

JACEK PIĞŁOWSKI*), ALEKSANDRA GASPEROWICZ**)

Oddziaływania w mieszaninach poli(chlorku winylu) ze statystycznymi kopolimerami akrylowymi

INTERACTIONS IN MIXTURES OF PVC WITH METHYL METHACRYLATE/BUTYL ACRYLATE STATISTICAL COPOLYMERS

Summary — Molecular interactions were studied in mixtures of PVC with the title copolymers P(MMA-*stat*-BA) in relation to temperature. The polymers were compatible over the whole composition range examined. The mixtures showed the lower critical solution temperatures (LCST). The MMA-rich mixtures were thermodynamically the more stable and had the higher LCST-values. Thermally induced separation of phases was studied by optical microscopy. Individual segmental interaction parameters χ_{ij} were evaluated. Viscosimetric (μ -parameter) data proved less conclusive than microscopic data for establishing the miscibility range.

Mieszanie różnych polimerów i otrzymywanie dwuskładnikowych kompozycji w fazie stopionej stwarza możliwość uzyskania nowych materiałów o interesujących właściwościach, niekiedy niedostępnych innymi metodami. Właściwości mieszaniny są pochodną właściwości składników wyjściowych, składu mieszaniny, napięcia powierzchniowego na granicy faz oraz warunków przetwórstwa [1, 2]. Z termodynamicznego punktu widzenia, mieszaniny polimerów dzieli się na mieszalne i niemieszalne. Z powodu bardzo małej entropii mieszania wynikającej z wielkocząsteczkowego charakteru polimerów na ogół nie można uzyskać z nich homogenicznych, jednofazowych kompozycji. Tym niemniej znanych jest wiele par polimerów, które są termodynamicznie stabilne i tworzą mieszalne, jednofazowe układy. Przyczyn mieszalności upatruje się na ogół w specyficznych oddziaływaniach między polimerami, takich jak wiązania wodorowe, oddziaływania z przeniesieniem ładunku lub oddziaływania między grupami kwasowymi i zasadowymi. Jeśli oddziaływania międzycząsteczkowe między różnymi składnikami mieszaniny są silniejsze od analogicznych oddziaływań między cząsteczkami tego samego rodzaju, wówczas kompozycja jest mieszalna. Parametr oddziaływań charakteryzujący takie mieszaniny ma wartość ujemną ($\chi_{miesz} < 0$).

Składnikami mieszanin polimerowych są nie tylko homopolimery — szeroko wykorzystywane są również kopolimery. Okazuje się, że stosując kopolimery statystyczne jako składniki mieszanin łatwiej uzyskać całko-

witą mieszalność. Oddziaływania w mieszaninie homopolimeru zbudowanego z segmentów „1” z kopolimerem statystycznym zawierającym jednostki monomero- we „2” i „3” opisuje następująca zależność [3, 4]:

$$\chi_{miesz} = \chi_{12}\alpha + \chi_{13}(1 - \alpha) - \chi_{23}\alpha(1 - \alpha) \quad (1)$$

gdzie: χ_{miesz} — parametr oddziaływań charakteryzujący entalpię mieszania, χ_{ij} — parametr oddziaływań między segmentami „i” oraz „j”, α — udział molowy segmentów „i” w kopolimerze.

Z analizy równania (1) wynika, że χ_{miesz} może przybierać wartości ujemne jeśli bezwzględna wartość χ_{23} jest wystarczająco duża. Tłumaczy to dlaczego kopolimery statystyczne styren/akrylonitryl są mieszalne z wieloma innymi polimerami, jak np. z poli(chlorkiem winylu) (PVC) [5] lub poli(metakrylanem metylu) (PMMA) [6]. Polistyren i poliakrylonitryl są wzajemnie niemieszalne. W konsekwencji segmenty styrenu (S) i akrylonitrylu (AN) w kopolimerze wzajemnie się odpychają. Miara tych wewnętrznych oddziaływań jest duża wartość parametru $\chi_{S/AN}$ zapewniająca to, że w wielu wypadkach $\chi_{miesz} < 0$ i mieszaniny z tymi kopolimerami są rzeczywiście mieszalne.

Interesujący przykład kompozycji mieszalnych stanowią również mieszaniny poli(chlorku winylu) z homopolimerami metakrylowymi albo akrylowymi. Stwierdzono, że PVC jest mieszalny z PMMA i poli(akrylanem *n*-butylu) (PBA) [5, 7–9]. Mieszalność wynika tu z silnych oddziaływań między grupą karbonylową w PMMA lub PBA i wodorem α w PVC.

