

УДК 541.64

**ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ С НКТС<sup>1</sup>**

Никулова У.В., Чалых А.Е.

*ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН**119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4**ulianan@rambler.ru*

Получены и проанализированы диаграммы фазового состояния с НКТС на примере системы ПС – ПВМЭ. Оценена термодинамика смешения компонентов. Проведен сравнительный анализ экспериментальных и литературных данных по ИК-спектроскопии. Предложен механизм взаимодействий между компонентами, приводящих к появлению НКТС.

***ВВЕДЕНИЕ***

В настоящее время рассматривают два типа диаграмм фазового состояния в полимерных системах с аморфным расслоением [1-5]. Традиционно для растворов полимеров наблюдаются диаграммы с верхней критической температурой смешения (ВКТС), для которых характерно улучшение растворимости компонентов с ростом температуры. Такие фазовые равновесия хорошо описываются в рамках классической теории Флори-Хаггинса [1]. Наряду с такими системами в практике физико-химических исследований встречаются системы с нижней критической температурой смешения (НКТС), в которых наблюдается иная тенденция – ухудшение растворимости с ростом температуры. Заметим, что именно эти системы послужили основой для создания новых теорий растворов полимеров: Флори [1, 2], Санчеса и Лакомба [1, 2], расчеты МакМастера [3], Пригожина – Патерсона [4]. С термодинамической точки зрения принято считать, что системы с

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00197) и в рамках Госзадания (регистрационный номер АААА-А18-118030690046-0)

ВКТС связаны с разрушением межмолекулярных взаимодействий по мере повышения температуры, т.е. имеют энтальпийную природу [5]. Системы с НКТС связывали с формированием специфических взаимодействий между функциональными группами компонентов в области низких температур и их последующим разрушением с повышением температуры. В теории Пригожина – Патерсона [1, 4] температурная зависимость парного параметра взаимодействия определяется температурными зависимостями двух составляющих – энтальпийной и энтропийной:

$$\chi = \chi_H + \chi_S$$

Принято считать, что причиной появления диаграмм с НКТС являются «сильные дипольные взаимодействия и/или образование водородных связей» [6-8], которые должны характеризоваться отрицательными значениями параметра взаимодействия.

Попытка идентификации специфических взаимодействий была предпринята в нескольких работах. Однако выводы авторов противоречивы. Так, Больбит и Тарабан (исследования с помощью методом ЭПР, оптического поглощения и люминесценции [9]) со ссылкой на Garcia и его инфракрасную спектроскопию [10] считают, что подобные взаимодействия обусловлены образованием комплекса [O...Ph] между неподеленной электронной парой кислорода эфирной группы ПВМЭ и  $\pi$ -системой фенильного кольца ПС. При этом комплекс с переносом заряда, описываемый Больбит, доказано существует только для ряда систем с низкомолекулярными компонентами. Однако Jabbari и Perras [11, 12] эти эффекты не обнаружили. Помимо существования специфических взаимодействий существует и другое мнение объясняющее НКТС в полимерных системах. Так Кулезнев [13] в своем обзоре об ассоциации макромолекул вследствие комплементарности отрезков макромолекулярных цепей полимеров пишет: «Если два полимера смешиваются экзотермически, то это, как известно, вызывает уплотнение системы и неизбежно сопровождается образованием смешан-

ных ассоциатов, включающих молекулы обоих полимеров. Нагревание – это всегда увеличение энергии теплового движения, что способствует распаду смешанных ассоциатов. В силу большей комплементарности одинаковых молекул в результате образуются однородные ассоциаты, что при дальнейшем повышении температуры приводит к сегрегации полимеров и расслаиванию.»

В настоящей работе на примере системы полистирол – поливинилметилэфир (ПС – ПВМЭ) предпринята попытка комплексного анализа причин возникновения НКТС.

### *ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ*

В качестве объектов исследования использовали монодисперсный ПС различных молекулярных масс и ПВМЭ (таблица 1). Пленку чистого ПВМЭ получали из 50% водного раствора поливом на лавсановую подложку при комнатной температуре. После двух дней испарения растворителя при комнатной температуре, пленку отжигали при 55 °С в термошкафу, а затем в течении 4 часов в вакууме.

