

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 12

УДК 536.6:541.64

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова,  
Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов*

Рассчитаны свободные энергии  $\Delta g_x$ , энタルпии  $\Delta h_x$  и энтропии  $T\Delta s_x$  смешения для восьми систем полимер — полимер. Показано, что изученные полимерные композиции по форме кривой концентрационной зависимости  $\Delta g_x$  можно разделить на три группы: устойчивые, метастабильные и неустойчивые. Для устойчивой системы нитрат целлюлозы — поливинилацетат обнаружено уменьшение энтропии при смешении, что можно объяснить упорядочением элементов системы. Для метастабильных систем термодинамические функции смешения  $\Delta h_x$  и  $T\Delta s_x$  в одной области составов положительны, в другой — отрицательны. Неустойчивая система полиметилметакрилат — полибутилметакрилат смешивается эндотермически во всей области составов, и в этом случае имеет место положительное изменение свободной энергии и увеличение энтропии смешения.

В настоящее время строго количественный подход к растворам даже низкомолекулярных веществ ограничивается только областью больших разбавлений. Поэтому объективную картину особенностей поведения растворов может дать, как справедливо отмечается [1], только чисто термодинамическая характеристика в виде зависимости основных термодинамических функций (энталпии, свободной энергии, энтропии) от концентрации и температуры независимо от более или менее правдоподобных гипотез, допущений и моделей. Сказанное применимо не только к растворам электролитов, но и полностью справедливо для растворов полимеров и систем полимер — полимер.

В последнем случае, однако, все оказывается значительно сложнее, так как многие обычно определяемые величины измерить не удается. Например, нельзя измерить давление пара полимера или непосредственно определить теплоту смешения полимеров, однако последнюю можно рассчитать по закону Гесса [2, 3].

Недавно нами был предложен аналогичный метод расчета свободной энергии смешения полимеров [4]. Знак и значение этого параметра, как известно, определяют направленность процесса и термодинамическое сродство компонентов, а знак второй производной свободной энергии по составу  $\partial^2 g / \partial x_2^2$  — меру термодинамической устойчивости бинарной системы [5].

Предложенный метод основан на том, что свободная энергия Гиббса  $G$  является такой же функцией состояния, как и энталпия  $H$ , и поэтому не зависит от пути процесса. Следовательно, мы имеем право записать ряд уравнений, подобных термохимическим, и рассчитать интересующую нас величину.

$$\left. \begin{array}{l} m_1 \text{ полимера I} + m_2 \text{ полимера II} = \text{раствор III} - \Delta G_x \\ \text{раствор III} + \text{растворитель} = \text{раствор IV} - \Delta G_{III} \end{array} \right\} \quad (1)$$

Раствор IV может быть получен другим путем.

$$\left. \begin{array}{l} m_1 \text{ полимера I + растворитель} = \text{раствор I} - \Delta G_I \\ m_2 \text{ полимера II + растворитель} = \text{раствор II} - \Delta G_{II} \\ \text{раствор I + раствор II} = \text{раствор IV} - \Delta G_{IV} \end{array} \right\} \quad (2)$$

Отсюда следует,

$$-\Delta G_x - \Delta G_{III} = -\Delta G_I - \Delta G_{II} - \Delta G_{IV} \quad (3)$$

Для очень разбавленных растворов  $\Delta G_{IV} \rightarrow 0$ , поэтому свободная энергия смешения двух полимеров

$$-\Delta G_x = \Delta G_{III} - (\Delta G_I + \Delta G_{II}), \quad (4)$$

где  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  – свободные энергии смешения I и II полимеров и их смеси с общим растворителем соответственно в расчете на 1 г полимера или на 1 г смеси. Если в «сухой» полимерной композиции весовые доли каждого компонента обозначить через  $w_1$  и  $w_2$ , то средняя удельная свободная энергия 1 г такой смеси может быть выражена уравнением:

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (w_1 \Delta G_I + w_2 \Delta G_{II}) \quad (5)$$

Все вышесказанное по существу равносильно определению свободной энергии растворения для механической смеси двух полимеров определенного состава и их совмещенной композиции, а разность между ними и есть свободная энергия смешения двух полимеров.

