

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1980

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В РАСПЛАВАХ И СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ФОРМИРУЮЩИХСЯ ИЗ НИХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

*Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д.,
Лашук А. А.*

Методом обращенной газовой хроматографии определены параметры термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса χ_{23} между компонентами в расплаве и степень кристалличности смесей олигомеров олигоэтиленгликоля (ПЭГ-15 000) с олигоэтиленгликольдицинатом (ПЭГА-2000), олигопропиленгликolem (ППГ-1050), олигостиролом (ПС-3040) и парафином с М-270, а также смесей ПЭГА с ППГ, ПЭГ-2000 – ПЭГ-40 000, полиэтилена низкой плотности с полиоксиметиленом. Показано, что практически для всех систем концентрационная зависимость степени кристалличности аналогична концентрационной зависимости параметров χ_{23} . Сделан вывод о том, что для термодинамически менее устойчивых смесей в расплаве характерной является повышенная степень кристалличности системы в твердом состоянии, в то время как для термодинамически более устойчивых систем степень кристалличности при их охлаждении понижается.

Несмотря на то что в области получения и эксплуатации изделий из полимерных композиционных материалов на основе двух или более полимеров накоплен огромный технологический опыт, проблема подбора соответствующих полимерных пар, а также прогнозирования их физико-химических и физико-механических свойств с научной точки зрения пока еще окончательно не решена. В связи с этим в последние годы особое внимание уделяется выяснению основных закономерностей формирования структуры и свойств таких систем в тех или иных условиях их получения. В большинстве случаев смешение полимеров и их переработку ведут при высоких температурах, где компоненты находятся в вязкотекучем состоянии, либо из растворов в общих растворителях. И в том и в другом случае на процесс формирования структуры таких систем существенное влияние должны оказывать кинетические эффекты из-за высокой вязкости компонентов, причем как при получении смеси из расплава, так и из раствора, поскольку в последнем случае конечная стадия формирования смеси протекает в условиях высокой концентрации и, следовательно, высокой вязкости раствора. Характер проявления кинетических эффектов как в процессе смешения, так и раздела фаз в огромной степени должен зависеть от термодинамической совместимости компонентов в исходном состоянии системы. Результатом влияния этих двух факторов являются образование промежуточных областей разной протяженности [1–3], аномалии реологического поведения расплавов [4], наличие тех или иных типов температурных переходов [1, 2, 5], морфологических и структурных особенностей системы [6, 7].

Цель данной работы — установление взаимосвязи между характером термодинамического взаимодействия компонентов в расплаве со степенью кристалличности полимерных смесей, сформированных из таких распла-

вов. Для решения этой задачи методом обращенной газовой хроматографии нами определены параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{23} между компонентами в расплаве и степень кристалличности смесей, полученных охлаждением расплава до комнатной температуры от тех температур, при которых определены параметры термодинамического взаимодействия между компонентами расплавленной смеси.

В качестве объектов исследования были выбраны смеси олигомеров олигоэтиленгликоля (ПЭГ-15 000) с олигоэтиленгликольадипинатом (ПЭГА-2000), олигопропиленгликолем (ППГ-1050), олигостиролом (ПС-3040) и парафином с М-270, а также смеси ПЭГА с ППГ, ПЭГ-2000 — ПЭГ-40 000, полиэтилена низкой плотности (ПЭ) с полиоксисиленом (ПОМ).

Смеси олигомеров наносили из растворов в общем растворителе на твердую подложку, в качестве которой были использованы Рисорб BLK, цветохром и стеклянные шарики. Сплавы ПЭ с ПОМ готовили путем экструзии расплавов порошковой смеси при 453К. Полученные смеси размельчали на шаровой мельнице при температуре жидкого азота и смешивали со стеклянными шариками диаметром 0,3–0,5·10⁻³ м, которыми и загружали хроматографическую колонку. Во всех случаях брали по 1·10⁻³ кг порошка, при этом отбирали такую фракцию, для которой степень кристалличности уже не зависела от диаметра частиц [8]. Для получения истинных удельных удерживаемых объемов при соответствующих температурах вычитали вклад в V_g , вносимый непокрытой поверхностью стеклянных шариков. Эксперименты проводили на хроматографах «Хром-2» и «Хром-41» с воздушными терmostатами и ионизационно-пламенными детекторами. В качестве газа-носителя использовали азот. Методика газохроматографических опытов была подобна описанной в [9].

Параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса между компонентами смеси χ_{23} определяли по уравнению, предложенному Паттерсоном с сотр. [10].

$$\begin{aligned} \chi_{123} &= \left(\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3 - \frac{V_1}{V_2}\chi_{23}\varphi_2\varphi_3 \right) = \\ &= \ln \frac{273,2 \cdot R \cdot (w_2v_2 + w_3v_3)}{V_g V_1 p_1} - \sum \left(1 - \frac{V_1}{V_i} \right) \varphi_i - \frac{p_1}{RT} (B_{11} - V_1), \end{aligned} \quad (1)$$

где χ_{123} — параметр термодинамического взаимодействия сорбат — смесь, χ_{12} и χ_{13} — то же для сорбата с индивидуальными компонентами смеси, φ_2 и φ_3 — объемные доли компонентов смеси, V_1 , V_2 и V_3 — мольные объемы сорбата и компонентов смеси. Остальные параметры имеют общепринятые в газовой хроматографии обозначения [9].

Так как значения параметров взаимодействия между сорбатом и индивидуальными компонентами рассчитываются по уравнению типа

$$\chi_{1i} = \ln \frac{273,2 R v_i}{V_g V_1 p_1} - \left(1 - \frac{V_1}{V_i} \right) - \frac{p_1}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (2)$$

из уравнений (1) и (2) легко получить выражение, более удобное для практических расчетов, так как в него не входят V_2 , V_3 , B_{11} и ряд других параметров

$$\chi_{23}^* = \frac{V_1}{V_2} \chi_{23} = \ln V_g - \sum \varphi_i \ln V_{gi} + \sum \varphi_i \ln v_i - \ln (w_2v_2 + w_3v_3) \quad (3)$$

Для определения степени кристалличности α использовали уравнение типа [11]

$$\alpha = \left[1 - \frac{V_g(B)}{V_g(A)} \right] \cdot 100\% \quad (4)$$

Использование этого уравнения возможно в том случае, когда наклоны зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры ниже и выше температур переходов одинаковы для данного состава смеси. В нашем случае это условие соблюдалось, поэтому уравнение (4) было использовано нами без каких-либо предосторожностей.

Для сравнительных оценок параметров χ_{23}^* для разных смесей их значения были отнесены к величине сегмента того или иного олигомера в качестве которого было выбрано мономерное звено (для смесей ПЭГ с ПС, ПЭГА, ППГ, парафином χ_{23}^* рассчитывали на сегмент ПЭГ, для смеси ПЭГА-ППГ — на сегмент ПЭГА, для смеси ПЭ-ПОМ — на сегмент ПЭ), т. е. в данном случае получали значения $\chi_{23}^* = (v/V_2)\chi_{23}$, где v — объем сегмента.

Система считается совместимой, если значения параметров χ_{23}^* меньше крити-

ческих значений, которые рассчитывали по уравнению [12]

$$\chi_{23}^{*} = \frac{v}{V_2} \chi_{23} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{v}{V_2} \right)^{1/2} + \left(\frac{v}{V_3} \right)^{1/2} \right]^2, \quad (5)$$

или если χ_{23}^* отрицательны.