Таблица 1. Объекты исследования.

Полимер	Марка	$M_n$ , г/моль	$M_w/M_n$	$T_{ст}$ , °С
ПС-820	«Aldrich»	820	1,01	20
ПС-1200	«Water Ass»	1200	1,03	70
ПС-4100	«Aldrich»	4100	1,01	80
ПС-9000	«Water Ass»	9000	1,01	90
ПС-35000	«Water Ass»	35000	1,01	100
ПС-110000	«Water Ass»	110000	1,01	105
ПС-200000	«Water Ass»	200000	1,01	105
ПВМЭ	«BASF»	45000	1,73	-31

Растворимость полимеров исследовали методом лазерной микроинтерферометрии [14, 15]. Все измерения проводили на пленках ПС толщиной 100–150 мкм, которые получали методом прессования. Методика проведения измерений не отличалась от традиционной. Образцы пленок ПС

размером  $5 \div 10$  мм помещали между двумя оптически прозрачными стеклами толщиной 5 мм, на внутренние поверхности которых методом термовакуумного напыления предварительно был нанесен полупрозрачный слой металла (нихром) с высоким показателем отражения. С помощью металлических фиксаторов формировали небольшой клиновой угол. При температурах выше температуры стеклования образцы приводили в оптический контакт с внутренними поверхностями стекол. Полученную таким образом ячейку помещали в диффузионную кювету, заданная температура в которой поддерживалась с точностью  $\pm 1$  °С. Далее капилляр заполняли расплавом ПВМЭ. Момент соприкосновения фаз ПС и ПВМЭ считали началом диффузионного процесса.

В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны 632 нм. Интерференционную картину фиксировали с помощью цифровой видеокамеры с передачей изображения на компьютер. Измерения проводили в режиме ступенчатого подъема и понижения температуры от 20 до 230 °С.

Инфракрасная спектроскопия [16, 17] применялась для анализа природы специфических взаимодействий в системе ПС – ПВМЭ. Инфракрасные спектры на просвет в диапазоне волн от 300 до 7000  $\text{см}^{-1}$  для ПС, ПВМЭ и их смеси снимали на ИК-Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 2000. Погрешность измерения составляла  $\pm 1$   $\text{см}^{-1}$ . Пленки ПС и ПВМЭ, а также смесевая пленка (10 % ПВМЭ), полученные прессованием без применения растворителя. При этом пленку ПС получали прессованием из порошка при 150 °С, пленку ПВМЭ при 70 °С, смесевая пленка готовилась из расплава по специальной методике многократного перепрессовывания при 150 °С навесок исходных полимеров. Гомогенность смесевой пленки проверялась на оптическом микроскопе.

*РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**Фазовые диаграммы и термодинамика смешения*

В изотермических условиях вблизи межфазной границы устанавливаются и остаются неизменными в течение всего времени наблюдения концентрации насыщенных растворов  $\varphi'$  и  $\varphi''$ , соответствующие составам сосуществующих фаз, т.е. растворимости при данной температуре ПВМЭ в ПС и ПС в ПВМЭ соответственно. На основании экспериментальных данных в широком диапазоне температур были построены диаграммы фазового состояния (рис. 1). Отдельно стоит заметить, что при ММ ПС меньше 9000 наблюдается полная взаимная растворимость компонентов вплоть до температур деструкции (200-250 °С). При ММ ПС начиная от 9000 наблюдаются классические фазовые диаграммы с НКТС: растворимость компонентов уменьшается при снижении температуры; НКТС смещается в область более низких температур с ростом ММ ПС; состав в критической точке из области разбавленных растворов (для ПС-9000) смещается в среднюю область (для высокомолекулярных ПС).

