

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ *

Tager A. A.

Обзор

Показана возможность применения предложенного автором ранее метода определения свободной энергии смешения полимеров друг с другом для оценки термодинамической устойчивости систем полимер — олигомер и блок-сополимеров. Рассмотрен необходимый для расчета цикл термодинамических уравнений, представлены данные по теплотам и энтропиям смешения полимеров, сформулированы термодинамические критерии совместимости полимеров. Показано, что система полимер — полимер не может иметь верхнюю критическую температуру растворения, а имеет нижнюю критическую температуру растворения.

Первые исследования В. А. Каргина в области полимеров были посвящены термодинамике их растворов. Им совместно с его коллегами было показано, что самопроизвольно образующиеся растворы высокомолекулярных веществ являются термодинамически устойчивыми системами и подчиняются основным признакам истинных растворов [1—3]. Это опровергло существование представления о таких растворах как лиофильных коллоидах и сыграло прогрессивную роль в науке.

С другой стороны, В. А. Каргин неоднократно указывал на существование промежуточных систем, при рассмотрении которых необходимо сочетать представления о специфических особенностях макромолекул с коллоидно-химическими представлениями. Такое сочетание, в частности, необходимо при рассмотрении смесей или «сплавов» полимеров, что мы попытаемся показать.

При приготовлении полимерных смесей у практиков давно возникли понятия совместимости и несовместимости полимеров. Несовместимыми называли полимеры, при смешении которых получали даже внешне неоднородные смеси. В противоположность этому при получении гомогенных смесей говорили о совместимости полимеров. Впоследствии физико-химики ввели термин **термодинамическая совместимость**, понимая под этим образование истинного раствора одного полимера в другом.

Однако работами Добри и Бойер-Кавеноки [4], а затем и других исследователей было показано, что в подавляющем большинстве случаев полимеры в растворах не совмещаются. Взаимная растворимость полимеров высокой молекулярной массы ничтожно мала [5, 6], и общепринятым является положение, сформулированное еще Добри, что совместимость полимеров является исключением, а несовместимость — правилом [4].

Взаимно нерастворимые полимеры при их принудительном смешении образуют двухфазные коллоидные системы, что доказано многочислен-

* Доклад, прочитанный на VII Каргинских чтениях 26 января 1977 г.

ными электронно-микроскопическими фотографиями, и в последние годы Кулезневым успешно развивается коллоидно-химический подход к таким системам [7].

Многие двухфазные полимерные композиции обладают хорошими механическими свойствами, в связи с чем некоторые исследователи [7] склонны считать, что следует изучать в основном «эксплуатационную совместимость» полимеров, подразумевая под этим термином комплекс физико-механических свойств конкретной полимерной композиции.

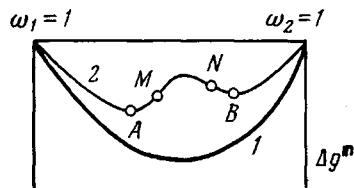


Рис. 1. Зависимость средней свободной энергии смешения от концентрации для термодинамически устойчивой системы:
 $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$ (1) и < 0 (2)

Нам представляется такая постановка вопроса неправильной, а термин «эксплуатационная совместимость» очень неудачным. Мы далеки от того, чтобы отвергать необходимость изучения физико-механических свойств и структуры полимерных смесей, но само слово «совместимость» не может означать ни прочности, ни удлинения, ни вообще какого-либо свойства. Очевидно, речь идет о взаимодействии между компонентами, и именно о термодинамическом взаимодействии компонентов в двухфазной системе. Здесь уместно провести аналогию с системой полимер — наполнитель, типично двухфазной системой, обладающей хорошими механическими свойствами. Однако никто не говорит об эксплуатационной совместимости наполнителя и полимера, а изучают термодинамику их взаимодействия.

Точно так же следует изучать термодинамику взаимодействия полимера с полимером, и в частности термодинамическую устойчивость полимерных смесей. Термины «термодинамическое средство», «термодинамическая устойчивость» являются строго научными, эти параметры могут быть количественно оценены. Термодинамическая устойчивость системы — это ее стабильность, надежность, и в данной статье будут рассмотрены три вопроса:

1) методы оценки термодинамических параметров смешения полимеров; 2) термодинамическая устойчивость полимерных систем и термодинамические критерии взаимной растворимости полимеров; 3) изменение устойчивости системы полимер — полимер с температурой или фазовое равновесие системы полимер — полимер.