Mimo, że oddziaływania typu C=O...HC mogą potencjalnie występować we wszystkich homologach poli(metakrylanów lub poliakrylanów), to jednak nie wszystkie one są mieszalne z PVC. Aby mieszalność wystąpiła wymagane jest odpowiednie stężenie grup karbo-

*) Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

**) Instytut Elektrotechniki, Oddział we Wrocławiu, ul. Marii Curie-Skłodowskiej 55/61, 50-950 Wrocław

nylowych (mierzone stosunkiem molowym CH_2/CO w grupie estrowej), co powoduje, że w odróżnieniu od poli(akrylanu *n*-butylu), poli(metakrylanu metylu) i poli(akrylanu *n*-heksylu) nie są mieszalne z PVC. Również mieszaniny różnych polimetakrylanów i poliakrylanów są heterogeniczne, a więc niemieszalne.

W związku z tym interesujące jest zbadanie mieszalności PVC i kopolimerów statystycznych metakrylanu metylu/akrylanu *n*-butylu (MMA/BA). W tych mieszaninach występują bowiem jednocześnie specyficzne oddziaływania międzycząsteczkowe ($\chi_{ij} < 0$) i efekt odpychania wywołany wewnątrzcząsteczkowymi oddziaływaniami w kopolimerach ($\chi_{ij} > 0$). W tej sytuacji wszystkie trzy człony równania (1) są ujemne, co sprzyja mieszalności. Wartości segmentalnych parametrów oddziaływań między VC i MMA ($\chi_{VC/MMA}$) oraz VC i BA ($\chi_{VC/BA}$) są znane w odniesieniu do innych mieszanin [5, 10]. Natomiast brak jest danych o wartości parametru $\chi_{MMA/BA}$, a ponadto nie wiadomo, czy segmentalny parametr oddziaływań danego typu przybiera takie same wartości niezależnie od tego, w jakim kopolimerze (otoczeniu) zawarty jest określony segment. Wyjaśnienie tych zagadnień było celem naszych badań. Inny cel przedstawionej poniżej pracy stanowiło opracowanie metod syntezy i analizy statystycznych kopolimerów akrylowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W pracy stosowano suspensyjny PVC Polanvil S-64 produkowany w Zakładach Azotowych we Włocławku.

Kopolimery statystyczne MMA/BA syntetyzowano w naszym laboratorium dwiema metodami: w masie i metodą polimeryzacji emulsyjnej.

Polimeryzację w masie prowadzono w następujący sposób: do reaktora szklanego zaopatrzonego w termometr, mieszałkę, chłodnicę zwrotną i doprowadzenie azotu wprowadzano 100 g mieszaniny metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu zawierającej 0,03 g inicjatora (2,2'-azodiizobutyronitrylu). Zawartość reaktora, ciągle mieszając ją w atmosferze azotu, ogrzewano do temp. 65–70°C. Polimeryzację prowadzono do małych stopni przereagowania (<10%) w ciągu 3–5 h. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby chłodzono do temperatury pokojowej, a następnie wytrącano kopolimer za pomocą *n*-heksanu lub *n*-heptanu. Po wysuszeniu kopolimer rozpuszczano w benzenie, ponownie wytrącano i suszono do stałej masy w suszarce próżniowej.

Polimeryzacja metodą emulsyjną odbywała się w typowych dla tego procesu warunkach. Skład mieszaniny reakcyjnej był następujący:

- woda destylowana 315 g,
- nadsiarcezan amonu 0,3 g,
- merkaptan *n*-dodecyłu 0,1 g,

- Mersolan E-30 (emulgator jonowy) 4,5 g,
- metakrylan metylu + akrylan *n*-butylu 135 g.

Kopolimer wydzielano z emulsji wkraplając do niej 10-proc. wodny roztwór AlCl_3 i przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych. Następnie kopolimer suszono do stałej masy w temp. 50°C.

Zawartość akrylanu *n*-butylu w otrzymanych kopolimerach oznaczano metodą alkalicznego zmydlenia [11]. W tym celu odważano 0,5–0,8 g kopolimeru i rozpuszczano w 50 ml acetonu. Do roztworu acetonowego dodawano 10 ml 1 n metanolewego roztworu NaOH. Całość ogrzewano w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 h. Po ochłodzeniu zawartość kolby miareczkowano 0,3 n roztworem HCl w mieszaninie glikolu etylenowego i izopropanolu wobec czerwieni krezolowej. Zawartość akrylanu *n*-butylu (BA) w kopolimerze obliczano ze wzoru:

$$\text{BA (\% mas.)} = \frac{(a - b) nM}{10m} \quad (2)$$

gdzie: *a* — ilość zużytego HCl w ślepej próbie w ml, *b* — ilość HCl potrzebnego do zmiareczkowania próbki właściwej, *n* — miano roztworu HCl, *m* — naważka kopolimeru, *M* — ciężar cząsteczkowy akrylanu *n*-butylu (129).