Анализ термодинамического состояния системы – это, прежде всего, количественная оценка парных параметров взаимодействия. Для всех полученных диаграмм они были рассчитаны по уравнению Аллена в константном приближении по составам сосуществующих фаз:

$$\chi = \frac{\frac{\ln(\varphi_1''/\varphi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\varphi_2''/\varphi_2')}{r_2}}{2 \cdot (\varphi_2' - \varphi_2'')}$$

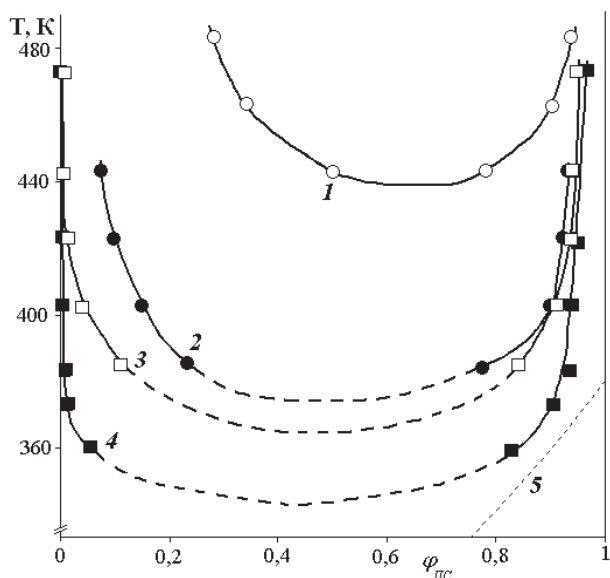


Рис. 1. Фазовые диаграммы ПВМЭ – ПС Молекулярные массы компонентов  $M_{ПС}$  9000 (1), 35000 (2), 110000 (3) и 200000 (4).

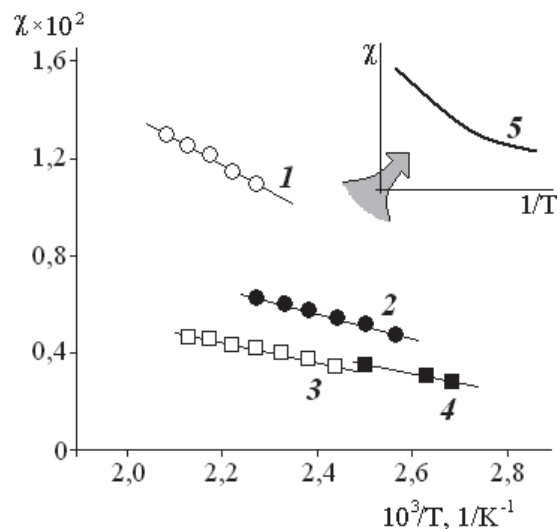


Рис. 2. Температурная зависимость парных параметров взаимодействия, рассчитанных по составам сосуществующих фаз для диаграмм, представленных на рис. 1.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости  $\chi$ . Видно, что значения  $\chi$  положительны и линейно уменьшаются с уменьшением температуры (ростом  $1/T$ ). Однако, характер обобщенной зависимости  $\chi-1/T$  скорее всего имеет тенденцию к виду «кривая с минимумом» (5 на рис. 2), что говорит о возможном наличии в данной системе еще и ВКТС, локализованной ниже НКТС [1, 18]. Анализ температурной зависимости  $\chi$  и экстраполяция в область более низких температур позволяет дополнить экспериментальные данные по диаграммам расчетными значениями составов вблизи критической точки.

### ***Специфические взаимодействия***

Детально ИК-спектроскопия этой системы была нами рассмотрена ранее [19]. На рис. 3 представлены спектры индивидуальных полимеров и их смеси, полученной без применения растворителя.

