

УДК 544.03

**НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ
РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ, ОСНОВАННЫЙ НА АНАЛИЗЕ
ДИАГРАММ АМОРФНОГО РАССЛОЕНИЯ**

Чалых А.Е.¹, Герасимов В.К.¹, Стоянов О.В.²

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Ленинский пр., 31, стр. 4.*

²*Казанский научно-исследовательский технологический университет,
Казань, ул. К Маркса, 68.
e-mail: vladger@mail.ru*

Описана разработанная методика определения параметров растворимости полимеров исходя из составов сосуществующих фаз диаграмм фазового состояния. Методика апробирована на примере бинарных смесей полимеров полистирол – полибутадиен, полистирол – полиметилметакрилат, полистирол – полибутилакрилат, характеризующиеся аморфным расслоением с верхней критической температурой смешения. Полученные результаты сопоставлены и находятся в хорошем согласии с литературными и справочными данными.

Параметры растворимости полимеров (δ) являются одной из базовых термодинамических характеристик веществ вообще и полимеров, в частности. С помощью параметров растворимости оценивают возможность взаимной растворимости многокомпонентных систем [1-4]. Очевидно, что знание параметров растворимости имеет принципиальное значение для решения различных прикладных задач [5-7]. Именно поэтому в каждом справочнике по химическим и физико-химическим свойствам веществ и полимеров присутствует информация о параметрах растворимости.

В тридцатые годы 20 века Гильдебранд [8] заметил, что чем ближе друг к другу параметры растворимости компонентов, определяемые как

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{\text{исп}}}{V_{\text{м}}}} \quad (1)$$

где $E_{\text{исп}}$ – энергия испарения, $V_{\text{м}}$ – мольный объем, тем большая вероятность их взаимной растворимости.

Из теории полимерных растворов Флори-Хаггинса [9-10] известно, что если параметр взаимодействия χ меньше критического (2), то система характеризуется полной взаимной совместимостью.

$$\chi_{\text{крит}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2, \quad (2)$$

где $\chi_{\text{крит}}$ – критическое значение параметра взаимодействия, r_1, r_2 – степени полимеризации первого и второго компонентов соответственно. Связь между параметрами растворимости компонентов и параметром взаимодействия системы определяется выражением

$$\chi = \frac{V}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

или упрощенным уравнением С. Краузе [1]

$$\chi \cong \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{6}. \quad (4)$$

Здесь V – удельный объем сегмента полимера или молекулы растворителя (в теории Флори-Хаггинса они равны), RT – энергетический множитель. В наших работах [11] предложено определять диапазон совместимости $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$, используя преобразованное уравнение Флори-Хаггинса для критической точки

$$\Delta\delta < \pm \sqrt{\frac{1}{2} \frac{V}{RT} \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)}. \quad (5)$$

Для низкомолекулярных соединений определение δ не представляет значительных трудностей, поскольку их энергия испарения и удельный объем известны или достаточно просто могут быть определены экспери-

ментально [12]. Для полимеров прямое экспериментальное определение параметра δ в подавляющем большинстве случаев невозможно, поскольку невозможно экспериментально получить значения их энергии испарения. Поэтому их параметры растворимости определяют по результатам косвенным измерений [13], или используя расчетные схемы [14, 15].

Обычно, используют два экспериментальных метода определения параметров растворимости полимеров: (а) исследование набухания сшитого полимера в различных растворителях; при этом предполагается что параметр растворимости полимера равен параметру растворимости того растворителя, в котором он больше всего набухает; (б) измерение удельной вязкости растворенного полимера, причем в этом методе предполагается что параметр растворимости полимера равен параметру растворимости того растворителя, вязкость в котором имеет наибольшее значение.

В настоящей работе предлагается методика определения параметров растворимости полимеров, олигомеров, пластификаторов, основанная на анализе бинадальных концентраций диаграмм аморфного расслоения.