Mieszaniny PVC i kopolimerów MMA/BA otrzymywano ze wspólnego rozpuszczalnika. W tym celu 5-proc. roztwory o zmiennej zawartości PVC i kopolimerów w tetrahydrofuranie (THF) lub dimetyloformamidzie (DMF) наносzono na płytki szklane i powoli suszono najpierw w temp. 40°C, następnie w temp. 80°C. Po wstępnym wysuszeniu wszystkie próbki do badań mikroskopowych wygrzewano pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40°C w ciągu 7 dób.

Badane w tej pracy kopolimery są w dalszym tekście oznaczone symbolem P(MMA-stat-BA)-X, gdzie X oznacza zawartość akrylanu *n*-butylu w kopolimerze w procentach masowych.

Metodyka badań

Pomiary granicznej liczby lepkościowej ($G_{LL} = [\eta]$) prowadzono w viskozymetrze Ubbelohodego, stosując roztwory w THF o stężeniu 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 i 1,2 g/dl. G_{LL} wyznaczano graficznie, ekstrapolując lepkość zredukowaną do stężenia zerowego.

Dolną krytyczną temperaturę rozpuszczania ($DKTR$) określano na podstawie obserwacji mikroskopowych mieszanin polimerów w podwyższonej temperaturze [1, 5]. Jednorodne folie zawierające określoną ilość PVC i P(MMA-stat-BA) termostatowano poniżej $DKTR$, a następnie szybko przemieszczano na ogrzewany stolik mikroskopu optycznego, gdzie następował programowany wzrost temperatury. Temperaturę, w której obserwowano pierwsze ślady zmętnienia, świadczące o spinodalnym podziale fazowym, przyjmowano za dolną granicę mieszalności.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Współczynnik reaktywności metakrylanu metylu ($r_{MMA} = 1,74$) jest znacznie większy od współczynnika reaktywności akrylanu *n*-butylu ($r_{BA} = 0,2$) [12]. Oznacza to, że stężenie poszczególnych jednostek monomerowych w syntetyzowanych kopolimerach akrylowych różni się od składu wyjściowego mieszaniny reakcyjnej. Różnice między stężeniem monomerów w mieszaninie reakcyjnej a zawartością poszczególnych jednostek monomerowych w kopolimerze można obliczyć ze znanego równania:

$$\frac{a}{b} = \frac{[A]}{[B]} \left[\frac{r_A[A] + [B]}{r_B[B] + [A]} \right] \quad (3)$$

gdzie: a, b — molowa zawartość odpowiednio monomeru A i B w kopolimerze; r — współczynnik reaktywności; $[A], [B]$ — wyjściowe stężenia monomerów.

Zgodnie z równaniem (3) potrzebny jest duży nadmiar akrylanu *n*-butylu w mieszaninie reakcyjnej, by uzyskać pożądaną jego zawartość w kopolimerze. Potwierdzają to wyniki przedstawione w tabeli 1. W zakresie małych stopni przereagowania w polimeryzacji

Tabela 1. CHARAKTERYSTYKA STATYSTYCZNYCH KOPOLIMERÓW MMA/BA SYNTETYZOWANYCH W MASIE DO MAŁYCH STOPNI PRZEREAGOWANIA

Symbol kopolimeru	Skład mieszaniny reakcyjnej % mas.		Zawartość BA w kopolimerze % mas.		$[\eta]$ dl/g
	MMA	BA	obliczona wg równania (3)	oznaczona	
P(MMA- <i>stat</i> -BA)-11	70	30	17,8	11,1	0,43
P(MMA- <i>stat</i> -BA)-25	50	50	29,3	24,7	0,46
P(MMA- <i>stat</i> -BA)-50	30	70	47,5	49,9	0,73
P(MMA- <i>stat</i> -BA)-85	7,8	92,2	74,8	84,5	1,69

w masie uzyskuje się dobrą zgodność między zawartością jednostek monomerowych akrylanu *n*-butylu w kopolimerze obliczoną na podstawie równania (3) i określoną analitycznie. Polimeryzację emulsyjną prowadziliśmy do całkowitego przereagowania, dlatego też zawartość jednostek monomerowych akrylanu *n*-butylu w produkcie reakcji odpowiadała stężeniu BA w wyj-

Tabela 2. CHARAKTERYSTYKA KOPOLIMERÓW EMULSYJNYCH MMA/BA

Symbol kopolimeru	Skład mieszaniny reakcyjnej, % mas.		Oznaczona zawartość BA w kopolimerze % mas.
	MMA	BA	
P(MMA- <i>stat</i> -BA)-36	60	40	35,8
P(MMA- <i>stat</i> -BA)-66	30	70	66,0
P(MMA- <i>stat</i> -BA)-81	10	90	81,4

ściowej mieszaninie monomerów. Polimery emulsyjne zawierają więc obok statystycznego kopolimeru MMA/BA pewną ilość homopolimeru BA — poli(akrylanu *n*-butylu) (tabela 2).