На рис. 1—5 приведены значения параметров термодинамического взаимодействия χ_{23}^* между компонентами расплава для изученных бинарных систем, а также их степень кристалличности в зависимости от состава смеси. Эти параметры были определены при тех температурах, от которых смеси охлаждали до комнатной температуры. Видно, что практически для всех

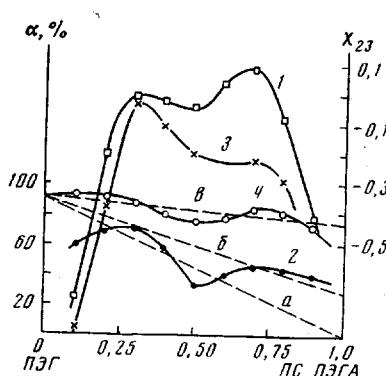


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость параметров χ_{23} (1, 3) и степени кристалличности (2, 4) от состава для смесей ПЭГ-ПС (1, 2) и ПЭГ-ПЭГА (3, 4). Пунктир — аддитивная зависимость степени кристалличности для смеси ПЭГ-ПС без (2) и с учетом степени кристалличности ПС (6), для смеси ПЭГ-ПЭГА (4)

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности (1) и параметров χ_{23} (2), χ_{23n} (3), χ_{23s} (4) от состава смеси парафин — ПЭГ

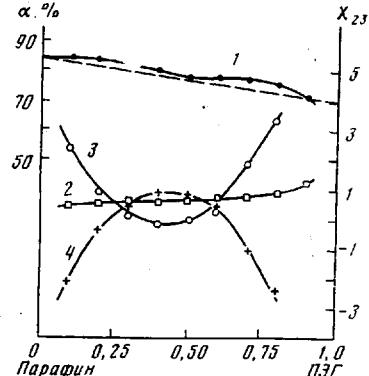


Рис. 2

систем кроме ПЭГ — ППГ и ПЭГА — ППГ проявляется удивительная симбатность в характере изменения параметров χ_{23}^* и степени кристалличности смесей от состава, а именно — максимуму χ_{23}^* отвечает максимум степени кристалличности и наоборот. Интересным является тот факт, что для некоторых смесей (ПЭГ — ПС, ПЭГ — ПЭГА и ПЭГ — ПЭГ) наблюдается бимодальный характер концентрационной зависимости χ_{23}^* . При этом бимодальность наблюдается и для концентрационной зависимости степени кристалличности смесей. Анализ этих данных позволяет прийти к следующему заключению. Если в расплаве смесь термодинамически менее устойчива, то степень кристалличности системы увеличивается. При повышении термодинамической устойчивости системы в расплаве степень кристалличности смеси при ее охлаждении уменьшается. Это особенно четко прослеживается на таких системах, как смеси ПЭГ — ПС, ПЭГ — ПЭГА, ПЭГ — ПЭГ, ПЭГ — парафин* (рис. 1—3), т. е. эти данные свидетельствуют о том, что при кристаллизации из расплава, где компоненты смеси термодинамически совместимы, при равных скоростях охлаждения фазовое расслоение заторможено, что и ведет к понижению степени кристалличности системы. В противном случае, т. е. когда смесь термодинамически неустойчива, разделение на фазы идет более полно, следствием чего и является повышение степени кристалличности. Кажущимся противоречием

* Для смеси ПЭГ — анионный ПС-3040 на первый взгляд может показаться, что степень кристалличности смеси больше аддитивной при больших содержаниях ПС (рис. 1). Между тем данные рис. 6 показывают, что анионный ПС, по-видимому, частично кристалличен, так как помимо первого перехода при 314,3 К, соответствующей температуре стеклования, наблюдается и второй переход при 413,2 К, который может быть отнесен к температуре плавления кристаллической фазы ПС. С учетом этого факта кажущийся эффект увеличения α больше аддитивного исчезает (рис. 1).