Предложенный метод был апробирован для многих систем полимер – полимер, рассчитанные значения сопоставлены с энталпиями смешения этих же полимерных композиций, рассчитаны энтропии смешения. Поэтому можно сделать некоторые обобщения и обсудить ряд вопросов, возникавших ранее.

Так, при обсуждении первых результатов по определению свободных энергий смешения высказывались мнения о неправомочности применения термодинамики к такого рода системам, как смеси полимеров. Это, конечно, нельзя признать правильным, так как термодинамические соотношения с успехом применяются к метастабильным системам [6]. Именно на основании термодинамического рассмотрения системы мы судим о том, является ли она устойчивой, метастабильной или лабильной. Здесь уместно привести слова Пригожина и Дефэя о том, что «очень часто мы считаем устойчивыми и собственно устойчивые, и метастабильные фазы, так как эти фазы обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от неустойчивых фаз» [5]. Френкель и Ельяшевич, рассматривая основы релаксационной термодинамики [7], справедливо замечают, что «состояния относительного равновесия мы будем называть просто равновесными и будем считать, что параметры системы в этих состояниях остаются неизменными достаточно долго по сравнению со временем эксперимента...».

Следовательно, правомочность изложенного выше цикла не вызывает сомнения точно так же, как ранее сделанные расчеты теплот смешения полимеров [2, 3].

Трудности состоят в экспериментальном определении значений  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  и расчете полученных данных. Это тонкий эксперимент, требующий очень чувствительных приборов и очень больших термодинамических расчетов, в которых приходится прибегать к приближенным методам вычисления.

Для определения  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  было предложено получать изотермы сорбции общего растворителя на индивидуальных полимерах и их смесях различного состава. При этом взятый сорбат должен быть действительно общим растворителем для обоих полимеров, т. е. полимеры должны неограниченно смешиваться с последним, этого требует и закон Гесса [8], и предложенный цикл.

Для изучения сорбции были использованы установки со спиральными весами Мак-Бена [9] (чувствительность спиралей 0,3–0,5 мк/мг). Давление пара измеряли U-образными манометрами. Отсчет измеряемых значений производили катетометром.

Таблица 1  
Характеристика смесей

Смесь, №	Полимеры	Символ	Состав	Сорбат
1	Полиметилметакрилат – полибутилметакрилат	ПММА – ПБМА	2:8; 4:6; 5:5; 6:4; 8:2	Ацетон
2	Нитрат целлюлозы – поливинил-ацетат	НЦ – ПВА	3:7; 4:6; 5:5; 7:3	»
3	Ацетат целлюлозы – поливинил-ацетат	АЦ – ПВА	3:7; 5:5; 7:3	»
4	Ацетат целлюлозы – нитрат целлюлозы	АЦ – НЦ	1,5:8,5; 4:6; 7:3	»
5	Поливинилхлорид – полиметилметакрилат	ПВХ – ПММА	3:7; 5:5; 7:3	Тетрагидрофуран
6	Эпоксидная смола – поливинил-ацетат	ЭД-5 – ПВА	2:8; 4:6; 5:5; 6:4; 8:2	Ацетон
7	Эпоксидная смола – каучук СКН-10	ЭД-5 – СКН-10	2:8; 4:6; 5:5; 6:4; 8:2	»
8	Эпоксидная смола – каучук СКН-18	ЭД-5 – СКН-18	3:7; 5:5; 6:4; 8:2	»