W ocenie oddziaływań międzycząsteczkowych wykorzystuje się często pomiary lepkości roztworów zawierających różne makrocząsteczki. Kryteria mieszalności opierają się na klasycznym równaniu Hugginsa przedstawiającym zależność lepkości właściwej (η_{rel}) roztworu dwuskładnikowego polimer—rozpuszczalnik od stężenia (c) polimeru [13]:

$$\eta_{rel} = [\eta]c + b[\eta]^2 \quad (4)$$

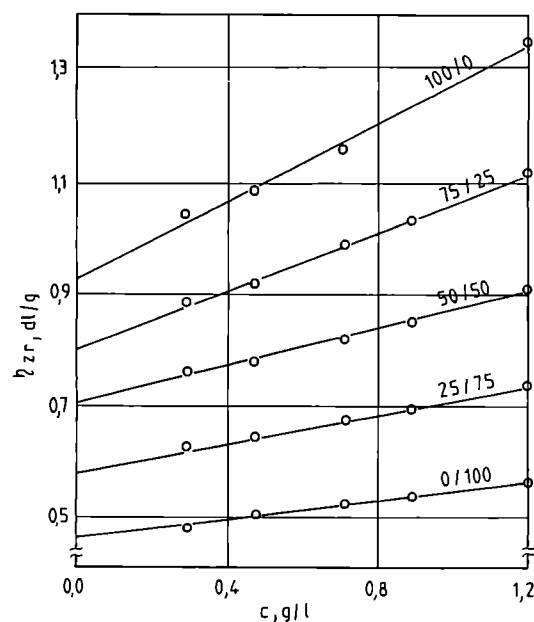
Zakłada się, że stała b , która jest miarą oddziaływań między segmentami, ma następującą postać w odniesieniu do trójskładnikowego układu rozpuszczalnik-1, polimer-2 i polimer-3 [14]:

$$b = w_2^2 b_{22} + w_3^2 b_{33} + 2w_2 w_3 b_{23} \quad (5)$$

gdzie: w — ułamek masowy.

Znając wartości b_{22} i b_{33} z pomiarów lepkości roztworów dwuskładnikowych oraz wartość b z pomiarów lepkości rozcieńczonych roztworów trójskładnikowych można łatwo obliczyć b_{23} . Dwa polimery są mieszalne jeśli $b_{23} > (b_{22} + b_{33})/2$, co świadczy o silnych oddziaływaniach między polimerem 2 i polimerem 3.

W ocenie mieszalności układów PVC/P(MMA-*stat*-BA) posłużyliśmy się bardziej efektywnym parametrem oceny (μ), zaproponowanym przez Chee [15] i również opartym na przedstawionych wyżej założeniach:



Rys. 1. Zależność lepkości zredukowanej (η_{zr}) od stężenia (c) mieszanin PVC/P(MMA-*stat*-BA)-25; liczby na prostych określają stosunek PVC/kopolimer w mieszaninie
Fig. 1. Reduced viscosity (η_{zr}) in relation to concentration (c) of PVC/P(MMA-*stat*-BA)-25 compositions; PVC/copolymer ratios are indicated on the straight lines

$$\mu = \frac{\left[\frac{b - b_{22}}{[\eta] - [\eta]_2} - \frac{b_{33} - b_{22}}{[\eta]_3 - [\eta]_2} \right]}{2([\eta]_3 - [\eta])} \quad (6)$$

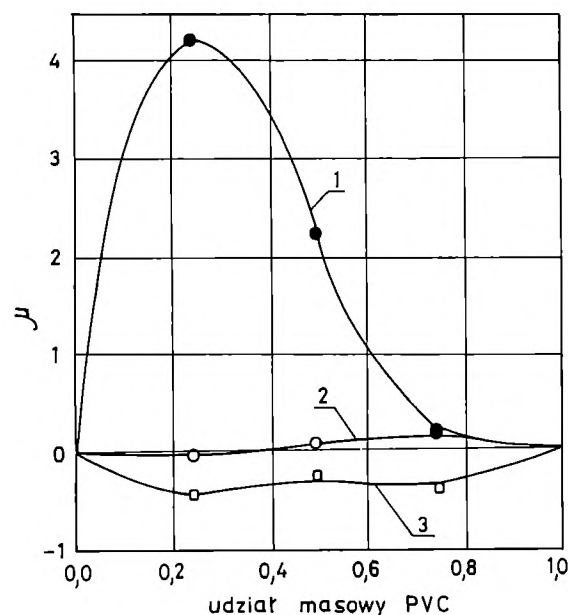
Rys. 1 przedstawia zależność lepkości zredukowanej od stężenia roztworów PVC, kopolimeru P(MMA-*stat*-BA)-25 i ich mieszanin w THF. Zależność ta jest prostopadłościowa w przypadku roztworów zarówno dwuskładnikowych, jak i trójskładnikowych. Obliczone wartości granicznej liczby lepkościowej oraz stałej b z równania (4) zawiera tabela 3. Polimery są mieszalne jeśli