Термодинамика смешения полимеров

Критериями термодинамической устойчивости бинарной системы является отрицательное значение свободной энергии смешения компонентов и положительное значение ее второй производной по составу. Геометрически это означает, что кривая зависимости средней свободной энергии смешения Δg^0 от состава должна лежать в отрицательной области и быть выпуклой книзу (кривая 1, рис. 1). Если на кривой концентрационной зависимости Δg^0 раствора имеется участок, выпуклый кверху (кривая 2, рис. 1), для которого $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 < 0$, это означает, что в этой области составов раствор термодинамически неустойчив и расслаивается на две фазы, состав которых отвечает точкам A и B. Участки AM и BN соответствуют метастабильным фазам пересыщенных растворов, а участок MN — области абсолютной неустойчивости системы. Следовательно, для оценки термодинамической устойчивости системы полимер — полимер нужно уметь определять свободную энергию их смешения, а до последнего време-

мени никто не умел этого делать, поэтому такие данные в литературе отсутствовали.

Несколько лет тому назад нами был предложен метод определения свободной энергии смешения двух полимеров, основанный на фундаментальном положении термодинамики о том, что свободная энергия является функцией состояния системы, т. е. она не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое [8]. Если принять за исходное состояние два полимера и общий растворитель, а за конечное состояние — их раствор в этом растворителе, то переход из первого состояния во второе можно осуществить двумя путями: 1) приготовить смесь полимера и растворить ее в большом количестве растворителя; 2) приготовить растворы каждого из полимеров в этом растворителе и слить их вместе.

Это выражено циклом термодинамических уравнений

$$\left. \begin{array}{l} m_1, \text{ г полимера I} + m_2, \text{ г полимера II} = \text{смесь X} - \Delta G_x \\ \text{Смесь X} + \text{растворитель} = \text{раствор III} - \Delta G_{III} \end{array} \right\} \text{путь 1}$$

$$\left. \begin{array}{l} m_1, \text{ г полимера I} + \text{растворитель} = \text{раствор I} - \Delta G_I \\ m_2, \text{ г полимера II} + \text{растворитель} = \text{раствор II} - \Delta G_{II} \\ \text{Раствор I} + \text{раствор II} = \text{раствор III} - \Delta G_{IV} \end{array} \right\} \text{путь 2}$$

Очевидно, суммы свободных энергий по обоим путям должны быть равны. Следовательно

$$-\Delta G_x - \Delta G_{III} = -G_I - \Delta G_{II} - \Delta G_{IV} \quad (1)$$

Если растворы I и II очень разбавлены, то можно допустить, что $\Delta G_{IV}=0$. Тогда уравнение (1) упрощается, и для средней свободной энергии смешения двух полимеров Δg_x , отнесенной к 1 г смеси, получаем уравнение

$$\Delta g_x = \frac{\Delta G_x}{m_1 + m_2} = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}), \quad (2)$$

где ω_1 и ω_2 — весовые доли полимеров в композиции; ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III} — свободные энергии смешения 1 г первого, второго полимеров и смеси с большим количеством общего растворителя, которые легко определить, изучая, например, сорбцию паров этого растворителя на полимерных образцах. Этим путем нами [8–10] были определены свободные энергии смешения большого числа полимеров.

Энтальпия смешения полимеров непосредственно в калориметре не может быть определена. Ее следует вычислять по закону Гесса, определяя экспериментально тепловые эффекты других процессов. Таким способом Слонимским с сотр. [11], а также Файнбергом и Михайловым [12] были определены теплоты смешения полимеров друг с другом при одном их соотношении. Нами с Бессоновым это было сделано для разных соотношений полимеров в смеси [9–10]. Расчет вели по уравнению

$$\Delta h_x = \Delta H_{III} - (\omega_1 \Delta H_I + \omega_2 \Delta H_{II}), \quad (3)$$

где ΔH_I , ΔH_{II} и ΔH_{III} — энтальпии или теплоты растворения 1 г первого, второго полимеров и их смеси в большом количестве растворителя, а Δh_x — средняя энтальпия смешения двух полимеров, отнесенная к 1 г смеси.

Зная Δg_x и Δh_x , можно рассчитать энтропию смешения полимеров ΔS_x по уравнению

$$\Delta g_x = \Delta h_x - T \Delta S_x \quad (4)$$

На вопросе об энтропии смешения полимеров следует остановиться более подробно.