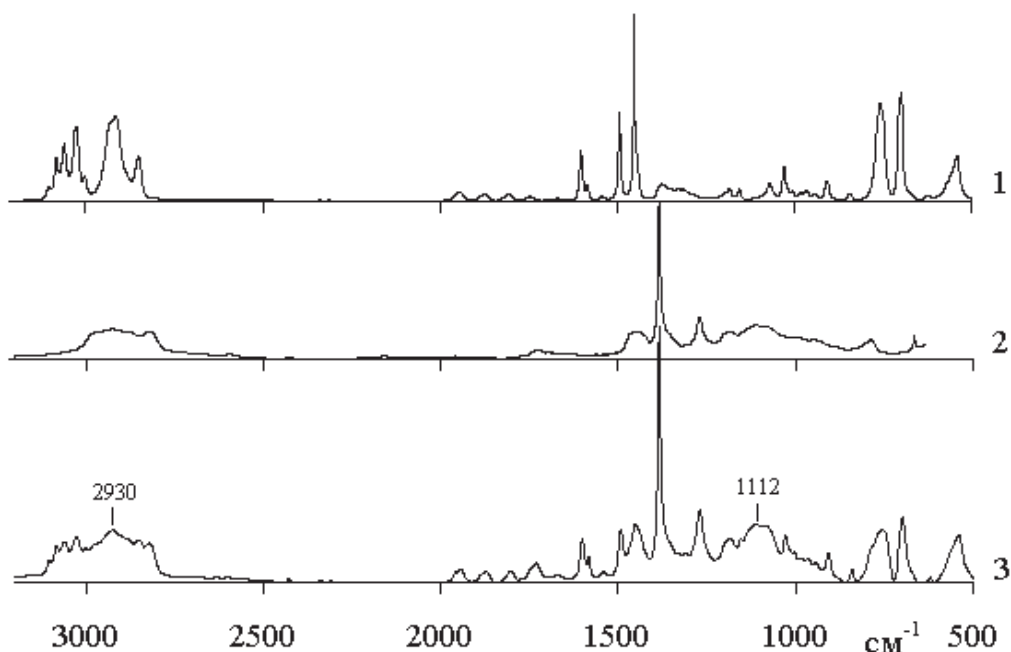


Рис. 3. ИК-спектры прессованных образцов, полученных без применения растворителя: 1 – ПС; 2 – ПВМЭ; 3 – 10% ПВМЭ в смеси с ПС.

Анализ спектра смеси показал, что не возникает новых полос и не происходит изменения относительных интенсивностей полос и т.п. по сравнению со спектрами исходных полимеров. Это говорит о том, что в смеси не возникает специфических взаимодействий между макромолекулами разнородных полимеров. Хорошо видно, что также нет никаких изменений в области, которая предполагала бы образование описанного выше комплекса [O...Ph] – область спектра порядка  $1110\text{ см}^{-1}$ . Заметим, что это та самая область спектра, которая согласно Garcia [10] указывала на наличие специфических взаимодействий.

При сравнении выделенной области спектра (рис. 4) нами было обнаружено полное согласие спектров Garcia между собой, хотя в его работах говорилось о различия в этой области для смесевых пленок полученных из толуола и хлороформа. Наш же спектр отличается от спектров Garcia лишь интенсивностью полос, но не их положением.