Tabela 3. WYNIKI WISKOZYMETRYCZNYCH POMIARÓW ROZTWORÓW MIESZANIN PVC/P(MMA-*stat*-BA)-X

Skład mieszaniny w % mas.	$[\eta]$, dl/g	b , (dl/g) ²
PVC/P(MMA- <i>stat</i> -BA)-25		
0/100	0,46	0,08
25/75	0,58	0,11
50/50	0,70	0,17
75/25	0,79	0,27
100/0	0,93	0,28
PVC/P(MMA- <i>stat</i> -BA)-50		
0/100	0,73	1,69
25/75	0,76	1,44
50/50	0,79	1,22
75/25	0,91	1,00
PVC/P(MMA- <i>stat</i> -BA)-81		
0/100	1,69	1,79
25/75	1,44	1,29
50/50	1,22	0,87
75/25	1,00	0,52

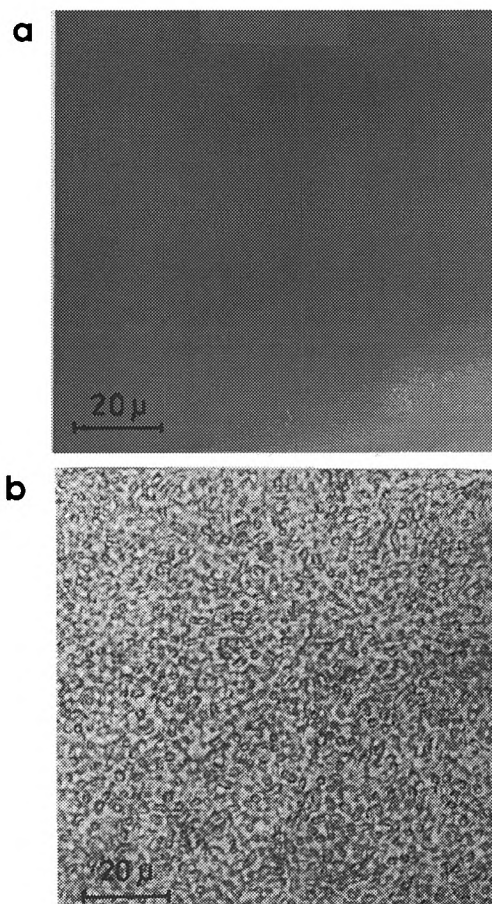
parametr μ przybiera w przypadku danej pary wartości dodatnie. Jak widać z rys. 2, w świetle tego kryterium za mieszalne z PVC można uznać jedynie kopolimery zawierające 25 i 50% mas. akrylanu *n*-butylu. Mieszanina PVC/P(MMA-*stat*-BA)-81 nie spełnia kryterium mieszalności.

Badania mikroskopowe wskazują jednak, że wszystkie kopolimery P(MMA-*stat*-BA) niezależnie od zawartości w nich akrylanu *n*-butylu są mieszalne z PVC. W temperaturze pokojowej a także w pewnym zakresie temperatury powyżej temperatury zeszklenia, w warunkach równowagi termodynamicznej, badane mieszaniny są jednofazowe. Dopiero po przekroczeniu pewnej krytycznej temperatury dochodzi do podziału fazowego z wytworzeniem struktury dwufazowej. Strukturę fazową mieszaniny PVC/P(MMA-*stat*-BA)-81 w temperaturze pokojowej i w temp. 180°C pokazuje rys. 3. Wartości temperatury, w których rozpoczyna się podział fazowy różniących się składem mieszanin PVC z różnymi kopolimerami akrylowymi przedstawiają rys. 4 i rys. 5. Stabilność termodynamiczna badanych mieszanin jest tym większa (czyli wyższa jest wartość $DKTR$), im większy jest udział sekwencji MMA w kopolimerze. Potwierdza to wcześniejsze badania, które świadczą o większej mieszalności PVC z metakrylanami aniżeli z akrylanami [5, 8].