В 1947 г. Джи по уравнению Флори – Хаггинса

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2), \quad (5)$$

где R – газовая постоянная, n_1 и n_2 – числа молей растворителя и полимера и φ_1 и φ_2 – их объемные доли, рассчитал энтропию смешения 1 см³ каждого из компонентов и показал, что при смешении двух жидкостей она равна 8,3 кал, при смешении полимера с жидкостью – 4,5 кал, а при смешении двух полимеров – всего 0,0083 малых калорий, т. е. ничтожно мала [13].

Начиная с этого времени в течение почти 30 лет все считали, что энтропия смешения полимеров друг с другом равна нулю, и предполагали, что свободная энергия их смешения равна теплоте. Это досадное недоразумение, связанное с ограниченностью теории Флори – Хаггинса, учитывающей только комбинаториальную энтропию, т. е. энтропию, обязанную перестановкам молекул. Совершенно очевидно, что перестановки очень больших по размеру молекул мало вероятны, поэтому комбинаториальная энтропия смешения двух полимеров действительно очень мала.

Но существует другой вклад в энтропию смешения – это некомбинаториальная энтропия, обязанная энергии взаимодействия между компонентами, которую теория Флори – Хаггинса не учитывает. Ее учитывает только теория Пригожина [14–16] и новая теория Флори [17], являющаяся ее развитием.

В 1968 г. Флори с сотрудниками, используя эту теорию, рассчитали все термодинамические параметры смешения для системы полиэтилен – полизобутилен и показали, что энтропия смешения отрицательна. Они обращают внимание исследователей на то, что изменение энтропии при смешении полимеров играет не меньшую роль, чем энталпия смешения [18].

Наши данные полностью подтверждают предсказание этой теории. Нами показано, что вопреки существовавшим представлениям энтропия смешения двух полимеров отнюдь не равна нулю. Она может достигать больших величин, быть положительной и отрицательной и менять знак с составом смеси. Такой вывод позволяет по-новому рассмотреть причины совместности полимеров.

Энтропия является функцией упорядоченности системы, т. е. функцией ее структуры. Уменьшение энтропии при смешении означает, что макромолекулы располагаются в смеси более упорядоченно, чем среди себе подобных макромолекул, т. е. могут образовывать совместные структуры. Наоборот, возрастание энтропии при смешении компонентов означает, что в смеси разнородные макромолекулы располагаются менее упорядоченно, чем среди себе подобных макромолекул, т. е. полимеры не могут образовывать совместных структур. Следовательно, зная энтропию смешения полимеров, можно ответить на вопрос, способны или не способны полимеры образовывать друг с другом совместные структуры.

Термодинамические критерии взаимной растворимости полимеров

Нами были выбраны две из очень немногих систем, не расслаивающихся, по данным Добри [4], в растворах: нитратцеллюлоза (НЦ) – ПВА и НЦ – ПММА. Эти системы были изучены Адамовой, Бессоновым, Шолохович и Журавлевой. Оптическая плотность систем меняется во всей области составов аддитивно (рис. 2), и на электронных микрофотографиях вторая фаза не обнаруживается (рис. 3, а). Следовательно, это взаимно растворимые полимеры, образующие однофазную систему.

На рис. 4 представлена зависимость энталпии, свободной энергии и энтропии смешения от весовой доли НЦ в смеси. Обе системы образу-

ются с уменьшением свободной энергии, т. е. между компонентами имеется сродство; кривые зависимости $\Delta g_x = f(\omega_2)$ выпуклы книзу, следовательно, $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 > 0$, что является признаком термодинамической устойчивости систем. Полимеры смешиваются экзотермически с уменьшением энтропии.

На основании этих данных можно сформулировать термодинамические критерии взаимной растворимости или совместимости полимеров.

1. Энтропия смешения должна быть отрицательной, т. е. полимеры должны быть способны к образованию совместных структур. Этот термодинамический критерий совпадает со структурным критерием совместимости, сформулированным для кристаллических полимеров [19]. Очевидно, то же самое должно наблюдаться и для аморфных полимеров.

Но этого недостаточно, так как отрицательное значение энтропии смешения не благоприятствует отрицательному значению свободной энергии, т. е. самопроизвольному смешению компонентов. Поэтому одновременно должно соблюдаться второе условие.

2. Должно быть экзотермическое смешение, т. е. энтальпия смешения должна иметь также отрицательный знак, что возможно, если энергия взаимодействия между разнородными макромолекулами больше, чем между однородными: $|2E_{1,2}| > |E_{11} + E_{22}|$.