Таблица 2  
Характеристика полимеров

Полимер	Краткая характеристика образца	$\bar{M}_w$
Нитрат целлюлозы	Промышленный продукт, 11,9% N <sub>2</sub>	83000
Ацетат целлюлозы	Промышленный продукт, ацетильное число 52,3	81000
Полиметилметакрилат (смесь 1)	Промышленный продукт блочной полимеризации	790000
Полиметилметакрилат (смесь 5)	Промышленный продукт марки ЛСО-М	98700
Полибутилметакрилат	Промышленный продукт эмульсионной полимеризации	960000
Поливинилхлорид	Промышленный продукт марки С-65	107200
Поливинилацетат (смеси 2, 3)	Промышленный продукт бисерной полимеризации	280000
Поливинилацетат (смесь 6)	Промышленный продукт бисерной полимеризации	104000
Эпоксидная смола ЭД-5	Промышленный продукт, 21,3% эпокси-групп	450
Нитрильный каучук СКН-10	Промышленный продукт	250000
Нитрильный каучук СКН-18	Промышленный продукт	250000

Исследованные системы приведены в табл. 1. Характеристики индивидуальных компонентов приведены в табл. 2. Эпоксидная смола и нитрильные каучуки – олигомерные высоковязкие жидкости, смеси которых готовили в бюксе при нагревании. Перед сорбционными опытами все образцы тренировали при 50–60°/10<sup>-2</sup> tor, а затем дополнительно вакуумировали в установке при 10<sup>-5</sup> tor до постоянного веса. Остальные полимеры и их смеси заданного состава исследовали в виде тонких пленок, полученных из 5%-ных растворов в ацетоне (образцы 1–4) или тетрагидрофуране (образец 5). Готовые пленки ( $\delta=20$ –30 мкм) сушили при 25° до постоянного веса в вакууме.

Растворители очищали по известным методикам, их константы соответствовали литературным данным.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции паров ацетона для системы ПММА – ПБМА. Аналогичный вид имеют изотермы сорбции и для других систем, исследованных ранее [10, 11] и в данной работе. В зависимости от природы компонентов изотермы сорбции смесей могут лежать между изотермами сорбции индивидуальных компонентов (рис. 1) или выше и ниже их.

Изотермы сорбции должны быть получены до возможно больших степеней разбавления, что представляет достаточно трудную задачу, так как при этом равновесное давление пара над раствором  $p_1$  очень незначительно отличается от давления насыщенных паров  $p_1^0$ , и для их измерений необходимы очень чувствительные манометры.

Из полученных изотерм сорбции рассчитывали разность химических потенциалов на 1 г растворителя  $\Delta\mu_1$  по уравнению

$$\Delta\mu_1 = \frac{1}{M_1} RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}, \quad (6)$$

где  $M_1$  — молекулярный вес растворителя.

Затем возникает еще большая трудность — это расчет  $\Delta\mu_2$ , который производится по уравнению

$$w_1 \frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial w_1} + w_2 \frac{\partial \Delta\mu_2}{\partial w_1} = 0, \quad (7)$$

где  $w_1$  и  $w_2$  — весовые доли растворителя и полимерного компонента в образующемся при сорбции растворе.

Общее решение дифференциального уравнения (7) можно записать в следующем виде:

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{w_1}{w_2} d(\Delta\mu_1) + C, \quad (8)$$

где  $C$  — постоянная, значение которой находится при  $\Delta\mu_1 \rightarrow -\infty$ ,  $\Delta\mu_2 \rightarrow 0$ . Поэтому, взяв в формуле (8) верхний предел интегрирования  $\Delta\mu_1 \rightarrow -\infty$ , получим  $C=0$ . Отсюда очевидно, что зависимость  $\Delta\mu_2$  от  $\Delta\mu_1$  дается соотношением

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{w_1}{w_2} d(\Delta\mu_1) \quad (9)$$

