

3. Ю. А. Ольдекоп, Л. А. Чуркина, Т. Д. Зверева, И. А. Шингель, Ж. общ. химии, 48, 574, 1978.
 4. H. C. Bailey, G. W. Godin, Trans. Faraday Soc., 52, 68, 1956.
 5. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. «Наука», 1971, стр. 10; W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106; W. G. Bentruide, J. G. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1561, 1962.
 6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 114.
 7. В. П. Карташев, В. А. Драч, Е. М. Баранцевич, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., A19, 1226, 1977.
 8. А. Ф. Николаев, Технология пластических масс, «Химия», 1977, стр. 39.
-

УДК 541.64:536.7

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ

Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Руденко И. В.

Хорошо известно, что полимеры, очень близкие по своему химическому строению, не совмещаются друг с другом, в то время как наблюдается хорошая совместимость полимеров, сильно отличающихся по строению макромолекул [1, 2], например нитрат целлюлозы и поливинилацетата. Однако это не означает, что термодинамическая совместимость полимеров не зависит от их химического строения. Она несомненно от этого зависит, но зависит сложным образом и обусловлена не только межмолекулярным взаимодействием, которое проявляется в теплотах или энталпиях смешения, но и энтропией смешения, которой в течение многих лет пренебрегали [3, 4].

В работах [5—7] была отчетливо показана роль изменения энтропии при смешении полимеров. Экспериментальное определение этого параметра стало возможным благодаря тому, что был предложен метод определения свободной энергии смешения полимеров [8—11] и для ряда систем были определены значения ΔG , ΔH и ΔS [6, 7]. Результаты этих исследований показали, что для двух изученных совместных полимерных систем (нитрат целлюлозы (НЦ) — поливинилацетат и НЦ — полиметилметакрилат) наблюдаются отрицательные значения энтропии и энталпии смешения ($\Delta S < 0$ и $\Delta H < 0$). При этом $|\Delta H| > |T\Delta S|$ и, следовательно, $\Delta G < 0$. Эти данные были истолкованы в том смысле, что данные совместимые полимеры образуют общие упорядоченные и прочные надмолекулярные структуры.

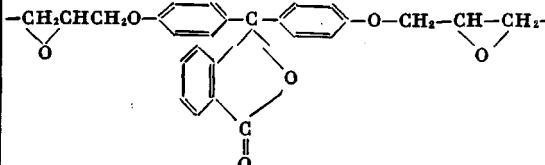
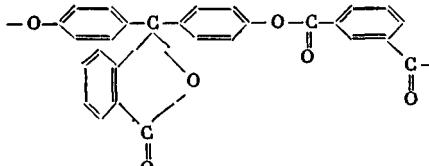
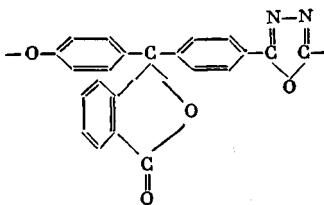
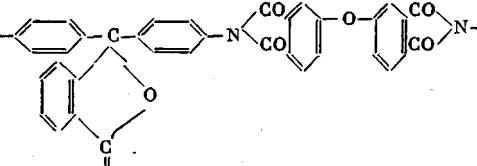
Представляло интерес выяснить поведение и других совместимых полимерных композиций. С этой целью были взяты три системы, одним из компонентов которых были ароматические полимеры, а другим — эпоксидная смола (ЭСФ). Свободная энергия смешения для этих систем была определена ранее, и все системы являются совместимыми [12].

Объекты исследования были те же, что и в работе [12], их характеристики приведены в табл. 1. Все полимеры содержат в составе макромолекул остаток бисфенола с фталидной группировкой, эта же группировка входит в состав молекул эпоксидной смолы ЭСФ.

Для термохимических измерений образцы индивидуальных компонентов и смесей готовили в виде пленок толщиной порядка 5 мкм из 1%-ных растворов в тетрахлорэтане. Полученные пленки сушили при температуре 60° и остаточном давлении 10^{-2} tor до постоянного веса. Все пленки систем эпоксидная смола — полигетероарилен были прозрачными.