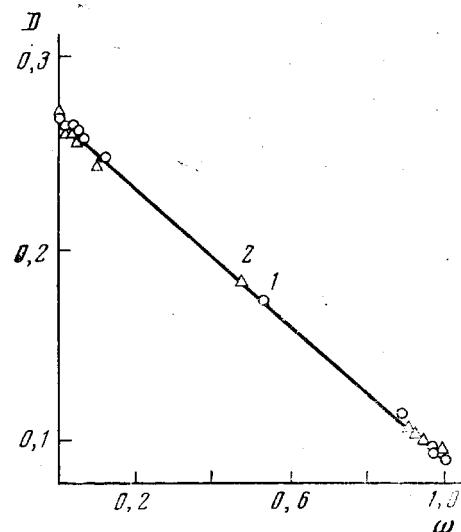


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от весовой доли полимеров в бинарной смеси ω : 1 — НЦ — ПВА; 2 — НЦ — ПММА



Рис. 3. Микрофотографии смесей НЦ — ПВА (а) и ПММА — полибутилметакрилат (ПБМА) (б)

3. Алгебраическая сумма величин Δh_x и $T\Delta S_x$ должна быть отрицательной, т. е. член Δh_x должен быть по абсолютной величине больше, чем $T\Delta S_x$.

Системы НЦ — ПВА и НЦ — ПММА удовлетворяют всем этим условиям, и эти полимеры смешиваются друг с другом.

По-видимому, одновременное выполнение всех трех условий или всех перечисленных критериев мало вероятно, поэтому так мало взаимно растворимых полимеров.

Если все три условия не выполняются, т. е. во всей области составов величины энталпий, энтропий и свободных энергий смешения положительны (рис. 5, а), то полимеры взаимно нерастворимы. Примером такой системы является система ПММА—ПБМА [8]. Эти полимеры не могут образовать совместных структур, на что обращал внимание еще Керн [20]. При их смешении образуется двухфазная коллоидная система (рис. 3, б), которая является, согласно сказанному выше, термодинамически неустойчивой. Это не должно вызывать удивления, так как одним из существенных признаков лиофобной коллоидной системы является ее термодинамическая неустойчивость.

Мы рассмотрели крайние случаи предельных «полимерофильтности» и «полимерофобности». Подавляющее число систем полимер — полимер занимает промежуточное положение. Это также двухфазные системы, для которых характерны сложные изменения энталпии и энтропии смешения с составом (рис. 5, б). В одной области составов знаки обоих параметров положительны, в другой — отрицательны. Это означает, что в одной области составов система упорядочена, в другой — разупорядочена. Однако соотношение параметров Δh и $T\Delta S$ таково, что свободная энергия смешения во всей области составов отрицательна, т. е. между полимерами имеется небольшое средство.

Кривые зависимости Δh_x от состава, подобные кривой рис. 5, б, наблюдаются для расслаивающихся систем жидкость — жидкость [21]. Выпуклый участок на кривой зависимости Δg_x от состава также характерен для расслаивающихся систем (рис. 1). В случае системы жидкость — жидкость в этой области составов происходит макрорасслаивание, т. е. участок MN не реализуется, а образуются два устойчивых

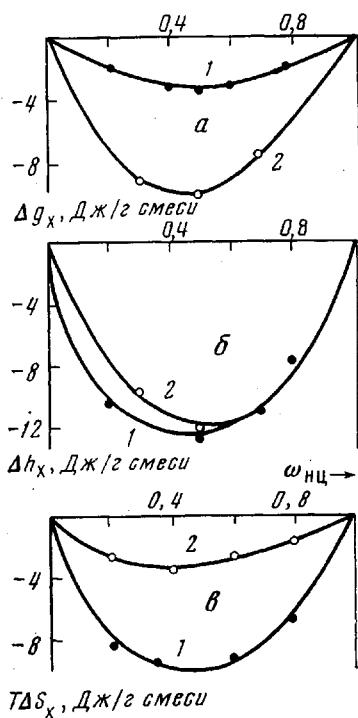


Рис. 4. Зависимость средних свободной энергии (а), энталпии (б) и энтропии смешения (в) от весовой доли НЦ в бинарной смеси: 1 — НЦ — ПММА; 2 — НЦ — ПВА

