

## ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

А. В. ГЕВОРКЯН, А. Ш. САФАРОВ, Л. Х. СИМОНЯН и Е. С. ЕГИЯН

Ереванский отдел центрального научно-исследовательского института  
 кожевенно-обувной промышленности,

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 8 VIII 1975

Результаты исследования растворов полимеров светорассеянием и динамическим двойным лучепреломлением с применением метода невидимок показали, что процесс микрорасплавления в растворах полимеров обуславливается образованием молекулярных ассоциатов. Явление «сегрегации» полимерных молекул резко возрастает в многокомпонентных системах, где возникают сильные межмолекулярные взаимодействия. При этом действие второго полимера в системе (хлорированный стереорегулярный каучук изопреновый (ХОКИ) — поливинилметилвый эфир (ПВМЭ) в растворах тетрахлорметана и бромбензола, хлорированный стереорегулярный каучук — поли-1,1,2-трихлорбутадиев-1,3 (ПТХБ) в растворах тетрахлорметана и хлороформа) в термодинамическом смысле аналогично плохому растворителю-осадителю.

Рис. 4, библи. ссылок 21.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные [1—9], микрорасплавление в системе полимер—растворитель начинается происходить в гомогенном растворе, где даже при очень больших разбавлениях (в особенности в предкритической области смешения) образуются молекулярные ассоциаты. При этом вероятность образования ассоциатов, поддерживаемых молекулярными взаимодействиями (дисперсного или дипольного характера), обуславливающих конформационные свойства растворенных макромолекул и всю структуру раствора, в различных по природе растворителях может быть неодинакова [10, 11].

В предыдущих работах [12, 13] нами было установлено, что межмолекулярные взаимодействия полимер-полимер в тройных системах приводят к некоторому изменению конформационного набора макромолекул в невозмущенном состоянии, предшествующему «сегрегации» полимерных молекул. Настоящая работа является продолжением серии исследований по фазовому разделению растворов многокомпонентных полимерных систем с привлечением чувствительных оптических методов («метод невидимок», светорассеяние, динамическое двойное лучепреломление).

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследованные образцы полимера были получены по [14—16]. Были выбраны образцы с одинаковыми молекулярными весами ( $\bar{M}_w = 1 \cdot 10^5$ ). Очистка и приготовление растворов для измерения были проведены согласно [16].

Исследование светорассеянием проводили на визуальной круговой нефелометрической установке при неполяризованном, монохроматическом свете  $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$ .

Для применения метода «невидимок» было исследовано светорассеяние растворов хлорированного стереорегулярного каучука (цис-1,4-полиизопрен  $\sim 96\%$ ) с поливинилметилловым эфиром в бромбензоле, являющемся изорефрактивным по отношению к ХСКИ ( $n_k = 1,56$ ) в зависимости от его молекулярного веса. Преимущество этого метода состоит в том, что несмотря на присутствие в растворе второго полимера можно применять теорию светорассеяния, разработанную для бинарных систем. Однако полученные результаты носят скорее оценочный характер, т. к. светорассеяние в таких системах будет обуславливаться флуктуациями концентраций растворенных макромолекул, в том числе и «невидимок».

Инкременты показателя преломления полимер-растворитель оказались соответственно равными  $\frac{dn}{dc} = 0,09$  для ПВМЭ и  $\frac{dn}{dc} = 0$  для ХСКИ. В силу последнего растворы ХСКИ в бромбензоле рассеивают свет практически так же, как и чистый растворитель. Так, для растворов с концентрацией  $0,3 \text{ г/100 мл}$  интенсивность избыточного рассеяния ХСКИ  $I'_{90^\circ} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  ( $\bar{M}_w = 1,06 \cdot 10^5$ ).

Измерения двойного лучепреломления растворов проводили с помощью установки, описанной в [17]. Компенсатором служила слюдяная пластинка  $\sigma = 0,031 \lambda_0$  ( $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$ ), снабженная полутеневым устройством. Толщина изучаемого слоя жидкости в использованном нами динамооптиметре составляла  $l = 10 \text{ см}$ , зазор между статором и ротором  $\Delta R = 0,10 \text{ см}$ . Термостатирование осуществлялось с помощью термостата У-8.

