

**ОБ ОЦЕНКЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ И ТЕОРИИ РАСТВОРОВ**

Семенченко В. К., Ермакова Т. А.

Рассматривается поведение вторых производных изобарно-изотермического потенциала, представляющих собой коэффициенты устойчивости для механических смесей и растворов. Показано, что в области фазовых переходов для механических смесей экстремумы коэффициентов устойчивости наблюдаются при тех же давлениях и температурах, что и для чистых компонентов, а для растворов появляются при других температурах и давлениях. На основании изложенного предлагается новый подход к оценке совместимости смесей полимеров. Оценивается совместимость смеси ПП : ПЭ = 70 : 30 на основе поведения детермианта устойчивости смеси и чистых компонентов.

Совместимость полимеров с термодинамической точки зрения есть их взаимная растворимость с образованием раствора. Если при смешении образуется чисто механическая смесь, у которой не имеется никаких новых свойств по сравнению с ее компонентами, то говорят о несовместимости полимеров.

Термостатика указывает на ряд свойств, изменяющихся при образовании растворов, определяя которые можно с уверенностью сказать, имеем ли мы раствор или механическую смесь. При этом, однако, нужно помнить, что полимерные системы из-за наличия в них долговременных релаксационных процессов редко достигают состояния термодинамического равновесия, а неравновесная термодинамика для этих систем разработана еще недостаточно.

Поэтому при теоретическом рассмотрении ограничимся применением методов термостатики.

Будем рассматривать многокомпонентную систему, причем, пусть i – число компонентов. Поскольку измерения проводятся чаще всего при постоянных температуре T и давлении P , выберем за потенциал изобарно-изотермический потенциал Z

$$Z = Z(T, P, c_i), \quad (1)$$

где c_i – концентрация компонентов смеси (в весовых или мольных долях).

Для наших целей наиболее интересным является поведение вторых производных Z , представляющих обратные значения изодинамических коэффициентов устойчивости с обратным знаком [1].

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T^2} \right)_{P, c_i} = -\frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial P^2} \right)_{T, c_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, c_i}; \quad \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial c_i^2} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_{P, T} \quad (2)$$

Но

$$\frac{C_p}{T} > 0; \quad \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, c_i} > 0; \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \right)_{T, P} > 0 \quad (3)$$

Производная

$$\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial P} \right)_{c_i} = \left(-\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, c_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, c_i} \geqslant 0 \quad (4)$$

также представляет интерес, хотя знак ее не определен.

Фазовые переходы в полимерах и их растворах имеют большей частью непрерывный закритический характер и определяются по экстремумам вторых производных термодинамических потенциалов или коэффициентов устойчивости [1, 2].

Если мы имеем механическую смесь, в которой индивидуальные свойства компонентов сохраняются, то экстремумам коэффициентов устойчивости будут соответствовать те же P и T , что и чистым компонентам, только выраженные слабее в зависимости от состава смеси. В растворах (за исключением малых концентраций) экстремумы появляются уже при других P и T и даже иного характера, как это видно из выражения Z для раствора.

Ограничимся рассмотрением двухкомпонентной системы. Пусть N_1 и N_2 – число молей, а μ_1 и μ_2 – химические потенциалы невзаимодействующих компонентов системы. Для этого случая имеем

$$Z_1 = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 \quad (5)$$

или

$$Z = \frac{Z_1}{N_1 + N_2} = c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2, \quad (6)$$

где c_1 и c_2 — мольные концентрации компонентов смеси, $N_1 + N_2 = N = \text{const}$.

$$dZ = \left(c_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial T} + c_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{P, c_1, c_2} dT + \left(c_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial P} + c_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_{T, c_1, c_2} dP \quad (7)$$

$(\partial \mu_i / \partial c_i)_{P, T=0}$, так как $c_i = 1$

$$d^2Z = \left(c_1 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} + c_2 \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_{P, c_1, c_2} dT^2 + \left(c_1 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} + c_2 \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2} \right)_{T, c_1, c_2} dP^2 \quad (8)$$

Но $\left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T^2} \right)_{P, c_i} = -\frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial P^2} \right)_{T, c_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T -$

обратные коэффициенты устойчивости.

Мы измеряем не парциальные, а полные значения $\partial^2 Z / \partial T^2$ и $\partial^2 Z / \partial P^2$, равные

$$\frac{C_p}{T} = \frac{C_{p1} + C_{p2}}{T}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V_1}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial V_2}{\partial P} \right)_T \quad (9)$$

При рассмотрении термодинамических свойств растворов химический потенциал μ_i записывают через вспомогательную термодинамическую функцию — активность [1, 3]

$$\mu_i = \mu_{0i} + \theta \ln c_i f_i, \quad (10)$$

где $c_i f_i$ — активность данного компонента, f_i — коэффициент активности, μ_{0i} — химический потенциал чистого компонента, активность которого равна единице, $\theta = kT$.