кость [21]. Выпуклый участок для расслаивающихся систем жидкость — жидкость также характерен для расслаивающихся систем (рис. 1). В случае системы жидкость — жидкость в этой области составов происходит макрорасслаивание, т. е. участок MN не реализуется, а образуются два устойчивых

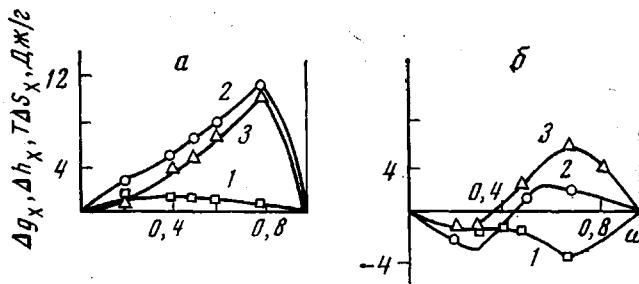


Рис. 5. Зависимость средних свободных энергий (1), энталпий (2) и энтропий (3) для систем ПММА — ПБМА (а) и ПВХ — ПММА (б) от весовой доли компонентов в смеси w

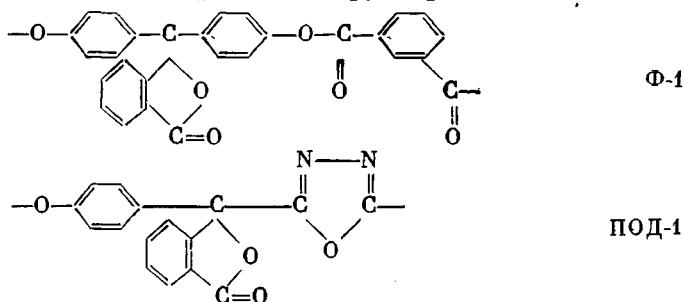
сопряженных растворов [22]. В двухфазной системе полимер — полимер, полученной, например, на вальцах, макрорасслаивания не может произойти вследствие большой макровязкости и наличия переходных слоев [23].

Такая двухфазная стабилизированная система находится неограниченно долгое время в состоянии метастабильного равновесия.

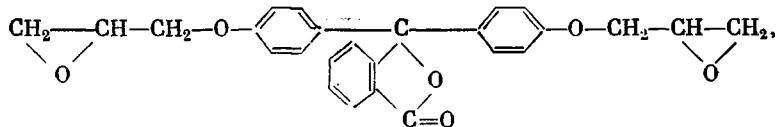
Этот термин в последнее время нашел широкое применение [24], поскольку метастабильное состояние реализуется очень часто и, как указывают Пригожин и Дефей, «мы считаем устойчивыми и собственно устойчивые фазы и метастабильные фазы, так как эти фазы обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от неустойчивых фаз» [22].

Поскольку большинство систем полимер — полимер характеризуется зависимостью свободной энергии от состава, представленной на рис. 5, б, можно высказать предположение, что устойчивость двухфазных несовместимых систем полимер — полимер является правилом, а неустойчивость — исключением.

Системы полимер — олигомер. На рис. 6 представлена зависимость $\Delta g_x = f(\omega_2)$ для смесей олигомерных эпоксидных смол с высокомолекулярными полиарилатом (Ф-1) и полиоксидаизолом (ПОД-1), в макромолекулах которых имеются фталидные группировки *.

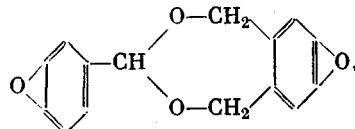


Если смола содержит также фталидный цикл (смола ЭСФ)



то образуется термодинамически устойчивая система.

Смола, не содержащая фталидного цикла (УП)



хуже совмещается с ПОД-1, чем ЭСФ: система термодинамически устойчива только при малых содержаниях эпоксидной смолы, в области ее больших содержаний $\Delta g_x > 0$ и $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 < 0$. Из этих данных следует, что при смешении полимера с олигомером большую роль играет химическое строение их молекул. Но это отнюдь не означает, что взаимно растворимы только такие соединения, которые имеют идентичное строение. Это иллюстрирует рис. 7, на котором представлены данные для смесей олигомерной диановой эпоксидной смолы ЭД-20 с каучуком СКН-10 и ПВА. Несмотря на большое различие в химическом строении компонентов, они термодинамически совместимы, и образующиеся системы термодинамически устойчивы.

По-видимому, для растворения олигомера в полимере необходимо соблюдение всех перечисленных выше термодинамических критериев. Если

* Эти исследования проводятся совместно с В. В. Коршаком, С. В. Виноградовой и их сотрудниками.