Разность фаз, возникающая в исследуемом слое жидкости, вычислялась из соотношения

$$\delta = \sin \delta_0 \sin 2(\chi_1 - \chi_0),$$

где  $\delta_0$  — разность фаз, создаваемая компенсатором,  $\chi_1 - \chi_0$  — полутеневые азимуты компенсатора при наличии и в отсутствие градиента скорости.

Относительную вязкость растворов определяли в вискозиметре (с висячим уровнем) со временем истечения для бензола  $\tau = 112 \text{ сек}$ .

Исследовались динамическое двойное лучепреломление и вязкость растворов полимерных систем ХСКИ+ПТХБ и ХСКИ+ПВМЭ в растворах тетрахлорметана и хлороформа (рис. 1, 2). При этом близкое значение оптических свойств растворенных макромолекул ХСКИ и ПТХБ

( $n_k^I = n_k^{II} = 1,56$ ) позволяет фиксировать в суммарном эффекте измеряемые величины  $\Delta n$  вклада, обусловленного межмолекулярными взаимодействиями и термодинамическими свойствами многокомпонентной полимерной системы. В растворах ХСКИ с ПМЭ это условие в некотором смысле также соблюдено, если учесть весьма незначительную величину  $\Delta n$ .

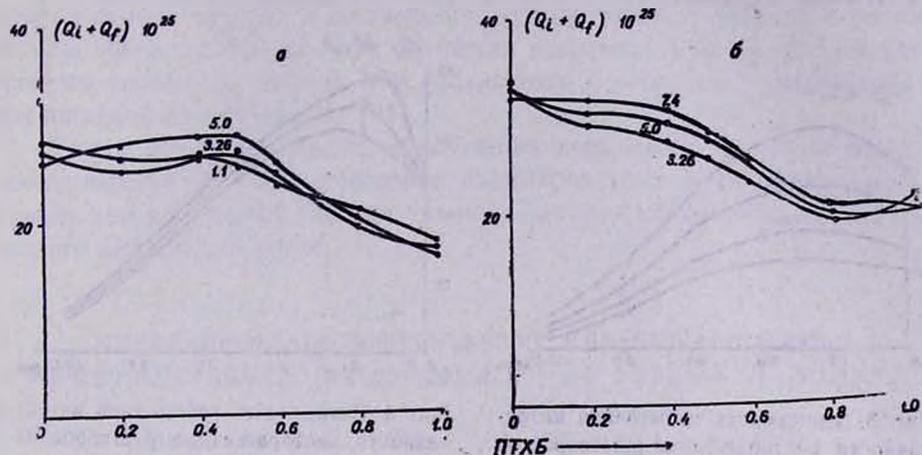


Рис. 1. Зависимость  $(Q_i + Q_f)$  от соотношения компонентов для системы ПТХБ + ХСКИ в растворах тетрахлорметана (а) и хлороформа (б) при различных концентрациях\*.

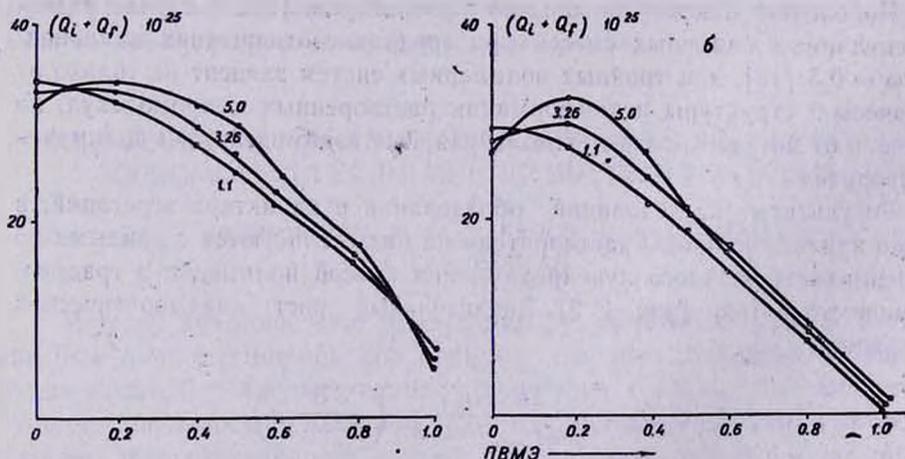


Рис. 2. Зависимость  $(Q_i + Q_f)$  от соотношения компонентов для системы ПМЭ + ХСКИ в растворах хлороформа (а) и тетрахлорметана (б) при различных концентрациях\*.