Rys. 2. Zależność parametru μ od składu kompozycji PVC/(MMA-*stat*-BA)-X (krzywa 1 — X = 50, krzywa 2 — X = 25, krzywa 3 — X = 81)

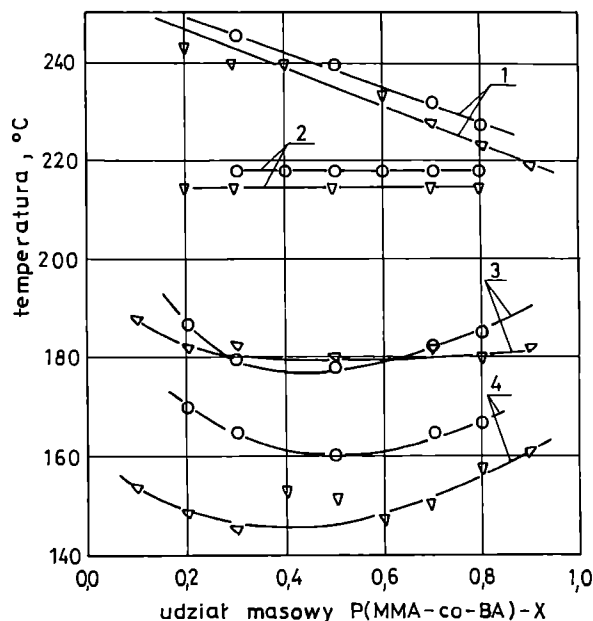
Fig. 2. The μ -parameter in relation to PVC/P(MMA-*stat*-BA)-X concentration (1 — X = 50, 2 — X = 25, 3 — X = 81)



Rys. 3. Struktura fazowa mieszaniny PVC/(MMA-*stat*-BA)-81 przed (a) i po (b) podziale fazowym

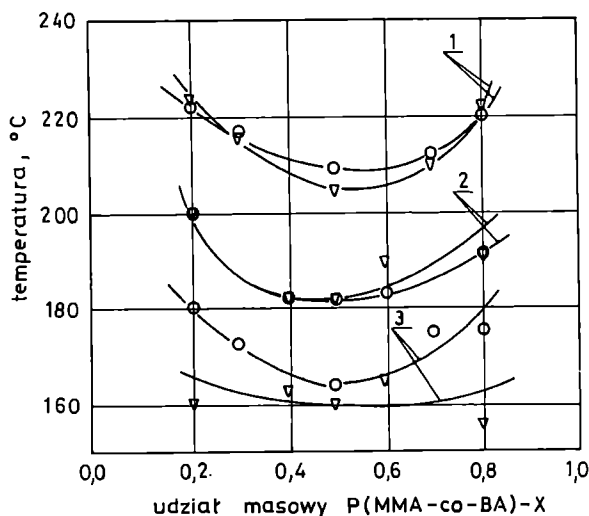
Fig. 3. The PVC/P(MMA-*stat*-BA)-81 phase structure (a) before and (b) after phase separation

Wykresy fazowe dwuskładnikowych mieszanin poli-
merowych mogą być wykorzystane do oszacowania
wartości parametru oddziaływań χ_{miesz} . Parametr opi-



Rys. 4. Wykres fazowy dotyczący mieszanin PVC i kopolime-
rów P(MMA-stat-BA)-X syntetyzowanych w masie i różni-
cych się zawartością akrylanu n-butylu (krzywa 1 — $X = 11$,
krzywa 2 — $X = 25$, krzywa 3 — $X = 50$, krzywa 4 — $X = 85$); Δ — THF, $\circ$ — DMF

Fig. 4. Cloud point curves for PVC/bulk-polymerized
P(MMA-stat-BA)-X compositions in relation to n-butyl acry-
late content (1 — $X = 11$, 2 — $X = 25$, 3 — $X = 50$, 4 — $X = 85$); Δ — THF, $\circ$ — DMF



Rys. 5. Wykres fazowy dotyczący mieszanin PVC i emulsyj-
nych kopolimerów P(MMA-stat-BA)-X różniących się zawar-
tością akrylanu n-butylu (krzywa 1 — $X = 36$, krzywa 2 — $X = 66$,
krzywa 3 — $X = 81$); Δ — THF, $\circ$ — DMF

Fig. 5. Cloud point curves for PVC/emulsion P(MMA-stat-
BA)-X compositions in relation to n-butyl acrylate content (1
— $X = 36$, 2 — $X = 66$, 3 — $X = 81$); Δ — THF, $\circ$ — DMF

sujący energię oddziaływań w mieszaniu wiąże się z
parametrem entalpii swobodnej mieszania X w nastę-
pujący sposób [10]:

$$X = \frac{\bar{V}_{PVC}^{1/3}}{\bar{V}_{PVC}^{1/3} - 1} 2\chi_{miesz} + \frac{\bar{V}_{PVC}^{1/3}}{2\left(\frac{4}{3} - \bar{V}_{PVC}^{1/3}\right)} \eta^2 \quad (7)$$

gdzie: $\bar{V}_{PVC}$ — objętość zredukowana PVC, η^2 — parametr
związany z objętością swobodną.