В настоящее время разработан и широко апробирован экспериментальный метод определения взаимной совместимости полимерных компонентов, основанный на изучении концентрационных профилей в зонах взаимодиффузии в широком интервале температур и составов [16]. Метод отличается простотой аппаратного оформления [17] и, что самое главное, возможностью получения термодинамически равновесной и воспроизводимой информации о значениях составов сосуществующих фаз – взаимной растворимости компонентов друг в друге [16].

В данной работе использованы диаграммы аморфного расслоения систем полистирол (ПС) – полибутадиен (ПБ), ПС – полиметилметакрилат (ПММА), ПС – полибутилакрилат, полученные методом многолучевой интерферометрии и опубликованные в работах [18-20]. В дополнении к этому мы использовали диаграммы аморфного расслоения системы ПС – цикло

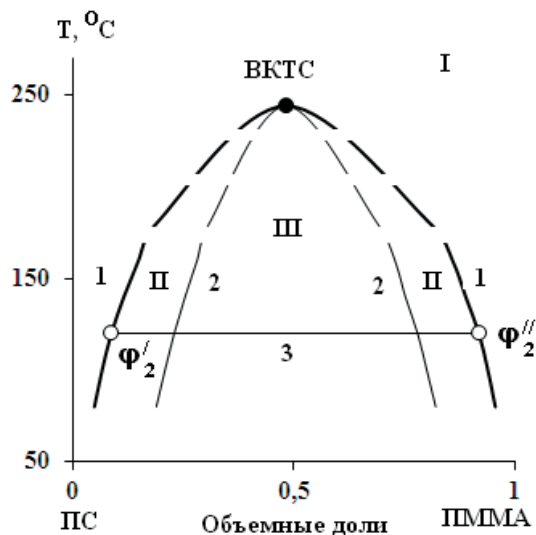


Рис. 1. Диаграмма аморфного расслоения системы ПС (15 кДа) – ПММА (0,8 кДа). 1 – бинодаль, 2 – спинопаль, 3 – изотерма. Области истинных (I), метастабильных (II) и лабильных (III) растворов. φ'_2 , φ''_2 – объемные доли ПММА в первой и второй фазах соответственно. ВКТС – верхняя критическая температура смешения (экстраполирована).

бинодальной кривой определяются составы сосуществующих фаз (обозначены на рисунке). Затем по уравнению (6) [23, 24] рассчитывают значения парных параметров взаимодействия Флори-Хаггиса (χ).

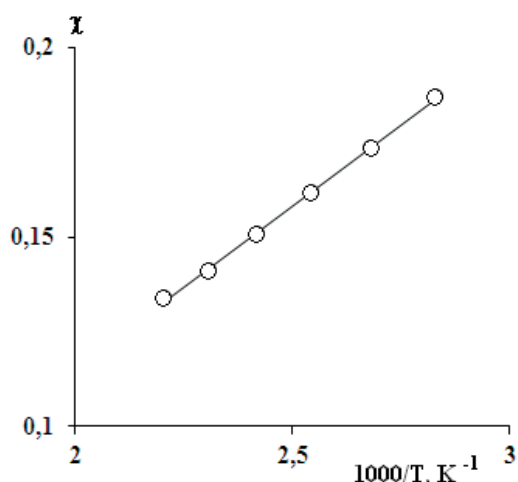


Рис. 2. Температурная зависимость параметра Флори-Хаггиса системы ПС – ПММА, показанной на рис. 1.

гексан, полученные методом точек помутнения и опубликованные в работах [21, 22].

В качестве примера на рис. 1 представлена диаграмма аморфного расслоения системы ПС – ПММА [18].