Точное вычисление интеграла (9) невозможно, так как кривая зависимости  $w_1/w_2(\Delta\mu_1)$  при  $w_2 \rightarrow 1$  уходит в бесконечность. Поэтому следует пользоваться, как это обычно делается, приближённым методом расчета [12], который состоит из двух этапов: приближенное (по формуле Симпсона) интегрирование

$$\Delta\mu_2' = - \int_{\Delta\mu_1'}^{\Delta\mu_1} \frac{w_1}{w_2} d(\Delta\mu_1), \quad (10)$$

где  $\Delta\mu_2'$  — наименьшее экспериментально полученное значение потенциала, отвечающее значению, ближайшему среди измеренных к  $w_2=1$ , и вычисление поправки  $A$  на неучтенную площадь

$$A = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1'} \frac{w_1}{w_2} d(\Delta\mu_1) \quad (11)$$

Значение  $A$  находится экстраполяцией графика зависимости  $\Delta\mu_2'$  от  $w_1$ , которая линейна в области  $w_1$ , близких к нулю

$$\Delta\mu_2 = \Delta\mu_2' + A \quad (12)$$

Зная  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$ , рассчитывали среднюю свободную энергию смешения для растворов различных концентраций (на 1 г раствора)

$$\Delta g^m = w_1 \Delta\mu_1 + w_2 \Delta\mu_2 \quad (13)$$

Общая погрешность расчета  $\Delta g^m$  (с учетом приближенного интегрирования) составляет  $\pm 10\%$ .

Типичные графики зависимости  $\Delta g^m$  от состава раствора приведены на рис. 2. Поскольку все образцы неограниченно растворялись во взятых растворителях, то кривые экстраполировали в точку  $w_2=0$ .

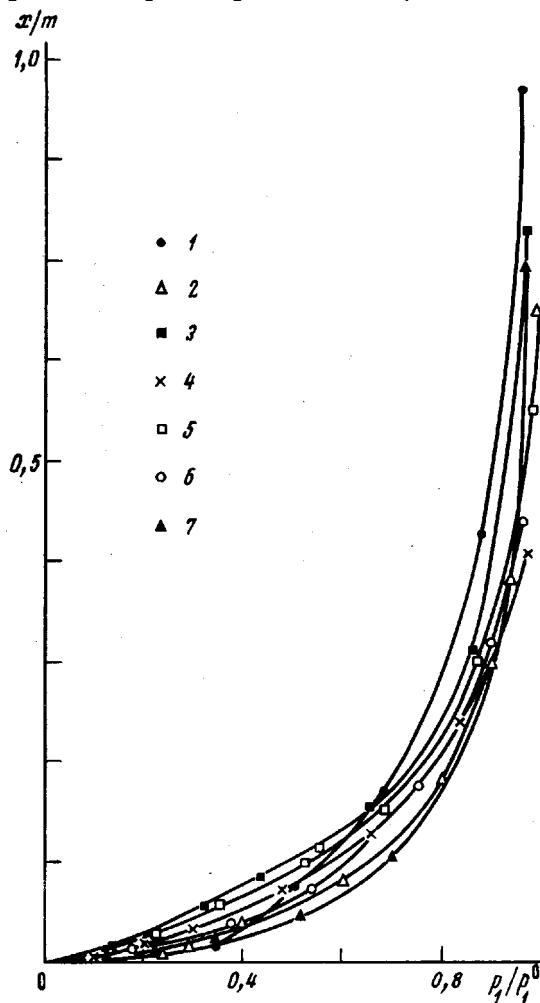


Рис. 1. Изотермы сорбции паров ацетона для ПММА (1), ПБМА (2) и смеси ПММА – ПБМА состава: 2 : 8 (3); 4 : 6 (4); 5 : 5 (5); 6 : 4 (6); 8 : 2 (7)

Зная  $\Delta g^m$  (на 1 г раствора), находили значение  $\Delta G^m$ , отнесенное к 1 г полимера или полимерной композиции по уравнению

$$\Delta C^m = \frac{\Delta g^m(m_1+m_2)}{m_2} = \frac{\Delta g^m}{w_2}, \quad (14)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы растворителя и полимера соответственно.