с этим выводом могут служить данные рис. 4 для системы ППГ — ПЭГА, из которого видно, что для системы ПЭГА — ППГ, сформированной из расплава, где $\chi_{23}^* > \chi_{23(kp)}$, степень кристалличности меньше аддитивной. На самом деле это система со специфическими взаимодействиями (водородные связи), резкое ослабление которых происходит при повышенной температуре [13], приводя к $\chi_{23}^* > \chi_{23(kp)}$. При низких температурах $\chi_{23}^* < \chi_{23(kp)}$, т. е. система совместима. Действительно, для всех систем при формировании их из расплава, где компоненты термодинамически совместимы, следует ожидать понижения степени кристалличности. Причиной

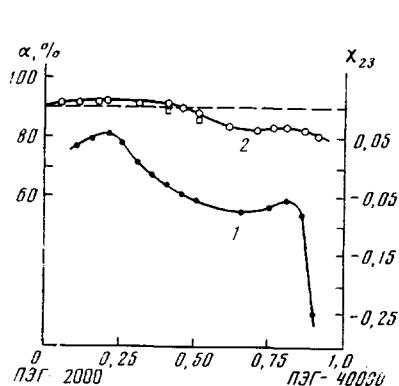


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметра χ_{23} (1) и степени кристалличности (2) от состава для смеси ПЭГ-2000 – ПЭГ-40 000

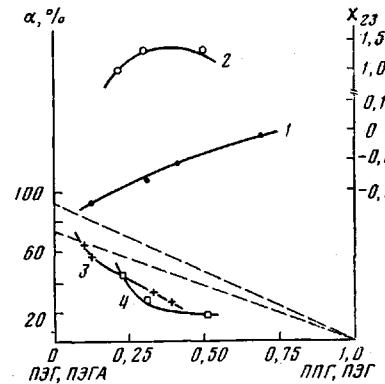


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость параметров χ_{23} (1, 2) и степени кристалличности (3, 4) от состава для смесей ПЭГ-ППГ (1, 3) и ПЭГА-ПЭГ (2, 4)

уменьшения степени кристалличности смесей, полученных из расплавов в условиях термодинамической совместимости компонентов, может быть резкое замедление кинетики фазового расслоения при охлаждении системы. Согласно теории [14], размер доменов при разделении фаз равен

$$\lambda_{\max} = \frac{2\pi l}{\left[3 \frac{|T_s - T|}{T} \right]^{1/2}}, \quad (6)$$

где λ_{\max} — размер доменов в начале фазового расслоения, T_s — температура, соответствующая спинодали, l — радиус действия межмолекулярных сил. Из уравнения (6) видно, что чем ниже температура (т. е. больше разность между температурой, соответствующей спинодали, и температурой, до которой система охлаждена), тем меньше размер доменов, образующихся при начале фазового расслоения. Следовательно, быстрое охлаждение системы может привести к ситуации, когда домены вообще не смогут образоваться, и мы получим структуру переохлажденного расплава [1], причиной чему является большая вязкость системы. МакМастер, в частности, показал, что даже при температуре, близкой к температуре фазового разделения, прогрев пленок из смеси сополимера стирол — акрилонитрил с ПММА в течение 2 час приводит к увеличению доменов лишь вдвое, т. е. в результате быстрого охлаждения расплава имеется возможность получить метастабильное состояние системы, которое может сохраняться очень долго. В этом случае такие системы могут рассматриваться как «квазивновесные» [15], примером чему может служить система ПС — поливинилметиловый эфир [16]. Система, сформированная в условиях термодинамической совместимости компонентов, в определенных интервалах температур расслаивается на две фазы в течение недель и даже месяцев. Эти за-

кономерности в принципе характерны и для системы ПЭ — ПОМ (рис. 5), полученной при 453К. Этой температуре соответствует зависимость χ_{23}^* от состава, представленная кривой 4 на рис. 5. Видно, что в области 10—90%—ного содержания ПОМ $\chi_{23}^* > \chi_{kp}$, т. е. система термодинамически несовместима при данной температуре. В этой же области составов степень кристалличности смеси практически близка к аддитивной (рис. 5, кривая 1). В области малых содержаний ПЭ $\chi_{23}^* < 0$, что характерно для термодинамически совместимых систем; в этой же области составов степень кристалличности смеси меньше аддитивной, т. е. небольшие добавки ПЭ к ПОМ приводят к резкому торможению процесса кристаллизации ПОМ (и, вероятно,