даже один из них не соблюдается, то взаимная растворимость невозможна. Последний случай наблюдается, например, для системы каучук СКИ-3 — олигомерный диметилакрилат триэтиленгликоля (ТГМ), которая исследуется нами совместно с лабораторией А. А. Берлина. Из данных, приведенных ниже, следует, что при всех изученных соотношениях компонентов $\Delta g_x > 0$, т. е. каучук СКИ-3 не имеет термодинамического сродства к данному олигомеру.

Содержание ТГМ в смеси, %	5	15	20	25
$\Delta g_x, \text{Дж/г}$	2,1	1,9	1,3	1,7

Блок-сополимеры. Мы попытались применить предложенный способ определения свободной энергии смешения для оценки термодинамической совместимости блоков в блок-сополимерах. Для этой цели были

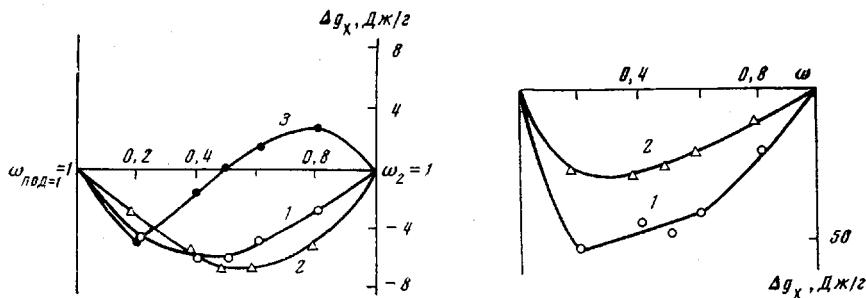


Рис. 6. Зависимость средней свободной энергии смешения от состава бинарной смеси:
1 — эпоксидная смола ЭСФ — полиарилат Ф-1; 2 — ЭСФ — полиоксидизазол; 3 — смола УП — поликсидизазол

Рис. 7. Зависимость средней свободной энергии смешения от состава бинарной смеси ω :
1 — эпоксидная смола ЭД-20 — СКН-10; 2 — ЭД-20 — ПВА

использованы чередующиеся блоки полиарилата (ПА) с полидиметилсиликсаном (ПДМС) и ПА с полисульфоном, предоставленные нам П. М. Валецким, вместе с их олигомерными составляющими. Молекулярные массы последних приведены в таблице.

Из рис. 8 следует, что при смешении ПА с ПДМС $\Delta g_x > 0$ и $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 < 0$ во всей области составов, т. е. эти компоненты термодинамически не-

Характеристики олигомерных блоков

Олигомер	Формула	Мол. масса блоков
ПА Ф-2 *		4480
ПДМС		7400
Полиариленсульфоноксид		4420

* Полиарилат Ф-2 в отличие от Ф-1 синтезирован на основе не изофталевой, а терефталевой кислоты.

совместимы. Для системы ПА — полисульфон $\Delta g_x < 0$, при этом на кривой зависимости $\Delta g_x = f(\omega_2)$ имеется выпуклый участок, что указывает на микрорасслаивание системы. Вторая пара олигомеров более совместима, чем первая.

Для обеих систем свободная энергия смешения блоков в блок-сополимере более положительна по сравнению со смешением химически не связанных олигомеров, т. е. наличие химических связей между блоками приводит к ухудшению их совместимости. Это согласуется с теоретическими расчетами Краузе [25] и противоречит работе Мейера [26]. Впоследствии Краузе [27] пришла к выводу, что могут иметь место различные случаи в зависимости от природы блоков. Очевидно, это нуждается в более детальной проверке как экспериментальной, так и теоретической, если принять во внимание, что в работах [25–27] была рассчитана только комбинаторная энтропия смешения.

Фазовое равновесие систем полимер — полимер

На рис. 9 представлена диаграмма состояния системы полизобутилен (ПИБ) — ПДМС, полученная Алленом с сотр. [28]. При соотношениях молекулярных масс компонентов 250 : 850 и 250 : 1350 пограничные кривые имеют вид немного искаженных бинодалей, что обычно связано с полимолекулярностью образцов [29]. Системы обладают верхней критической температурой растворения (ВКТР), которая возрастает по мере увеличения молекулярной массы одного из компонентов.