При образовании раствора f_i изменяются и для чистых компонентов имеем

$$\mu_i = \mu_{0i} + \theta \ln f_i \quad (11)$$

Можно показать, что в первом приближении $\theta \ln f_i = \Psi_i$, где Ψ_i — средняя потенциальная энергия, учитывающая взаимодействие как одноименных, так и разноименных молекул.

Из равенства (6) с учетом выражения (11) для механической двухкомпонентной смеси получим

$$Z = c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2 = c_1 (\mu_{01} + \Psi_1) + c_2 (\mu_{02} + \Psi_2) = c_1 \mu_{01} + c_2 \mu_{02} + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \quad (12)$$

Для раствора потенциальную энергию можно представить как сумму потенциальных энергий взаимодействия одинаковых (Ψ_{11}, Ψ_{22}) и различных (Ψ_{12}, Ψ_{21}) молекул

$$\Psi_1 = \Psi_{11} + \Psi_{12} \quad (13)$$

$$\Psi_2 = \Psi_{22} + \Psi_{21} \quad (14)$$

Для этого случая из выражений (6) и (10) имеем

$$\begin{aligned} Z &= c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2 = c_1 (\mu_{01} + \theta \ln c_1 f_1) + c_2 (\mu_{02} + \theta \ln c_2 f_2) = \\ &= c_1 \mu_{01} + c_2 \mu_{02} + c_1 \theta \ln c_1 + c_1 \Psi_1 + c_2 \theta \ln c_2 + c_2 \Psi_2 \end{aligned} \quad (15)$$

Заменяя Ψ_1 и Ψ_2 , согласно выражениям (13) и (14), получим

$$Z = c_1 \mu_{01} + c_2 \mu_{02} + c_1 \theta \ln c_1 + c_2 \theta \ln c_2 + c_1 (\Psi_{11} + \Psi_{12}) + c_2 (\Psi_{22} + \Psi_{21}) \quad (16)$$

Учтем, что значения средней потенциальной энергии молекул зависят от температуры и от объема [1].

Следовательно, согласно выражениям (2)–(4), значения коэффициентов устойчивости C_p/T , $-(\partial V/\partial P)_T, c_i$ и $-(\partial V/\partial T)_{P, c_i}$ и положения их экстремумов, являющихся функциями P, T, c_i , будут изменяться.

Плавление полимеров не является равновесным фазовым переходом и поэтому поведение различных коэффициентов устойчивости неодинаково, так как одни из них определяются из статических измерений, другие, например $-(\partial P/\partial V)_S$, из динамических. Поэтому, чтобы оценить поведение системы более полно, необходимо при решении вопроса о совместности отдавать предпочтение детерминанту устойчивости $D = \frac{\partial(T, -P, \mu_1)}{\partial(V, S, N_1)}$ или его главному минору $D_1 = \left[\frac{\partial(T, -P)}{\partial(V, S)} \right]_{N_1}$, хотя вы-

воды можно делать и на основании поведения коэффициентов устойчивости. Заметим, что $D_t = (\partial T / \partial S)_P [-(\partial P / \partial V)_S] = (\partial T / \partial S)_V [-(\partial P / \partial V)_T]$ [1,6]

На рис. 1, 2 приведены результаты статических и динамических (акустических) измерений обратных значений коэффициентов устойчивости и детерминанта устойчивости ПЭ низкой плотности в области плавления (по данным работ [4, 5]).

Все коэффициенты устойчивости являются равноправными, поэтому экстремумы проявляются одновременно при статистических и динамических измерениях (рис. 1, 2).

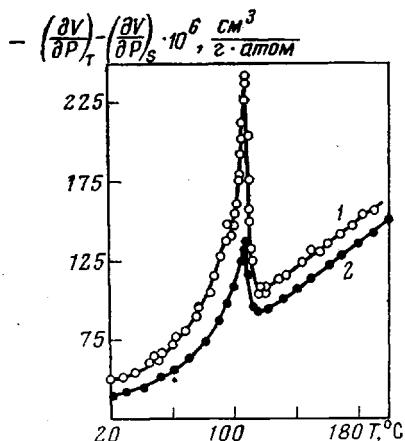


Рис. 1

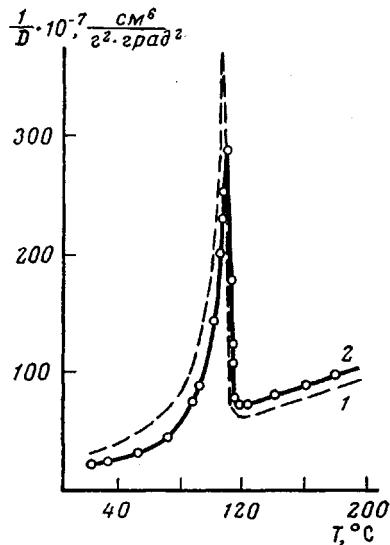


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость изотермической (1) и адиабатической (2) сжимаемости ПЭ по данным работы [4]