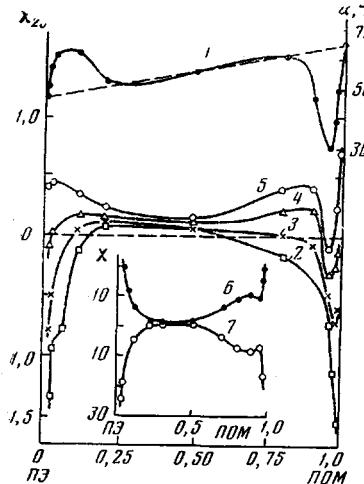


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость степени кристалличности (1) и параметров χ_{23}^* (2–5), χ_n (6), χ_s (7) от состава для смеси ПЭ–ПОМ при температурах 476 (2), 465 (3), 453 (4) и 445К (5)

Рис. 6. Зависимость $\lg V_g$ от $1/T$ для ПС-3040

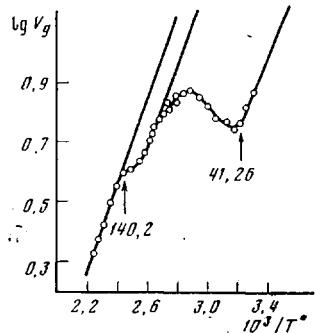


Рис. 6

ПЭ) из расплава. Эти небольшие добавки ПЭ, по-видимому, могут рассматриваться как стабилизаторы дисперсной фазы, возникающей при кристаллизации ПОМ из расплава. При малых содержаниях ПОМ и ПЭ наблюдается значительное повышение степени кристалличности системы по сравнению с аддитивными значениями (рис. 2). По-видимому, такое существенное увеличение степени кристалличности связано с тем, что кристаллизация ПЭ происходит в присутствии уже сформировавшихся твердых частиц ПОМ (различие по температурам кристаллизации ПЭ и ПОМ достигает почти 60°), которые могут рассматриваться как твердый наполнитель. Поскольку из-за высокой вязкости системы частицы ПОМ не могут выделяться в самостоятельную сплошную фазу, они могут быть центрами кристаллизации (зародышами) по аналогии с обычными минеральными наполнителями [17].

Остановимся еще на одном факте. Согласно Томпа [18], параметр χ включает два члена

$$\chi = \chi_n + \chi_s, \quad (7)$$

где χ_n — некомбинаториальный вклад в энタルпию смешения, а χ_s — некомбинаториальный вклад в энтропию смешения. Если $\chi_n > 0$, некомбинаториальный вклад в энталпию смешения положителен. В случае $\chi_s < 0$ некомбинаториальный вклад в энтропию смешения тоже положителен. Следовательно, увеличение положительного некомбинаториального вклада в энталпию смешения может быть скомпенсировано положительным некомбинаториальным вкладом в энтропию смешения и таким образом уменьшить χ . В данном случае важно соотношение этих параметров. В на-

шем случае для системы ПЭ — ПОМ (а также ПЭГ — парафин (рис. 2)) в области малых содержаний одного из компонентов χ мало, несмотря на большие положительные значения χ_H , из-за больших отрицательных значений χ_S . Следовательно, суммарный некомбинаториальный вклад в χ небольшой. Эти данные еще раз свидетельствуют о некорректности использования выводов теории Гильдебранда при применении одно- или двухразмерных параметров растворимости, так как энталпийная часть параметра χ не может свидетельствовать о совместимости (т. е. $\Delta H_m \approx \Delta G_m$). Имеется много примеров, показывающих, что при больших положительных значениях χ_H , но больших отрицательных значениях χ_S , системы совместимы (по ΔG_m). Особенна велика роль χ_S , когда χ_H малы или отрицательны.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о существовании непосредственной взаимосвязи между термодинамическим состоянием системы в расплаве и сформированной из него структурой материала в твердом состоянии по крайней мере для кристаллизующихся систем. Вопрос заключается в том, является ли этот вывод общим и для смесей аморфных полимеров. Поэтому задачей является выяснение особенностей формирования структуры именно смесей аморфных полимеров, в частности изучение кинетики формирования надмолекулярных образований в таких системах, их размеров и полидисперсности в зависимости от условий приготовления смеси. Работ в этой области пока очень мало [7].