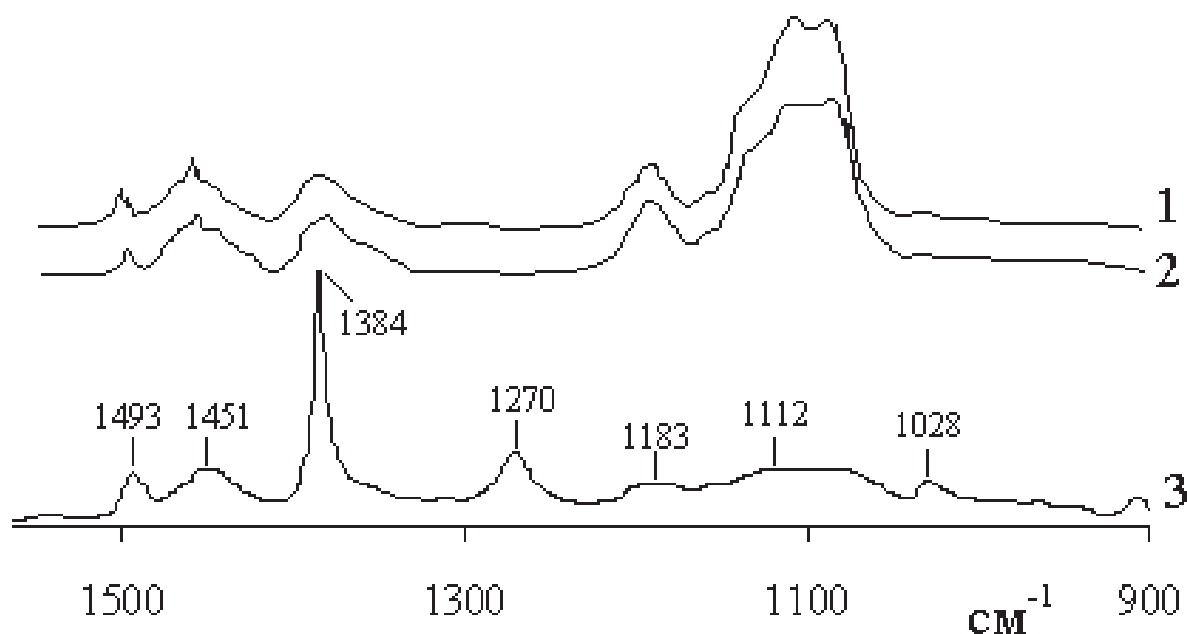


Рис. 4. ИК-спектры сравнения: 1 и 2 – спектры Garcia для смеси ПС – ПВМЭ, полученные из хлороформа и толуола соответственно; 3 – наш спектр смеси ПС – ПВМЭ, полученный из расплава.

Аналогично было проведено сравнение типичной для полимеров области спектра  $2700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ . Анализ этой области спектра и сравнение с данными Jabbari и Bhutto не выявили никаких существенных сдвигов характеристических полос и заметного видоизменения спектра. Данные для объективного сравнения спектров смеси ПС – ПВМЭ представлены в таблице обобщенных данных (табл. 2).

Таким образом, наш эксперимент показал обратный результат, что подтверждается ранними работами Jabbari и недавней работой Bhutto. Интересно отметить, что детальное изучение спектров смеси, полученной через растворитель и без него [19], позволяет сделать вывод о потенциальном влиянии растворителя на наличие взаимодействий на спектре.



Таблица 2. Сравнительные данные по полосам поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ) ИК-спектров смеси ПС – ПВМЭ.

Характер связи	ПС	ПВМЭ	Смеси			
			Наши данные	Литературные данные		
				Garcia [10]	Jabbari [11-12]	Bhutto [20]
С-Н внеплоскостные колебания кольца	757* с.		757	**	**	758
С-Н плоскостные колебания кольца	1029 ср.		1029	1024-1033	**	1028
СН <sub>3</sub> вращение	1182 сл.	1081-1098*	1081-1098	1084	**	1085
С-С крутильные колебания		1112 ср.	1112	1109	**	1107
С-О крутильные колебания		1132	1132	1132	**	1132
~ С-О валентные колебания в С-О-С или С=О, С-О валентные колебания в RC(=O)-ОН		1271* с.	1270	-	**	-
~ СН <sub>3</sub> деформационные колебания		1385* о.с.	1385	1383	**	-
С-Н деформационные колебания СН <sub>3</sub>	1452 о.с.	1437-1461 ср.	1452	1455	**	1452
С-Н плоскостные крутильные колебания кольца	1493* с.		1493	1496	**	1493
С-Н плоскостные крутильные колебания кольца	1583 сл.		1583	**	**	1583
С-Н плоскостные крутильные колебания кольца	1602* с.		1602	**	**	1601
С-Н колебания в СН <sub>3</sub> группе эфирного компонента		2820 ср.	2820	**	2820	2820
С-Н ассиметричные колебания в СН <sub>3</sub> группе эфирного компонента		2971 ср.		**	2975	2971
С-Н симметричные колебания основной цепи в группе с СН <sub>2</sub>	2850 ср.	2880 усл ср.	2850	**	2850, 2880	28502 883
С-Н ассиметричные колебания основной цепи в группе с СН <sub>2</sub>	2915, 2929 с.	2924 с.	2924	**	2930	2926
С-Н кручение ароматического кольца	3002 ср. 3025 с. 3060 с. 3083 ср. 3103 сл.		3002, 3025, 3060, 3083, 3103	**	3000, 3030, 3060, 3085, 3105	3001-3102

\*отмечены полосы, совпадающие с перфорационным спектром в [16].

