нежели в области промежуточных температур.

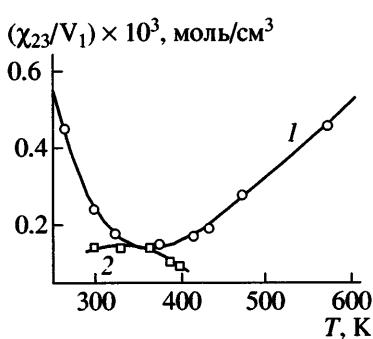


Рис. 3. Температурная зависимость параметра взаимодействия χ_{23}/V_1 систем ПС-2-ПММА-этилацетат (1) и ПС-2-ПБ-1-толуол (2).

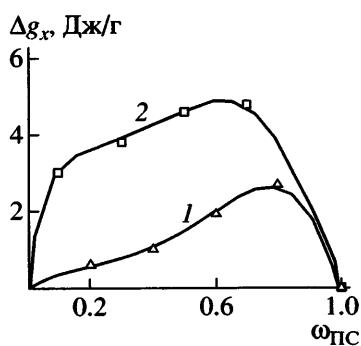


Рис. 4. Концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения полимеров Δg_x систем ПС-2-ПММА (1) и ПС-1-ПБ-2 (2).

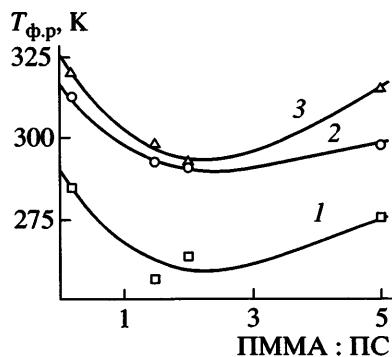


Рис. 5. Зависимости $T_{\text{ф.р.}}$ системы ПС-2-ПММА-этилацетат от соотношения полимеров в статических условиях (1) и в сдвиговом поле (2, 3). Общая концентрация полимеров 6 мас. %. Скорость сдвига 60 (2) и 1150 с⁻¹ (3).

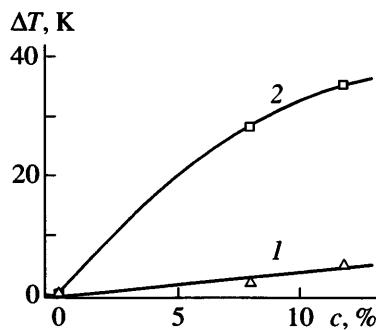


Рис. 6. Зависимость ΔT системы ПС-2 : ПММА (5 : 1 мас.ч.) в этилацетате от скорости деформирования. Скорость сдвига 60 (1) и 1150 с⁻¹ (2).

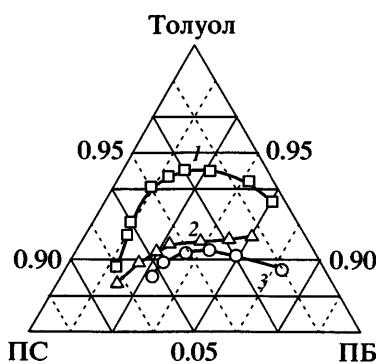


Рис. 7. Фазовые диаграммы системы ПС-1-ПБ-1-толуол. $T = 298-373$ (1), 387 (2) и 398 К (3).

С этими данными коррелируют результаты определения энергии Гиббса смешения ПС с ПММА, приведенные на рис. 4. Во всей области составов величина $\Delta g_x > 0$, что указывает на несоставимость полимеров в смесях.

При изучении фазовых переходов в тройной системе с общей концентрацией полимеров 9 ± 0.4 мас. % и при соотношении ПС-2 : ПММА = = (8 : 1)-(1 : 3) обнаружена область существования трех фаз в диапазоне 300–340 К. Согласно теоретическим представлениям [16, 18–20], возникновение трех фаз может наблюдаться даже в системе растворитель–два полимергомолога, если длина их цепей соотносится как 9.9 : 1.0. В исследуемой системе длина цепей ПС почти на два порядка превосходит размеры макромолекул ПММА, при этом макромолекулы ПС и ПММА плохо взаимодействуют друг с другом. Экспериментально возникновение трех фаз обнаружено для расслаивающихся растворов полимергомолов ПС в циклогексане [21], ПЭ в дифениловом эфире [22] и ПЭГ в смешанном растворителе глицерин–вода [23].

На рис. 5 представлены определенные в статических условиях и в сдвиговом поле температуры фазового разделения $T_{\text{ф.р.}}$ растворов смесей ПС с ПММА в этилацетате при разных соотношениях полимеров. Эта зависимость описывается кривой с минимумом как для деформированных, так и для недеформированных систем.