Из кривых на рис. 2 очевидно, что отношение  $\Delta g/w_2$  зависит от концентрации. Поэтому нами был рассмотрен предел этого отношения  $(\partial \Delta g^m / \partial w_2)_{w_2=0}$ . Эта величина имеет геометрический смысл тангенса угла наклона касательной, проведенной к графику зависимости  $\Delta g^m=f(w_2)$  в точке  $w_2=0$ , равного длине отрезка, отсеченного на оси ординат при  $w_2=1$

(рис. 2). Этот отрезок и есть  $\Delta\mu_2$  при  $\Delta\mu_1=0$ . Отсюда

$$\Delta G = 1 \text{ г полимера} \cdot \Delta\mu_2 + x/m \text{ (г) растворителя} \cdot 0 \quad (15)$$

Следовательно, отрезок АВ — это свободная энергия смешения 1 г полимера (или полимерной композиции) с бесконечно большим количеством растворителя. Рассчитанные таким способом значения  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  подставляли в уравнение (5) и рассчитывали значение  $\Delta g_x$  для систем полимер — полимер.

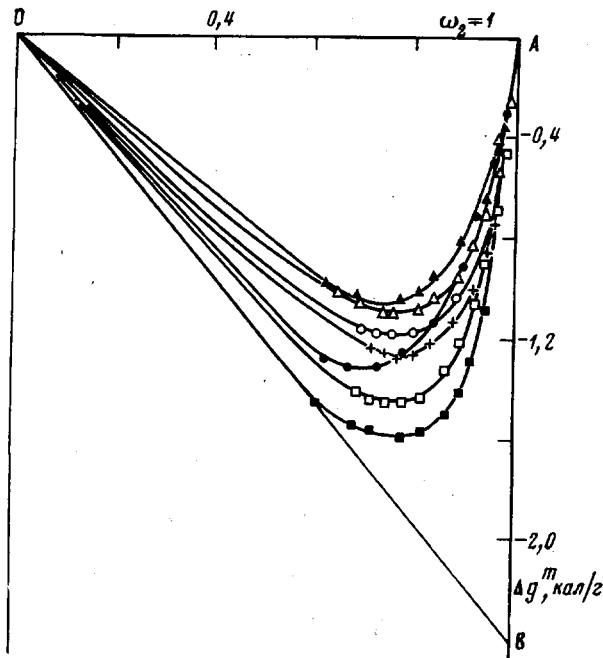


Рис. 2. Зависимость средней свободной энергии смешения от состава растворов в ацетоне для системы ПММА – ПБМА (обозначения см. рис. 1)

На рис. 3 представлена зависимость средних значений свободной энергии, энталпии и энтропии смешения двух полимеров от их соотношения в сухой композиции. Значения  $\Delta h_x$  взяты из работы [13] или определены описанным в этой работе методом. Значения  $T\Delta s_x$  рассчитаны по уравнению  $\Delta g_x = \Delta h_x - T\Delta s_x$ . Из рисунка видно, что различные системы полимер — полимер характеризуются различными зависимостями  $\Delta g_x = f(w_2)$ , при этом определяющими являются энталпия и энтропия смешения, отражающие взаимодействие между полимерами и степень упорядоченности системы. По виду представленных зависимостей системы могут быть разделены на три группы.