W warunkach równowagi termodynamicznej poten-
cjał termodynamiczny PVC w fazie (') jest równy jego
potencjałowi termodynamicznemu w fazie (''). Gdy za-
łoży się, że ciężary cząsteczkowe badanych polimerów
są w przybliżeniu jednakowe, wynika stąd, że:

$$X = \frac{1}{r(\Phi_B''^2 - \Phi_B'^2)} \ln \frac{\Phi_A'}{\Phi_A''} \quad (8)$$

gdzie: Φ_A — ułamek objętościowy PVC, Φ_B — ułamek objętoś-
ciowy P(MMA-stat-BA) [odpowiednio w fazie (') i w fazie ('')],
 r — liczba segmentów w polimerze.

Zgodnie z równaniem (7) parametr X ma ogólną po-
stać $X = A\chi_{miesz} + B\eta^2$ i poprzez objętość zredukowaną
jest funkcją temperatury. Znając wartość parametru X
obliczoną z równania (8) w odniesieniu do dwóch róż-
nych wartości temperatury T_1 i T_2 powyżej DKTR i
wartości A i B w temperaturze T_1 i T_2 oraz zakładając
 $r = 1000$ można określić w następujący sposób parametr
 χ_{miesz} charakteryzujący energię oddziaływań [10]:

$$\chi_{miesz} = \frac{X_2 - (B_2/B_1) X_1}{A_2 - (B_2/B_1) A_1} \quad (9)$$

Wartości parametrów oddziaływań dotyczących róż-
nych mieszanin PVC/P(MMA-stat-BA) zawiera tabela 4.
Znając skład chemiczny kopolimerów i wartość χ_{miesz}

Tabela 4. PARAMETRY ODDZIAŁYWAŃ W MIESZANINACH
PVC I KOPOLIMERÓW P(MMA-stat-BA)-X

Mieszanina	Parametr oddziaływań, χ_{miesz}
PVC/P(MMA-stat-BA)-81	-0,000509
PVC/P(MMA-stat-BA)-66	-0,000306
PVC/P(MMA-stat-BA)-36	-0,000326

odnosząc się do danej pary polimerów uzyskujemy
zgodnie ze wzorem (1) układ trzech równań zawierający
trzy niewiadome, które określają segmentalne paramet-
try oddziaływań:

$$\begin{aligned} -0,000509 &= 0,773\chi_{VC/BA} + 0,227\chi_{VC/MMA} - 0,773\cdot 0,227\chi_{MMA/BA} \\ -0,000306 &= 0,601\chi_{VC/BA} + 0,399\chi_{VC/MMA} - 0,601\cdot 0,399\chi_{MMA/BA} \\ -0,000326 &= 0,304\chi_{VC/BA} + 0,696\chi_{VC/MMA} - 0,304\cdot 0,696\chi_{MMA/BA} \end{aligned}$$

Rozwiązanie powyższego układu równań daje nastę-
pujące wartości segmentalnych parametrów oddziały-
wań: $\chi_{VC/BA} = -7,06 \cdot 10^{-4}$, $\chi_{VC/MMA} = -8,30 \cdot 10^{-4}$ i $\chi_{MMA/BA} = 8,61 \cdot 10^{-4}$. Zgodnie z oczekiwaniami, dwa pierwsze pa-
rametry oddziaływań są ujemne, bowiem zarówno po-

li(akrylan *n*-butylu), jak i poli(metakrylan metylu) są mieszalne z poli(chlorkiem winylu). Poli(metakrylan metylu) i poli(akrylan *n*-butylu) są wzajemnie niemieszalne, odpowiedni parametr jest więc dodatni.

Interesujące jest porównanie wartości χ dotyczących badanego tu układu z wynikami odnoszącymi się do innych mieszanin. W przypadku kompozycji PVC i PMMA wyznaczono $\chi_{VC/MMA} = -2,1 \cdot 10^{-3}$ [16], a w mieszaninach poli(chlorku winylu) i statystycznych kopolimerów akrylan *n*-butylu/akrylonitryl $\chi_{VC/BA}$ ma wartość $-2,6 \cdot 10^{-3}$ [10]. Jak więc widać, segmentalne parametry oddziaływań dotyczące różnych układów zawierających te same segmenty są zbliżone, jednakże nie jednakowe. Oznacza to, że na oddziaływania między segmentami w kopolimerach istotny wpływ wywiera bezpośrednie otoczenie jednostki monomeru. Potwierdzają to najnowsze prace, jednoznacznie wykazujące wpływ mikrostruktury polimeru, np. rozkładu sekwencji monomerowych wzdłuż łańcucha, na mieszalność [17–20].