При увеличении молекулярной массы компонентов до 17 000 область гомогенного смешения резко сокращается и обе ветви бинодали идут практически параллельно друг другу, т. е. ВКТР не достигается. Аналогично ведет себя система полистирол — полизопрен [30], для которой при $M=20\,000$ обоих компонентов ВКТР также не достигается.

Мы пришли к такому же выводу независимым путем на основании данных по теплотам смешения полимеров [31], используя уравнение, предложенное в работе [32] для систем жидкость — жидкость

$$\frac{dx_i^{(r)}}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_i^{(r)} - \Delta \bar{H}_i^{(g)}}{T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{P,T}} \quad (6)$$

где $dx_i^{(r)}/dT$ — температурный коэффициент растворимости каждого компонента в каждом слое, $\Delta \bar{H}_i^{(r)}$ — парциальная теплота растворения каждого компонента в каждом из сосуществующих слоев, $\Delta \bar{H}_i^{(g)}$ — парциальная теплота образования так называемого гетерогенного комплекса, т. е. двухфазной системы, $(\partial \mu_i / \partial x_i)_{P,T}$ — изменение химического потенциала i -го компонента в растворе с увеличением его мольной доли при постоянных давлении и температуре (величина существенно положительная). Следовательно, знак температурного коэффициента растворимости определяется только знаком разности $\Delta \bar{H}_i^{(r)} - \Delta \bar{H}_i^{(g)}$. Подставляя в уравнение (6) значения $\Delta \bar{H}_i^{(r)}$ и $\Delta \bar{H}_i^{(g)}$, рассчитанные из кривых, аналогичных приведенным на рис. 5, б, мы получили значения температурных коэффициентов растворимости полимеров. Расчет показал, что составы фаз при повышении температуры не сближаются, т. е. для системы полимер — полимер при больших значениях молекулярных масс ВКТР невозможна. Это означает, что два ограниченно смешивающихся полимера при комнатной температуре не будут смешиваться неограниченно при нагревании.

значения $\Delta \bar{H}_i^{(r)}$ и $\Delta \bar{H}_i^{(g)}$, рассчитанные из кривых, аналогичных приведенным на рис. 5, б, мы получили значения температурных коэффициентов растворимости полимеров. Расчет показал, что составы фаз при повышении температуры не сближаются, т. е. для системы полимер — полимер при больших значениях молекулярных масс ВКТР невозможна. Это означает, что два ограниченно смешивающихся полимера при комнатной температуре не будут смешиваться неограниченно при нагревании.

Наоборот, наблюдается обратное явление ухудшения взаимной смешиваемости полимеров при нагревании. Впервые это наблюдали Рылов и Карпов [33], указавшие, что прозрачные пленки из смеси ПЭ—ПИБ при нагревании мутнеют и становятся снова прозрачными при охлаждении. Позднее в работе [34] было показано, что нагревание до 125° прозрачных

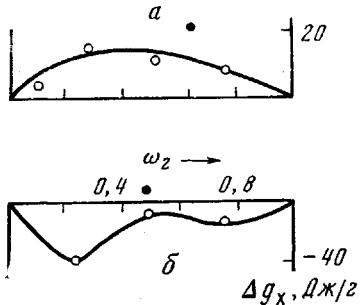


Рис. 8

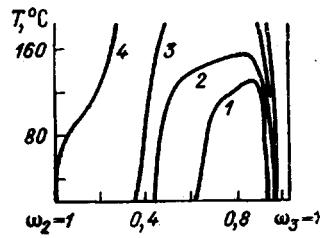


Рис. 9

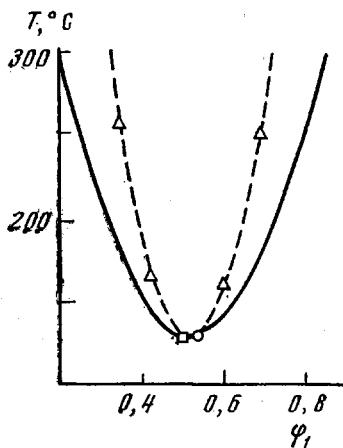


Рис. 10

Рис. 8. Свободная энергия смешения олигомерных аналогов блок-сополимеров:
а — ПДМС и ПА; б — полисульфона и ПА; темные точки — Δg_x смешения блоков в блок-сополимере

Рис. 9. Диаграмма состояния системы ПИБ — ПДМС при соотношениях молекулярных масс смешиемых компонентов 350:850 (1), 250:1350 (2), 440:1350 (3) и 250:17 000 (4)

Рис. 10. Бинодаль и спинодаль (пунктир) для системы полимер — полимер по Макмейстеру [35]

смесей ПС с поливинилметиленовым эфиром, полученных при определенных условиях, приводит к их помутнению. Макмейстер [35] также обнаружил уменьшение взаимной растворимости в последней системе и в других смесях полимеров. Им были рассчитаны термодинамические параметры смешения для такого рода систем на основе теории Пригожина — Флори и сделан вывод, что система полимер — полимер обладает НКТР. На рис. 10 представлены теоретически рассчитанные этим автором бинодаль и спинодаль для такого рода систем.