\*\* нет данных

### *Влияние удельного объема на смешение полимеров*

Но если нет специфических взаимодействий между макромолекулами полимеров в смеси, то чем же можно объяснить наличие НКТС в системе? Для начала, следует остановиться на самом понятии «специфические взаимодействия». Если в этом понятии ограничиваться исключительно хими-

ческими связываниями полимеров, то наш эксперимент показал, что для этой системы их нет. Если же подразумевать под ними любые взаимодействия в системе двух полимеров (не только химически обусловленные связи, в том числе сильные водородные, но и различные надмолекулярные укладки), то бесспорно можно утверждать, что образование гомогенной системы двух полимеров всегда обусловлено специфическими взаимодействиями. В этом случае, касательно полимерной смеси ПС – ПВМЭ, можно предположить их взаиморастворимость за счет того, что до достижения определенной температуры (НКТС), система является однофазной за счет суммарного действия небольших водородных связей между разными частями макромолекул ПС и ПВМЭ, слабых взаимодействий между концевыми группами, а также за счет различного рода транс-гош-изомеризации полимерных цепей. Но подобные изменения настолько малы для системы ПС – ПВМЭ согласно нашим исследованиям, что нет оснований говорить о них как о полноценной причине ухудшения совместимости с увеличением температуры. Поэтому, ответ на вопрос о причинах НКТС, скорее всего, следует искать в конформационных особенностях полимеров и их смеси, что требует отдельного узконаправленного исследования.

Нами же в этой области была отмечена некоторая особенность системы ПС – ПВМЭ. Обращаясь к теории Пригожина – Патерсона и описанному в ней дополнительному члену, характеризующему «структурный» вклад, интересно было проследить соотношение в изменении свободного объема полимеров в смеси при увеличении температуры. Для этого на основании температурных зависимостей показателей преломления полимеров и значений мольной рефракции Лоренца-Лоренца были рассчитаны и построены температурные зависимости удельных объемов полимеров (рис. 5).