Wstawiając obliczone wartości segmentalnych parametrów oddziaływań do wyrażenia charakteryzującego energetyczne oddziaływania w mieszaninie [równanie (1)], łatwo obliczyć, że wartość bezwzględna χ_{miesz} osiąga maksimum, gdy $\alpha = 0,57$, czyli w przypadku składu kopolimeru zbliżonego do P(MMA-*stat*-BA)-50. Wynik ten znajduje potwierdzenie w badaniach wiskozymetrycznych, w których największe wartości μ uzyskaliśmy w przypadku mieszaniny PVC/P(MAA-*stat*-BA)-50 (rys. 2, krzywa 1).

PODSUMOWANIE

Kopolimery metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu tworzą z poli(chlorkiem winylu) homogeniczne, jednofazowe mieszaniny. Mieszaniny z udziałem kopolimerów MMA/BA o większej zawartości MMA są termodynamicznie bardziej stabilne, tj. mają wyższe wartości $DKTR$. Segmentalne parametry oddziaływań w omawianych mieszaninach mają mniejsze wartości niż ich odpowiedniki w innych układach. W celu dokładnego przewidywania właściwości faz mieszanin kopolimerów akrylowych należałoby uwzględnić wpływy sąsiedztwa merów i objętości swobodnej na ich mieszalność z poli(chlorkiem winylu). Przedstawiona w pracy uproszczona metoda wyznaczania parametrów oddziaływania daje jednak na tyle poprawne wartości, by można było scharakteryzować stan fazowy mieszanin, zwłaszcza w obszarze niższej temperatury. Pomiary wiskozymetry-

czne wyznaczają zakres mieszalności w sposób mniej precyzyjny niż obserwacje mikroskopowe, co wiąże się najprawdopodobniej z wpływem rozpuszczalnika i z faktem, że metoda ta w istocie dotyczy układów trójskładnikowych PVC—kopolimer MMA/BA—rozpuszczalnik. Rodzaj rozpuszczalnika użytego do przygotowania mieszanin wywiera jednak w przypadku badanych polimerów niewielki wpływ na początkową temperaturę podziału fazowego.

LITERATURA

1. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.: „Polymer — Polymer Miscibility”, Academic Press, Nowy Jork 1979.
2. Jungnickel B. J.: „Polymer Blends, Struktur-Eigenschaften-Verarbeitung”, Carl Hanser Verlag, Monachium-Wiedeń 1990.
3. ten Brinke G., Karasz F. E., Mac Knight W. J.: *Macromolecules* 1983, **16**, 1827.
4. Paul D. R., Barlow J. W.: *Polymer* 1984, **25**, 487.
5. Pigłowski J.: „Untersuchungen zum Phasenverhalten und zu mechanischen Eigenschaften von Polymermischungen”, TU Dresden 1987.
6. Kressler J., Kammer H. W., Klosterman K.: *Polym. Bull.* 1986, **15**, 1986.
7. Walsh D. J.: *Polymer* 1984, **25**, 499.
8. Tremblay C., Prud'Homme R. E.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1984, **22**, 1857.
9. Vorenkamp E. J., Challa G.: *Polymer* 1988, **29**, 86.
10. Pigłowski J., Kammer H. W.: *Polym. Acta* 1990, **41**, 431.
11. Gasperowicz A., Kolendowicz M., Skowroński A.: *Polymer* 1982, **23**, 839.
12. Berington J. C., Harris D. A.: *J. Polym. Sci., Part B* 1967, **5**, 799.
13. Huggins M. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 1942, **64**, 2716.
14. Rudin A., Hoegy H. L. W., Johnson H. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, **16**, 1281.
15. Chee K. K.: *Eur. Polym. J.* 1990, **26**, 423.
16. Pigłowski J.: *Eur. Polym. J.* 1988, **24**, 905.
17. Ueda H., Karasz F. E.: *Polymer J.* 1994, **26**, 771.
18. Ueda H., Karasz F. E.: *Polymer J.* 1992, **24**, 1363.
19. Cowie J. M. G., Harris J. H.: *Polymer* 1992, **33**, 4592.
20. Pigłowski J., Trelińska-Właźlak M.: „Wpływ mikrostruktury polimerów na ich mieszalność”, XII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Kudowa Zdrój 1995, str. 163.