Следует отметить, что упомянутые выше критерии взаимной растворимости полимеров, а именно отрицательные энталпии и энтропии смешения, являются, как известно, термодинамическими критериями НКТР, и, следовательно, можно ожидать, что смеси, образованные из неограниченно смешиваемых полимеров, при нагревании могут претерпевать микрорасслаивание.

По-видимому, это представляет не только теоретический интерес, но может иметь и практическое значение, так как, меняя температурный режим смешения полимеров, можно получать смеси различной структуры.

Таким образом, термодинамические исследования полимерных смесей дают информацию об их поведении. Они позволяют понять причины взаимной растворимости полимеров, т. е. понять, почему полимеры, очень

схожие по химическому составу, не совмещаются, а несхожие — совмещаются. Это связано с одновременным и часто противоположным влиянием химического строения на энталпию и энтропию смешения. Термодинамика позволяет количественно оценить устойчивость системы и предсказать, какие условия приготовления смеси способствуют лучшему совмещению полимерных компонентов.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
18 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Папков, З. Роговин, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 10, 156, 1937; С. Папков, В. Каргин, З. Роговин, Ж. физ. химии, 10, 607, 1937; З. Роговин, В. Каргин, С. Папков, Ж. физ. химии, 10, 793, 1937; В. Каргин, С. Папков, З. Роговин, Ж. физ. химии, 13, 206, 1939.
2. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 15, 1029, 1941; A. Tager, V. Kargin, Acta Phys., 14, 703, 1941.
3. В. А. Каргин, Собрание сочинений, т. 1, «Наука», 1977.
4. A. Dobry, F. Boyer-Kashenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
5. В. Н. Кулезнев, В. А. Клыкова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 30, 255, 1968; В. Н. Кулезнев, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974.
6. Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., Б9, 692, 1967.
7. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.
8. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипоктина, Высокомолек. соед., А14, 1423, 1972.
9. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Ю. С. Бессонов, Europ. Polymer J., 11, 321, 1975.
10. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., А17, 2766, 1975.
11. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 1941, 2144, 1956.
12. Н. В. Михайлов, А. Г. Токарева, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 404, 1959.
13. G. Gee, Quart. Rev. Chem. Soc., 1, 265, 1947.
14. I. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot, The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
15. J. Huijmans, Physica, 27, 433, 1961.
16. Д. А. Паттерсон, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А11, 1814, 1967.
17. P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3507, 3515, 1964.
18. P. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.
19. Р. А. Бычков, Е. А. Гальперин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., А13, 1156, 1971.
20. P. J. Kern, J. Polymer Sci., 33, 524, 1958.
21. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, «Химия», 1970.
22. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», 1966.
23. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 21, 853, 1969.
24. Р. Кубо, Современная термодинамика, «Мир», 1970.
25. S. Krause, J. Polymer Sci., 7, А-2, 249, 1969.
26. D. J. Meier, J. Polymer Sci., C26, 81, 1969.
27. S. Krause, Macromolecules, 3, 84, 1970.
28. G. Allen, G. Gee, J. P. Nicholson, Polymer, 2, 8, 1961.
29. R. Konigsveld, L. A. Kleintjens, H. M. Schoffeleers, IUPAK Symposium on Macromolecules, Aberdeen, 1973.
30. D. McIntyre, N. Rounds, E. Compos-Lopez, Polymer Preprints, 10, 531, 1969.
31. А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Докл. АН СССР, 205, 1146, 1972; Высокомолек. соед., А17, 2383, 1975.
32. Н. А. Смирнова, А. Г. Морачевский, Вестник ЛГУ, 1966, № 16, 94.
33. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, Ж. физ. химии, 27, 579, 1953.
34. M. Bank, J. Leffingwell, Macromolecules, 4, 43, 1971.
35. L. P. McMaster, Macromolecules, 6, 760, 1973.