Первая группа систем характеризуется тем, что  $\Delta g_x < 0$  и  $\partial^2 \Delta g / \partial w_2^2 > 0$  во всей области составов (кривая выпукла книзу). Это термодинамически устойчивые системы, в которых полимерные компоненты полностью совмещаются. К таким системам, из исследованных нами, относится система НЦ — ПВА, изученная ранее Добри [14] и ЭД-5 — ПВА. Компоненты системы НЦ — ПВА смешиваются с выделением тепла ( $\Delta h_x < 0$ ) и характеризуются отрицательной некомбинаториальной энтропией смешения. Это означает, что в смеси разнородные полимерные макромолекулы упаковываются более упорядоченно, чем в фазе собственных молекул. Очевидно, именно способность образовывать совместные структуры является основной причиной, способствующей смешению этих полимеров. Такие системы

являются устойчивыми, и можно гарантировать неизменность их эксплуатационных характеристик во времени.

Для второй группы систем (ПВХ — ПММА, АЦ — ПВА, АЦ — НЦ, ЭД-5 с СКН-10 или СКН-18) на кривых зависимости  $\Delta g_x = f(w_2)$  наблюдается участок, выпуклый кверху ( $\partial^2 \Delta g / \partial w_2^2 < 0$ ). Это означает, что в определенной области составов система теряет устойчивость и переходит в метастабильное состояние. Зависимость  $\Delta h_x(w_2)$  и  $\Delta s_x(w_2)$  выражается кривыми, состоящими из трех участков, т. е. наблюдается разрыв первых производных

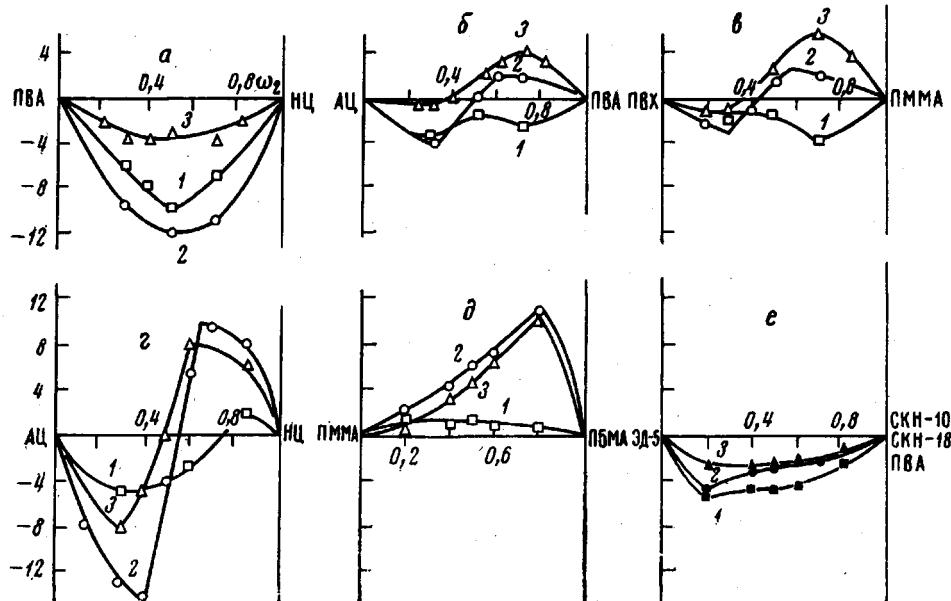


Рис. 3. *a–d* – Изменение термодинамических функций ( $\delta g/\varepsilon$ ) с составом полимерной композиции:  $\Delta g_x$  (1),  $\Delta h_x$  (2),  $T\Delta s_x$  (3); *e* – изменение средней свободной энергии  $\Delta g_x$  для смесей: ЭД-5 – СКН-10 (1); ЭД-5 – СКН-18 (2); ЭД-5 – ПВА (3)

этих параметров по составу. Такие кривые наблюдаются для некоторых расслаивающихся систем жидкость — жидкость [15]. Все это говорит о том, что эти системы расслаиваются на две фазы. Однако если для системы жидкость — жидкость расслаивание происходит быстро, то двухфазная метастабильная система полимер — полимер может находиться в таком состоянии неограниченно долгое время. Факторами ее устойчивости являются большая макроразмерность и наличие переходных слоев, представление о которых было введено Воюцким [16] и Кулезневым [17]. Именно сегментальную взаимную растворимость обоих полимеров в переходном слое отражает отрицательное значение  $\Delta g_x$ .