Концентрационные зависимости величины ΔT (ΔT – разность температур фазового разделения растворов в динамических и статических условиях) для растворов смесей ПС с ПММА (при массовом соотношении полимеров 5 : 1) представлены на рис. 6. Увеличение ΔT с ростом концентрации полимеров обусловлено образованием флюктуационной сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекание ориентационных процессов. В данном случае взаимодействие между макромолекулами велико, и гидродинамическое поле существенно влияет на величину температур фазового разделения [13].

Система ПС-ПБ-толуол

Диаграмма тройной системы ПС-1-ПБ-1-толуол приведена на рис. 7. С понижением температуры область гетерогенности увеличивается, что обусловлено ухудшением взаимодействия ПС-1 с ПБ-1. Эти данные использованы для расчета параметра взаимодействия ПС-ПБ в растворах критического состава по уравнению Скотта. Полученные результаты представлены на рис. 3. Рассчитанное значение $\chi_{23\text{kp}}/V_1$ составило 7.7×10^{-6} моль/см³.

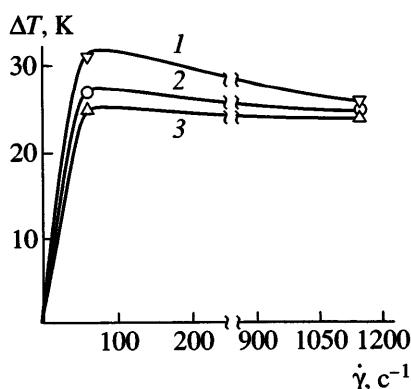


Рис. 8. Зависимость ΔT от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для системы ПС-1–ПБ-1–толуол при соотношении полимеров 1:1 мас. ч. $c = 7.0$ (1), 6.93 (2) и 7.26 мас. % (3).

Обнаружено, что параметр взаимодействия ПС-1 с ПБ-1 выше критического значения, что свидетельствует о несовместимости полимеров. С повышением температуры величина χ_{23} уменьшается, что согласуется с фазовой диаграммой системы.

Полученные результаты подтверждаются данными о величине энергии Гиббса смешения ПС-1 с ПБ-2, концентрационная зависимость которой показана на рис. 4. Во всем диапазоне составов значения Δg_x положительны. Это свидетельствует о несовместимости полимеров в смесях, что хорошо согласуется с фазовой диаграммой с ВКТР этой системы [24, 25].

На рис. 8 приведены результаты исследования фазовых переходов в тройной системе ПС-1–ПБ-1–толуол в сдвиговом поле. Деформирование повышает температуру фазового разделения растворов, что обусловлено ориентацией макромолекул в потоке [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
4. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
5. Wolf B., Кулезнев В.Н., Пожарнова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1212.
6. Narasimhan N., Lloyd D.R., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. № 3. P. 744.
7. Lloyd D.R., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 3. P. 593.
8. Lloyd D.R., Burns C.M., Narasimhan N. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 299.
9. Sasaki K., Hashimoto T. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2818.
10. Robledo-Muniz J.G., Tseng H.S., Lloyd D.R., Ward T.C. // Polym. Eng. Sci. 1985. V. 25. № 15. P. 934.
11. Чалых А.Е., Прокопов Н.И., Грищкова И.А., Герасимов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1888.
12. Крохина Л.С., Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1981.
13. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
14. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
15. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1746.
16. Scott L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 279.
17. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Беловский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
18. Chermin H.A.G. // Brit. Polym. J. 1977. V. 9. № 3. P. 195.
19. Tompa H. // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. № 12. P. 1142.
20. Šolc K. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 1101.
21. Koningsveld R., Kleintjens L.A., Shultz A.R. // J. Polym. Sci. A-2. 1970. V. 8. № 8. P. 1261.
22. Koningsveld R., Staverman A. J. // Kolloid-Z. Z. Polymere. 1967. B. 220. № 1. S. 31.
23. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Балаширова М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 847.
24. Tsai Fu-Jya, Torkelson M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 4. P. 1026.
25. Rostami S., Walsh D.J. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 315.

Phase Transitions in Solutions of Polystyrene with Poly(methyl methacrylate) and Polybutadiene under Deformation

E. V. Rusinova, L. V. Adamova, and S. A. Vshivkov

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

Abstract—By the cloud point and static sorption methods, phase diagrams are constructed and the concentration and temperature dependences of the Gibbs free energy of mixing and the interaction parameter are determined under static conditions and in a shear field for the poly(methyl methacrylate)–polystyrene–ethyl acetate, polystyrene–polybutadiene–toluene, polystyrene–polybutadiene, poly(methyl methacrylate)–polystyrene, poly(methyl methacrylate)–ethyl acetate, and polystyrene–ethyl acetate systems. Phase separation in the systems both under heating and cooling, as well as coexistence of three phases, is observed in the polystyrene–poly(methyl methacrylate)–ethyl acetate system. Deformation changes the phase separation temperature by 30–40 K.