В заключение следует отметить, что данные о взаимосвязи термодинамического состояния системы в расплаве и степени кристалличности изучены при условии, когда смеси для всех составов охлаждались с постоянной скоростью от одной и той же температуры расплава. В принципе, даже при быстром охлаждении термодинамическая устойчивость системы изменяется, поэтому представляет интерес исследовать зависимость структуры смеси постоянного состава, которая охлаждалась бы из расплавов, приготовленных при разных температурах. Авторы работают в этом направлении.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25 VII 1979

Литература

1. A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Игнатова, Докл. АН УССР, **Б 3**, 629, 1975.
2. C. Elmquist, S. R. Swanson, *Europ. Polymer J.*, **11**, 789, 1975.
3. С. С. Воюцкий, А. Н. Каменская, Н. М. Фодиман, *Механика полимеров*, 1966, № 3, 446.
4. Ю. С. Липатов, В. Ф. Шумский, Е. В. Лебедев, А. Е. Нестеров, Докл. АН ССРР, **244**, 148, 1979.
5. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, Т. Д. Игнатова, Докл. АН ССРР, **220**, 637, 1975.
6. В. Ф. Шумский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, *Коллоидн. ж.*, **38**, 949, 1976.
7. L. M. Robeson, A. B. Furtek, *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 645, 1979.
8. P. Hudec, *Makromolek. Chem.*, **178**, 1187, 1977.
9. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, *Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров*, «Наукова думка», 1976.
10. D. D. Deshande, D. Patterson, H. R. Schreiber, C. S. Su, *Macromolecules*, **7**, 530, 1974.
11. G. E. Guillet, A. N. Stein, *Macromolecules*, **3**, 102, 1970.
12. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
13. Т. Д. Игнатова, Кандидатская диссертация, Киев, ИХВС АН УССР, 1978.
14. L. R. McMaster, *Polymer Preprints*, **15**, 254, 1974.
15. И. Пригожин, Р. Дефэй, *Химическая термодинамика*, «Наука», 1966.
16. T. K. Kwei, T. Nishi, R. F. Roberts, *Macromolecules*, **7**, 667, 1974.
17. Ю. С. Липатов, *Физическая химия наполненных полимеров*, «Химия», 1977.
18. H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworths, London, 1956, p. 182.

THE THERMODYNAMICAL COMPATIBILITY OF COMPONENTS
IN MELTS AND DEGREE OF CRYSTALLINITY OF POLYMER
MIXTURES FORMED FROM THOSE

Nesterov A. Ye., Lipatov Yu. S., Ignatova T. D., Lashuk A. A.

Summary

Using the method of reversed gas chromatography the Flory - Huggins parameters χ_{23} of thermodynamical interactions between melted components and the degree of crystallinity for the oligomeric mixtures of oligoethyleneglycol (PEG-15 000) with oligoethyleneglycoladipate (PEGA-2000), oligopropylene glycol (PPG-1050), oligostyrene (PS-3040) and paraffin with M -270 as well as for the mixtures of PEGA with PPG, PEG-2000, PEG-40 000, low density polyethylene with polyoxymethylene, have been determined. It was shown that practically for all systems the concentration dependence of the degree of crystallinity is analogous with the concentration dependence of χ_{23} parameters. The conclusion was made that for less thermodynamically stable mixtures the elevated degree of crystallinity of the system in solid state is an important characteristic, while the degree of crystallinity of more thermodynamically stable systems is lowered with their cooling.