Рис. 2. Температурная зависимость обратного значения детерминанта устойчивости ПЭ на основе статических (1) и динамических методов (2) по данным работы [5]

Рис. 3. Температурная зависимость детерминантов устойчивости ПЭ (1), ПП (2) и главного минора детерминанта смеси ПП:ПЭ=70:30 (3) по нашим измерениям [6]

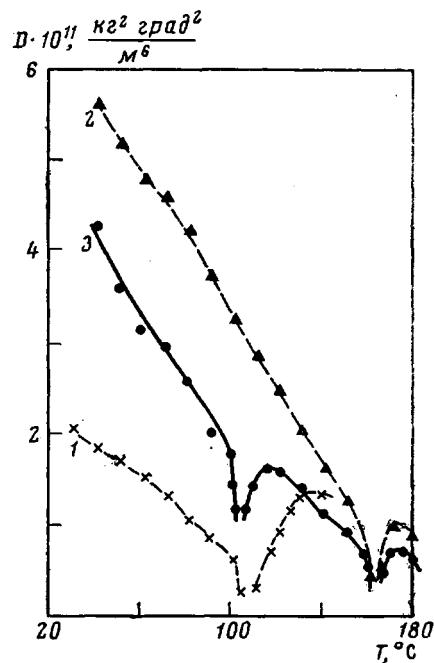


Рис. 3

Однако $-(\partial V / \partial P)_S$, подобно диэлектрической проницаемости ϵ , термодинамическим аналогом которой она является, зависит от частоты, уменьшаясь с ее увеличением.

Это подтверждается сравнением статических и акустических данных для обратных значений коэффициентов устойчивости и детерминанта устойчивости ПЭ высокого давления (рис. 1 и 2).

В нашей работе проверялась возможность использования данных динамических методов для оценки совместимости двухкомпонентной системы ПП:ПЭ=70:30 вес.%. Материалами для приготовления смесей были ПП с индексом расплава 2,98 и ПЭ низкой плотности с индексом расплава 5,78 г/10 мин. Образцы кристаллизовались из расплава [6].

На рис. 3 представлены главный минор детерминанта устойчивости смеси и детерминанты устойчивости чистых компонентов на основе наших экспериментальных данных по скорости ультразвука и данных по теплоемкости других авторов [6, 7]. Из рис. 3 видно, что минимумы детерминантов (или главного минора) чистых компонентов наблюдаются при тех же температурах, что и для смеси, что свидетельствует о ее несовместимости.

Предлагаемый нами впервые подход к оценке совместимости смесей полимеров на базе термодинамической устойчивости и теории растворов приводит к выводу, что акустические методы, хотя и дают неравновесные значения коэффициентов устойчивости (вследствие больших времен релаксации полимеров), но могут быть использованы наряду со статическими методами для подобного анализа [4, 6, 8, 9].

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Калужский государственный педагогический
институт им. К. Э. Циолковского

Поступила в редакцию
12 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. K. Семенченко*, Извбранные главы теоретической физики, «Просвещение», 1966, стр. 81.
2. *B. K. Семенченко*, Коллоидн. ж., 24, 323, 612, 1962.
3. *B. A. Киреев*, Краткий курс физической химии, «Химия», 1969, стр. 313.
4. *M. M. Мартынюк, B. K. Семенченко*, Коллоидн. ж., 25, 190, 1963.
5. *H. A. Борделиус*, Кандидатская диссертация, Москва, МОПИ, 1966.
6. *T. A. Ермакова*, Кандидатская диссертация, Москва, МОПИ, 1974.
7. *B. E. Гуль, E. A. Пенская, H. A. Занемоц, T. A. Занина*, Высокомолек. соед., A13, 1156, 1971.
8. *И. И. Перепечко*, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 148.
9. *T. A. Ермакова*, Сб. Исследование фазовых переходов и физико-химических свойств вещества методами молекулярной акустики, Тула, 1973, стр. 39, 55.

ON THE ASSESSMENT OF THE COMPATIBILITY OF POLYMERS ON THE BASIS OF THE THERMODYNAMIC STABILITY AND THE THEORY OF SOLUTIONS

Semenchenko V. K., Ermakova T. A.

Summary

The behavior of the second derivatives of the isobaric-isothermal potential, which represent the stability coefficients for mechanical mixtures and solutions, is considered. It has been found that for mechanical mixtures in the phase transition region the extreme values of the stability coefficients are observed at the same pressures and temperatures as for pure components, whereas for solutions they appear at other temperatures and pressures. A new approach to the assessment of the compatibility of a polymer mixture is suggested. The compatibility of the mixture polypropylene : polyethylene=70 : 30 is assessed from the behavior of the stability determinant of a mixture and pure components.