\* Цифры, указанные на кривых, обозначают концентрацию раствора.

Зависимость интенсивности светорассеяния (под углом  $90^\circ$ ) смесей растворов ПМЭ—ХСКИ в бромбензоле от соотношения компонентов приведена на рис. 3 и 4. Характер этой зависимости, а также сдвиг максимума на кривых в сторону преобладающего содержания полярного компонента системы ПМЭ свидетельствуют о повышенной ассоциации макромолекул этих полимеров в растворах смесей при концентрациях значительно меньших, чем концентрационный предел расслоения.

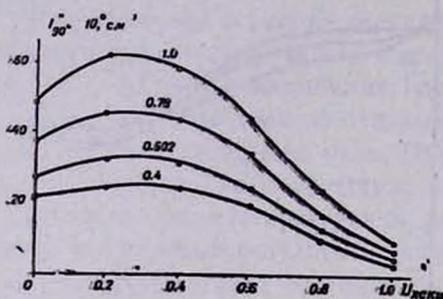


Рис. 3. Зависимость избыточной интенсивности светорассеяния растворов от соотношения полимерных компонентов системы ПМЭ—ХСКИ—бромбензол.

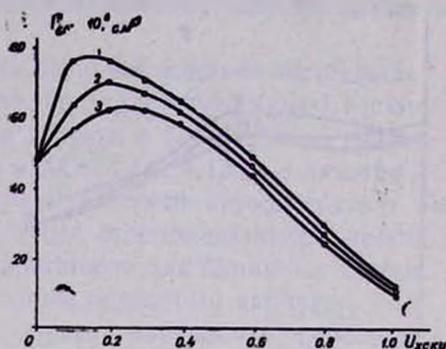


Рис. 4. Зависимость избыточной интенсивности светорассеяния растворов от соотношения полимерных компонентов системы ПМЭ—ХСКИ—бромбензол: 1 —  $\bar{M}_w$  ХСКИ =  $2,36 \cdot 10^5$ ; 2 —  $1,56 \cdot 10^5$ ; 3 —  $1,06 \cdot 10^5$ .

Положение максимума, обычно располагающегося в случае низкомолекулярных бинарных смесей при средних соотношениях компонентов  $\omega = 0,5$  [18], для тройных полимерных систем зависит не только от химической структуры и конформации растворенных макромолекул, но также и от интенсивности межмолекулярных взаимодействий полимер—растворитель.

Результаты исследований образования и характера агрегаций, а также влияния природы растворителя на них согласуются с данными по исследованию двойного лучепреломления смесей полимеров в градиенте скорости потока (рис. 1, 2). Значительный рост динамооптической постоянной

$$Q_i + Q_f = \frac{\Delta n 3 n_s K T}{g \eta_0 (r_{отн} - 1) 4\pi} \left( \frac{3}{n_s^2 + 2} \right)^2$$

вызван образованием в предкритической области смещения полимеров в растворах агрегатов, приводящих к повышению «эффекта формы» в двойном лучепреломлении вследствие их большой массы [19, 20].

Как видно из рис. 4, с увеличением молекулярного веса в ХСКИ в системе ПМЭ—ХСКИ—бромбензол максимум избыточной интенсивности проявляется при меньшем содержании его в полимерном растворе, т. е. термодинамическое ухудшение качества смешанного раство-

рителя, приводящее к гидродинамическому сжатию молекулярных клубков, наступает значительно быстрее с ростом длины цепи полимера в «полимерном растворителе». Этим и обуславливается повышенная ассоциация однотипных макромолекул, предшествующая расслаиванию системы на макроскопическом уровне.

Повышенная степень ассоциации макромолекул означает увеличение ближнего порядка в системе, приводящее в свою очередь к уменьшению энтропии. Именно при смещении несовместимых полимеров увеличение свободной энергии обуславливается в основном уменьшенном энтропийной составляющей [21].

Таким образом, процесс образования ассоциатов из однотипных макромолекул в смесях растворов полимеров идет несравненно интенсивнее, чем в бинарной системе полимер—растворитель любого отдельно взятого компонента смеси.

ԲԱԶՄԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ  
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՖԱԶԱՅԻՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Շ. ՍԱՖԱՐՈՎ, Լ. Կ. ՍԻՄՈՆԻԱՆ և Ե. Ս. ԵՂԻՑԻԱՆ

Պոլիմերների լուծույթների ուսումնասիրությունը լուսացրմամբ և դինամիկական երկրեկմամբ, կիրառելով նաև «անտեսանելիության մեթոդը», ցույց է տալիս, որ միկրոբաժանման պրոցեսը պայմանավորված է մոլեկուլյար ասոցիատների առաջացմամբ: Պոլիմերային մոլեկուլների ագրեգացիան խիստ կերպով աճում է բազմակոմպոնենտ սխտեմներում, որտեղ առաջանում են միջմոլեկուլյար ուժեղ փոխազդեցություններ:

PHASE SEGREGATION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF  
MICROMOLECULES IN MULTICOMPONENT SYSTEMS

A. V. GUEVORKIAN, A. Sh. SAFAROV, L. Kh. SIMONIAN  
and E. S. EGHIAN

Polymer solutions were investigated by methods of light-scattering and flow double refraction, and applying also the „invisibility“ method. It was shown that microsegregation in polymer solutions is conditioned by molecular associate formation. The segregation phenomenon strongly increases in multicomponent systems where intense intermolecular interactions arise.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, Изд. «Мир», М., 1967.
2. H. G. Elias, H. Lys, Makromolek. chem., 92, 1 (1966); H. G. Elias, H. Lys, Makromol. Chem. 157, 237 (1972); ibid, 157, 257 (1972); ibid, 157, 263 (1973); J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 137 (1973).

3. В. И. Кулезнев, В. И. Андреева, *Высокомолекулярное соединение*, 4, 1851, (1962).
4. В. И. Кулезнев, Л. Х. Крохина, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, *Колл. ж.*, 475 (1964).
5. R. Kuhn, H. Cantow, W. Buchard, *Angew. Makromolekul. chem.*, 2, 146 (1968); R. Kuhn, H. Cantow, *Makromol. chem.*, 122, 65 (1969); R. Kuhn, V. Bigdal, H. Cantow, *Angew. Makromol. chem.*, 18, 109 (1971).
6. O. Fuchs, *J. Makromol. Sci.*, A5, 469 (1971).
7. А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. В. Секачева, *Высокомолекулярное соединение*, А18, 9 (1974); А. А. Тагер, Л. В. Адамова, В. В. Серпинский, М. В. Цилипоткина, там же, А18, 203 (1974).
8. Н. Ф. Бакеев, И. С. Лакоба, *Высокомолекулярное соединение*, А14, 2443 (1972).
9. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Ф. Френкель, *Высокомолекулярное соединение*, А12, 1271 (1970); S. Frenkel, *Pure Appl. Chem.*, 38, 117 (1974).
10. R. Bewers, *Polymer*, 10, 791 (1969); *J. Appl. Polymer Sci.*, 14, 505 (1970).
11. K. Crandhi, M. Williams, *J. Appl. Polymer Sci.*, 16, 2721 (1972).
12. А. Н. Адамян, А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, *Уч. зап. ЕГУ*, вып. 2, 191 (1973).
13. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, А. Ш. Сафаров, М. Е. Овсепян, *Уч. зап. ЕГУ*, вып. 3, 77 (1974).
14. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, А. С. Маргарян, С. Г. Тадевосян, *Уч. зап. ЕГУ*, вып. 3, 53 (1971).
15. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, Н. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян, *Высокомолекулярное соединение*, Б14, 745 (1972).
16. А. В. Геворкян, Л. Х. Симонян, К. А. Торосян, А. Ш. Сафаров, *Высокомолекулярное соединение*, А16, 385 (1974).
17. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, *ЖЭТФ*, 23, 690 (1962).
18. Д. К. Беридзе, М. И. Шахпаронов, сб. «Критические явления и флуктуации в растворах», Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 21.
19. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, *Высокомолекулярное соединение*, 3, 276 (1961).
20. В. И. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*, Изд. «Наука», М., 1964.
21. P. Flory, V. Elchinger, R. Orwoll, *Makromol.*, 1, 287 (1968).