Как показано ранее [18], такой вид кривых теплот смешения отвечает диаграмме фазового равновесия, когда при изменении температуры состав обеих фаз не становится одинаковым. Следовательно, такие двухфазные системы полимер — полимер не имеют критической температуры смешения.

Термодинамика таких систем предсказывает одностороннюю диффузию одного из компонентов в другой, что экспериментально наблюдали Воюцкий, Каменский и Фодиман [19]. При этом одна часть переходного слоя, в которую диффундирует компонент *A*, разрыхляется и разупорядочивается, что сопровождается положительными значениями  $\Delta h_x$  и  $\Delta s_x$ . Другая часть переходного слоя, из которой происходит диффузия, при этом уплотняется и упорядочивается, что сопровождается выделением тепла и уменьшением энтропии [18]. Данные, представленные на рис. 3, предсказывают преимущественную диффузию ПВХ в ПММА, НЦ в ПВА и АЦ в НЦ.

К третьей группе систем относится система ПММА – ПБМА. Кривая  $\Delta g_x(w_2)$  (рис. 3, д) этой системы во всей области составов лежит в положительной области ( $\Delta g_x > 0$ ) и обращена выпуклостью вверх ( $\partial^2 \Delta g / \partial w_2^2 < 0$ ), что свидетельствует о термодинамической неустойчивости этой системы.

Смешение ПММА с ПБМА сопровождается во всей области составов сильным эндотермическим эффектом, не способствующим смешению, и свидетельствует о преимущественном взаимодействии между однородными молекулами по сравнению с разнородными. Увеличение энтропии при образовании системы ПММА – ПБМА превышает комбинаториальную энтропию смешения двух полимеров, рассчитанную Джи [20], и говорит о том, что в смеси разнородные молекулы уложены менее упорядоченно по сравнению с укладкой в индивидуальных полимерах, т. е. компоненты системы не способны образовывать совместные структуры. Это может быть связано со стерическими затруднениями, которые создает бутильный радикал, препятствующий плотной упаковке. К аналогичному выводу приходит Керн [21], изучавший влияние размеров алкильного радикала в полиалкилметакрилатах на их взаимодействие с ПВХ. Отсутствие совместимости компонентов этой системы доказано также и диэлектрическим методом [22].

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
24 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов, «Химия», 1968.
2. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 1941, 2143, 1956.
3. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 404, 1959.
4. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипоткина, Высокомолек. соед., А14, 1423, 1972.
5. И. Приюжин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
6. В. П. Скрипов, Метастабильная жидкость, «Наука», 1972.
7. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 229.
8. Г. И. Гесс, Термохимические исследования, Изд-во АН СССР, 1958.
9. А. А. Тагер, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
10. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А14, 2690, 1972.
11. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Ю. С. Бессонов, Европ. Polymer J., 11, 321, 1975.
12. И. С. Березин, Н. П. Жидков, Методы вычислений, «Наука», 1966.
13. А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Докл. АН СССР, 205, 1146, 1972.
14. A. Dobry, F. Boyer-Kawenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
15. В. П. Белусов, А. Г. Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, «Химия», 1970.
16. С. С. Вояцкий, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 2, 51, 1960.
17. В. Н. Кулезнев, С. С. Вояцкий, Коллоидн. ж., 35, 40, 1973.
18. А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., А17, № 11, 1975.
19. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Вояцкий, Высокомолек. соед., 7, 696, 1965.
20. G. Gee, Quart. Revs. London. Chem. Soc., 1, 265, 1947.
21. R. J. Kern. J. Polymer Sci., 33, 524, 1958.
22. А. А. Тагер, В. Д. Красюк, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, № 15.