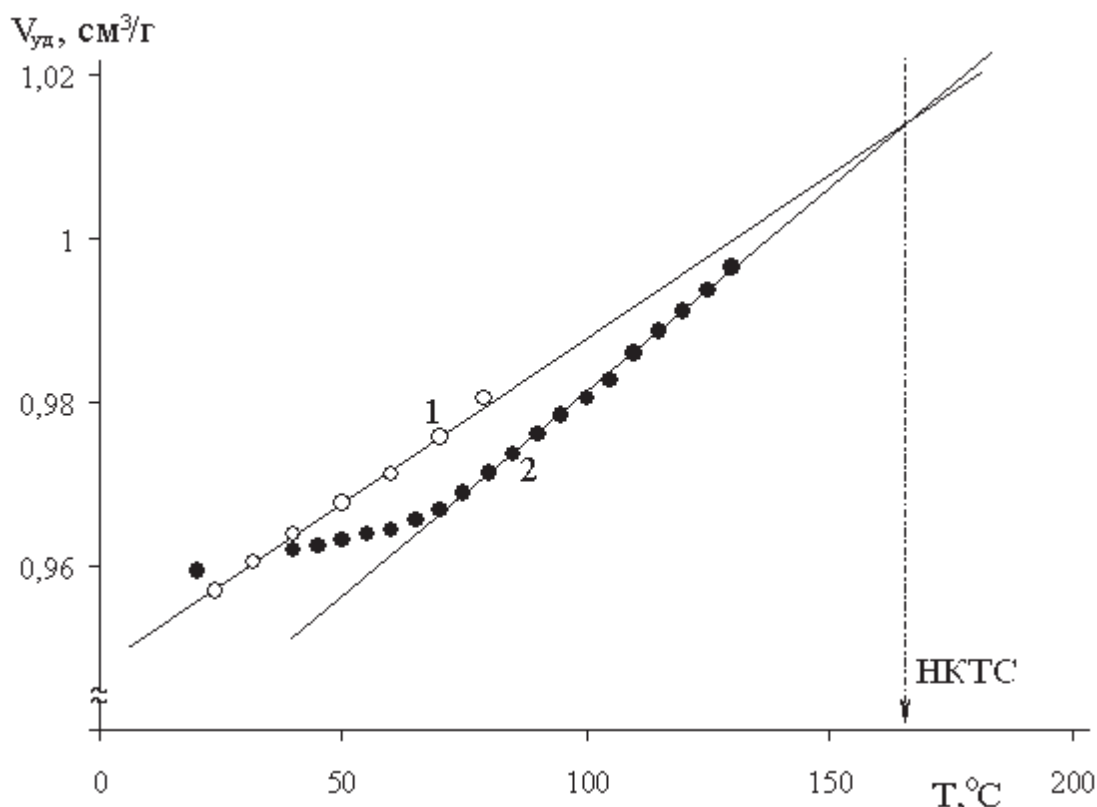


Рис. 5. Температурная зависимость удельных объемов: 1 – ПМЭ; 2 – ПС-9000.

Хорошо видно, что для данной конкретной системы соотношение удельных объемов в области НКТС изменяется, а значит, наблюдается значительное различие в коэффициентах термического расширения. С увеличением температуры различие в удельных объемах уменьшается и, именно, в области НКТС они практически совпадают между собой, а далее уже удельный объем ПС становится больше, чем у ПМЭ. Следует отметить, что у ПС наблюдается характерный излом на зависимости  $V_{уд}-T$  в области  $80-100^{\circ}\text{C}$ , связанный с его стеклованием (для ПМЭ подобный излом лежит в области более низких температур). Следовательно, изменение в соотношениях удельных объемов происходит дважды: не только в области НКТС, но и в области  $30-40^{\circ}\text{C}$ , что также совпадает с локализацией предполагаемой ВКТС [1, 18].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и проанализированы диаграммы фазового состояния системы ПС – ПМЭ. Оценена термодинамика смешения компонентов. Рассчитанные по составам сосуществующих фаз значения парного параметра

взаимодействия являются положительными величинами. ИК-спектроскопия показала, что в системе ПС – ПВМЭ не наблюдается каких-либо специфических взаимодействий между сегментами макромолекул, а следовательно, природа НКТС имеет иную природу. Высказано предположение, что причиной НКТС являться специфика в образовании упорядоченных областей из конформеров различной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пол Д., Ньюман С. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981.
2. Полимерные смеси. Том 1: Систематика. Под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 618с.
3. *McMaster L.P.* //Macromolecules, 1973, v.6, p.760.
4. Френкель С.Я, Ельяшевич Г.К., Панов Ю.Н. //Успехи химии и физики полимеров, М.: "Химия" 1970, с. 87.
5. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
6. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216с.
7. Аскадский А.А. //Успехи химии, 1999, Т.68 №4, С.349.
8. *Olabisi O.* //Macromolecules, 1975, V.8, P.316.
9. *Большит Н.М., Тарабан В.Б.* //ВМС, 1993, Т.35, С.1272.
10. *Garcia D.E.J.* //J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984, V.22, P.107.
11. *Jabbari E., Peppas N.A.* //Macromolecules, 1993, V.26, P.2175.
12. *Jabbari E., Peppas N.A.* //Polymer, 1995, V.36, P.575.
13. Кулезнев В.Н. //ВМС, 1993, Т.35, С.1391.
14. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М: Химия, 1979.

15. *Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П.* Оптический диффузиометр «ОДА-2». Методическое пособие. М.: ИФХ РАН, 1996.
16. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Под ред. И. Деханта ГДР, 1972. Пер. с нем., под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия, 1976.
17. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. – М.: ИЗМАТЛИТ, 2001.
18. *Cowie J.M.G., Saeki S.* //Polymer Bulletin, 1981, V.6, P.75.
19. *Никулова У.В.* Дис. ...канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2006.
20. *Bhutto A.A., Vesely D., Gabrys B.J.* //Polymer, 2003, V.44, P.6627.