Экспериментально измеряли теплоты растворения смолы ΔH_1 , полигетероарилена ΔH_2 и их смесей ΔH_{12} разного состава в хлороформе, который, так же как и тетрахлорэтан, предварительно очищали по соответствующим методикам. Измере-

Характеристики изученных полимеров

Полимер	Химическая формула повторяющегося звена	MM	$[\eta]$, $\delta \text{эф}/2$ (хлорформ, 25°)
Эпоксидная смола ЭСФ		430	-
Полиарилат Ф-1		$9,5 \cdot 10^4$	-
Полиоксадиазол ПОД-1		-	0,700
Полиимид ДФО		-	0,607

ние тепловых эффектов смешения проводили при помощи микрокалориметра типа Кальве с максимальной чувствительностью 0,007 дж/час. Абсолютная ошибка в измерении тепловых эффектов порядка 1–10 дж составляла $\pm 0,05$ дж.

В табл. 2 приведены значения теплот растворения всех объектов. Как видно, все изученные полигетероарилены растворяются в хлороформе экзотермически и эффект очень велик, что характерно для ароматических полимеров [13]. Эпоксидная смола растворяется с меньшим выделением тепла. Теплоты растворения смесей занимают промежуточное место.

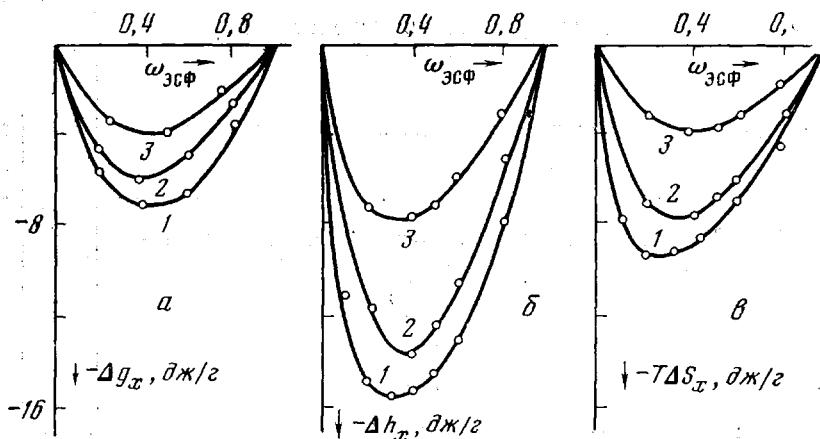
Приведенные в табл. 2 данные были использованы для расчета средней энталпии взаимодействия полимеров с эпоксидной смолой ЭСФ, который проводили по уравнению [10]

$$\Delta h_s = \omega_1 \Delta H_I + \omega_2 \Delta H_{II} - \Delta H_{III}, \quad (1)$$

где ω_1 и ω_2 — массовые доли полимеров в полимерной композиции. Зная ΔH_x и ΔG_x [12] для изученных систем, рассчитывали энтропию смешения полимеров по уравнению

$$\Delta G_x = \Delta H_x - T\Delta S_x \quad (2)$$

Все полученные результаты представлены на рисунке. Видно, что для всех систем полимер — олигомер наблюдаются отрицательные значения всех параметров смешения, т. е. те же закономерности, что и для вышеуказанных двух систем. При этом абсолютные значения величин



Зависимость свободной энергии (*a*), энталпии (*б*) и энтропии (*в*) смешения эпоксидной смолы ЭСФ с полиарилатом Ф-1 (1), полиоксациазолом ПОД-1 (2) и полимиидом ДФО (3) от весовой доли ЭСФ

ΔG_x , ΔH_x и $T\Delta S_x$ значительно больше, чем для систем полимер — полимер [4, 5]. Это означает, что полимер лучше смешивается с олигомером, чем с полимером, что согласуется с данными других работ [14, 15].