Обработка бинодальных кривых или участков бинодалей проводили в три этапа. На первом – в заданном интервале температур проводится несколько изотерм и по точкам их пересечения с

$$\chi = \frac{\frac{\ln\left(\frac{\varphi_1''}{\varphi_1'}\right)}{r_1} - \frac{\ln\left(\frac{\varphi_2''}{\varphi_2'}\right)}{r_2}}{2(\varphi_2' - \varphi_2'')} \quad (6)$$

Полученные таким образом температурные зависимости парного параметра взаимодействия в подавляющем большинстве случаев имеют вид, аналогичный показанному на рис. 2.

Далее, воспользовавшись соотношением (3) или (4) определяли разность параметров растворимости компонента-«эталона» и исследуемого компонента $\delta = \delta_{\text{эт}} - \delta$.

$$\Delta\delta = \pm \sqrt{\frac{\chi RT}{V}} \quad (7)$$

или

$$\Delta\delta = \pm \sqrt{6\chi} \quad (8)$$

Очевидно, что решение уравнений (3) или (4) относительно $\Delta\delta$ имеет два корня – положительный и отрицательный (7) или (8). Соответственно, определяемых значений параметров растворимости исследуемого полимера будет два – меньше ($\delta_1 = \delta_{\text{эт}} - \Delta\delta$) и больше ($\delta_2 = \delta_{\text{эт}} + \Delta\delta$) параметра растворимости компонента-«эталона». Какой из рассчитанных параметров растворимости имеет физический смысл, а какой является формальным решением квадратного уравнения невозможно определить, анализируя только одну пару компонентов. Для выбора физически обоснованного решения уравнения необходимо использовать не меньше двух бинодальных кривых с разными эталонными компонентами. Параметры растворимости «эталонных» полимеров, заимствованные из [14] представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры растворимости «эталонных» компонентов [14].

Полимер	Параметр растворимости, кал ^{1/2} /см ^{3/2}		
	минимальный	максимальный	средний
Полибутадиен (ПБИ)	8,1	8,6	8,4
Полиметилметакрилат (ПММА)	9,1	12,8	11,0
Полибутилакрилат (ПБА)	8,8	9,1	9,0
Полистирол (ПС)	8,5	9,3	8,9
Поливинилхлорид (ПВХ)	9,4	10,8	10,1
Полипропиленгликоль (ППГ)	7,5	9,9	8,7
Полибутилен (ПБ)	7,8	8,1	8,0
Полидиметилсилоксан (ПДМС)	7,3	7,6	7,5
Циклогексан			8,6 ^{*)}

^{*)} Параметр растворимости циклогексана рассчитали по уравнению (1), значения $E_{\text{исп}}$ и $V_{\text{м}}$ заимствованы из [25].

Рассмотрим изложенную выше в общем виде методику определения параметра растворимости на примере анализа бинодальных, одним из компонентов которых являлся ПС. Для каждой бинарной системы ранее были определены несколько бинодальных кривых с различающимися молекулярными массами компонентов. Значения $\Delta\delta$, рассчитанные при нескольких температурах для каждой из бинодальных кривых практически постоянны, изменения не превышают $2\div 3\%$. Это позволяет нам принять их за константу. Значения $\Delta\delta$, рассчитанные для бинодальных кривых с различающимися молекулярными массами компонентов, различаются не более, чем на 10% , что также позволяет нам принять их за константу в рамках поставленной задачи.

Результаты расчетов параметра растворимости ПС приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры растворимости ПС, полученные расчетом по уравнению (7).

Система	δ_1	δ_2
ПС – ПБ	7,5	9,2
ПС – ПММА	9,6	12,3
ПС – ПБА	8,4	9,5
ПС – циклогексан	6,9	10,3

Информация о параметрах растворимости исследуемого полимерного компонента (в нашем случае ПС), полученная для нескольких систем, позволяет выбрать значение δ , имеющее физический смысл.

Эти (физически обоснованные) значения должны быть наиболее близки друг к другу, а в идеальном случае совпадать. В табл. 2 выбранные (наиболее близкие друг к другу) значения выделены жирным шрифтом. Среднее значение параметра растворимости ПС, определенное таким образом составляет значение $9,7 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$. Сравнение значений параметров растворимости ПС, приведенных в [14] ($8,5\div 9,3 \text{ кал}^{1/2}/\text{см}^{3/2}$), с полученным в этой работе показывает что оно близко к табличному.

Аналогичным образом были определены параметры растворимости ПММА, ППГ, ПЭГ, ПДМС. Результаты этих расчетов представлены в таблице 3.

Из таблицы видно, что полученные по описанной в этой работе методике параметры растворимости полимеров находятся в хорошем соответствии с данными, представленными в справочной литературе.

Таблица 3. Результаты определения параметров растворимости полимеров.

Полимер	Параметры растворимости δ , кал ^{1/2} /см ^{3/2}	
	Полученные в этой работе	Заемствованные из работы [14]
ПС	9,7	8,5÷9,3
ПММА	9,7	9,1÷12,8
ППГ	10,1	7,5÷9,9
ПЭ	8,3	7,7÷8,4
ПЭГ	9,9	-

Таким образом, для определения параметра растворимости полимера необходимо определить его взаимную растворимость с не менее, чем двумя эталон-

ными компонентами полимерной или мономерной природы и рассчитать искомый параметр растворимости по описанной выше методике. Конечно, для решения поставленной задачи можно пользоваться бинодальными кривыми, полученными и другими методами и фазовыми диаграммами других типов равновесия (линии ликвидуса кристаллического или жидкокристаллического равновесия). Но в этом случае необходимо быть уверенным в их термодинамической равновесности и воспроизводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краузе С. В кн. Полимерные смеси. Т.1. М. Мир. 1981. С.26-144.
2. Санчес И. В кн. Полимерные смеси. Т.1. М. Мир. 1981. С.145-171.
3. Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. Polymer-polymer miscibility. Academic Press Inc. 1979.
4. Герасимов В.К. Дис... докт. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН. 2013.
5. Фракционирование полимеров, М. Мир. 1971.
6. Накагаки М. Физическая химия мембран. М. Мир. 1991.
7. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров М. Химия. 1980.
8. Гильдебранд Д.Г. Растворимость неэлектролитов М. ГОНТИ. 1938,
9. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1941. V.9. №3. P.660.
10. Huggins M.L. // J. Chem. Phys. 1941. V.9, №5. P.440.

11. *Чалых А.Е., Герасимов В.К.* // Успехи химии. 2004. Т.73. №1. С.63.
12. Химическая энциклопедия. Т.4. под ред. И.Л. Кнунянца и др., М. Сов. энциклопедия. 1995.
13. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров, т.1. М. Мир. 1983.
14. *Van Krevelen D.W.* Properties of polymers their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Elsevier. 2009.
15. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М. Химия. 1983.
16. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. М. Химия. 1979.
17. *Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П.* Оптический диффузиометр ОДА-2. М. 1996. Препринт ИФХ РАН 3d-96.
18. *Чалых А.Е.* Диаграммы фазовых состояний полимерных систем. М. 1995. Препринт ИФХ РАН.
19. *Авгонов А., Чалых А.Е., Герасимов В.К.* В сб. Структура и динамика молекулярных систем. Т.1. Йошкар-Ола. Изд-во МарГТУ. 1998, С.43.
20. *Чалых А.Е., Никулова У.В., Щербина А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2015. Т.57. №4. С.346.
21. *Siow K.S., Delmag G., Patterson D.* //Macromolecules.1972. V.5, №1. P.29.
22. *Saeki S., Kuwahara N., Konno S., Kaneko M.* //Macromolecules. 1973 V.6. №2. P.246.
23. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М. Янус-К. 1998.
24. *Герасимов В.К.* Дис... канд. хим. наук, М.: ИФХ РАН. 1996.
25. Справочник химика. Т.2. Под ред. Б.П. Никольского. Л. Химия. 1971.