Из уравнения (2) следует, что отрицательные значения ΔH способствуют отрицательным значениям ΔG , т. е. благоприятствуют смешению компонентов. Но иногда вызывает недоумение тот факт, что самопроизвольное образование истинного раствора сопровождается не возрастанием, а уменьшением энтропии. Это недоумение основано на привычном представлении о возрастании энтропии в самопроизвольных процессах, что полностью справедливо для изолированных систем. В неизолированной системе в самопроизвольных процессах возрастает только комбинаторная энтропия, обусловленная перестановками разнородных молекул [16]. Для систем полимер — полимер она ничтожно мала. Однако в результате взаимодействия между молекулами в системе могут самопроизвольно возникать упорядоченные надмолекулярные образования, т. е. самопроизвольно система стремится не к беспорядку, а к упорядочению.

Таблица 2
Теплоты растворения полимеров
и их смесей в хлороформе

Система	[ЭСФ], вес. %	Среднее зна- чение тепло- ты растворе- ния в хлоро- форме, дж/г
ЭСФ — Ф-1	0	-55,9
	20	-29,5
	30	-31,5
	50	-26,6
	80	-23,9
	100	-26,3
ЭСФ — ПОД-1	0	-62,0
	20	-43,5
	30	-37,7
	50	-32,5
	80	-26,8
	100	-26,3
ЭСФ — ДФО	0	-48,5
	20	-36,7
	30	-34,0
	80	-27,0
	100	-26,3

Возможность образования таких структур несомненно связана с химической природой компонентов — конфигурацией и конформацией их молекул, которые должны обеспечивать совместную укладку молекул разного типа и прочность связи между ними. В изученных в данной работе системах оба компонента (полигетероарилен и эпоксидная смола) имеют близкое химическое строение, в их молекулах содержатся ароматические фрагменты с фталидным циклом. Это способствует их совместной укладке, которая закрепляется $\pi-\pi$ -взаимодействием ароматических колец, а также диполь-дипольным взаимодействием молекул. Отсюда отрицательные значения ΔH и ΔS . Малейшее изменение в химическом строении молекул, например переход от полиарилата к полиоксациазолу

золу и к полиимиду, приводит к изменению величин ΔG , ΔH и ΔS . Однако во всех случаях $|\Delta H| > |T\Delta S|$, и поэтому $\Delta G < 0$, т. е. наблюдается основной критерий совместимости.

Необходимо подчеркнуть, что наличие отрицательных значений ΔH и ΔS само по себе еще не свидетельствует о совместимости полимеров. Если при этом $|\Delta H| < |T\Delta S|$, то $\Delta G > 0$, и полимеры не совмещаются.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
25 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dobry, F. Boyer-Kawenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
2. R. L. Kern, R. J. Slocum, J. Polymer Sci., 15, 183, 1955.
3. G. Gee, Quart. Rev., 1, 265, 1947.
4. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956.
5. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.
6. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Ю. С. Бессонов, Европ. Полимер. J., 11, 321, 1975.
7. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Ю. С. Бессонов, Л. В. Адамова, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.
8. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
9. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2690, 1972.
10. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1659, 1977.
11. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
12. Л. В. Адамова, А. А. Тагер, Н. Д. Карпова, Н. Т. Неруш, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, И. А. Булгакова, Высокомолек. соед., A21, 388, 1979.
13. А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Е. Я. Сивкова, В. А. Ануфриев, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A21, 2136, 1979.
14. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. С. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
15. Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., B9, 692, 1967.
16. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966.

УДК 541.64:539.2

О ПРОСТРАНСТВЕННОМ СТРУКТУРИРОВАНИИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ И ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

**Коноваленко В. В., Коноваленко Н. Г., Шумный Л. В.,
Иванчев С. С.**

Сшивющиеся композиции на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), используемые в электротехнической промышленности в качестве изоляционного материала, должны обладать высокими диэлектрическими показателями и хорошей эластичностью в условиях эксплуатации, а также малой деформируемостью под действием механических нагрузок при температурах выше температуры размягчения полимера. Использование для этой цели различных добавок или повышение концентрации сшивющего агента позволяет лишь частично решить проблему, так как улучшение одних характеристик зачастую сопровождается ухудшением других [1].

Известно [2], что деформируемость под действием механических нагрузок сшитых композиций на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) значительно ниже, чем аналогичных композиций ПЭНП. Однако сшитый ПЭВП малоэластичен.