

в вязкоупругой среде, имеет вид [7]

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho C^3} \left[ \frac{4}{3} \frac{B_\infty \tau_s}{1 + (\omega \tau_s)^2} + \frac{K_r \tau_v}{1 + (\omega \tau_v)^2} \right]$$

где  $G_\infty$  — низкочастотное значение модуля сдвига,  $\tau_v$  и  $\tau_s$  — времена релаксации объемной и сдвиговой вязкостей,  $K_r = K_\infty - K_0$  — разность между высокочастотным и низкочастотным значениями модулей упругости.

На низких частотах  $\omega \tau_s \ll 1$  и  $\omega \tau_v \ll 1$

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho C^3} \left( \frac{4}{3} \eta_s + \eta_v \right),$$

где  $\eta_s = G_\infty \tau_s$ ,  $\eta_v = K_r \tau_v$ .

Учитывая, что в ПМС-5 и ПМС-10  $\tau_s = \tau_v$ , мы рассчитали значения  $G_\infty$ ,  $K_\infty$  и  $K_r$ . Результаты расчета приведены в таблице. Там же приведены значения  $K_0 = \rho C^2$ . Как видно из таблицы, значения  $K_0$  значительно больше значений  $K_r$  и  $G_\infty$ , что указывает на малую дисперсию скорости звука в полиметилсилоксанах. Величины  $K_r$  и  $G_\infty$  находятся в хорошем согласии со значениями, полученными методом сдвигового импеданса [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975, с. 296.
2. Сперкач В. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1972, 103 с.
3. Лэмб Дж. В кн.: Свойства газов, жидкостей и растворов. М.: Мир, 1968, с. 222.
4. Шахпаров М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высшая школа, 1980, с. 352.
5. Смит Ч. Ф. В кн.: Внутреннее вращение молекул. М.: Мир, 1977, с. 33.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 440.
7. Литовиц Т., Дэвис К. В кн.: Свойства газов, жидкостей и растворов. М.: Мир, 1968, с. 298.
8. Hunter J. L., Derdul P. R. J. Acoust. Soc. America, 1967, v. 42, № 5, p. 1041.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
27.IV.1981

УДК 541.64 : 536.7

#### ТЕРМОДИНАМИКА СОВМЕСТИМОСТИ АЦЕТОБУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА В СМЕСЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

Липатов Ю. С., Лебедев Е. В.

Изучению термодинамических особенностей смешения полимеров в последнее время уделяется повышенное внимание. Это вызвано настоящей практической необходимостью создания несложного, быстрого и достаточно точного метода оценки пределов растворимости в реальных полимер-полимерных системах. Теоретический подход к решению этой проблемы базируется на решеточной модели растворов, развитой для молекулярных смесей неполярных и слабополярных жидкостей, а расширение теории для описания полимерных растворов было осуществлено в работах Флори и Хаггинса [1]. Выводы теории впоследствии были перенесены на полимер-полимерные системы. Однако использование ее для описания термодинамического поведения бинарных полимерных систем лишь в редких случаях дает удовлетворительную сходимость расчетных и экспериментальных данных. Позднее на основании теории соответственных состояний Пригожина [2] Флори была предпринята попытка коррекции введением соответствующих дополнений, учитывающих контактную составляющую свободной энергии смешения полимеров [3, 4]. В са-

мом общем виде уравнение свободной энергии смешения полимеров  $\Delta G_{\text{см}}$  можно представить для пары полидисперсных полимеров в следующем виде [5]:

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \left[ \sum_i \Phi_{1i} m_{1i}^{-1} \ln \Phi_1 + \sum_i \Phi_{2i} m_{2i}^{-1} \ln \Phi_2 + \chi_{23} \Phi_1 \Phi_2 \right], \quad (1)$$

где  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — объемные доли полимеров, а  $m_1$  и  $m_2$  — число полимерных сегментов. Параметр  $\chi_{23}$  является мерой термодинамического взаимодействия компонентов в смеси и играет в уравнении функцию корректора неидеальности системы. Основной трудностью применения уравнения (1) для расчета  $\Delta G$  является неопределенность параметра  $\chi_{23}$  для той или иной пары полимеров, хотя известно, что он зависит как от температуры, так и от состава смеси. Предпринимались попытки теоретического описания функциональной связи параметра  $\chi_{23}$  с температурой и составом [5], однако не удалось избежать необходимости введения в теоретическую зависимость поправочных коэффициентов, определяемых экспериментально. Между тем параметр  $\chi_{23}$  для реальных полимерных систем может быть определен с помощью метода обращенной газовой хроматографии [6].

В данной работе этим методом определены термодинамические параметры смешения и построена фазовая диаграмма для смесей ацетобутират-целлюлозы (АБЦ) и полиоксиметилена (ПОМ).

В качестве объектов исследования использовали промышленные полимеры, охарактеризованные в работе [7]. Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-1» (сорбат толуол)<sup>1</sup>. Были использованы порошки, полученные дроблением исходных компонентов и их смесей при температуре жидкого азота. Соотношение компонентов в смесях составляло 0, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 95, 98, 99 и 100 вес.% по одному из компонентов.

Изменение удерживаемого объема сорбата ( $\ln V_g$ ) от обратной температуры отражает температурные переходы в полимере, такие как стеклование и плавление (рис. 1). Вместе с этим на положение кривой  $\ln V_g = -f(1/T)$  оказывает влияние состав смесей. Существенно также и то, что влияние состава распространяется не только на положение температурных переходов, но и на наклон зависимости  $\ln V_g = f(1/T)$  после перехода композиции в расплавленное состояние. В этой области температур имеет место равновесная абсорбция молекул сорбата расплавленной полимерной фазой, что позволяет применить выводы теории газожидкостной хроматографии для расчета параметра термодинамического взаимодействия полимер — сорбат. Для этого случая и смешанной полимерной фазы можно записать [6]

$$\chi_{123} = [(\chi_{12}/V_1)\Phi_2 + (\chi_{13}/V_1)\Phi_3 - (\chi_{23}/V_2)\Phi_2\Phi_3]V_1, \quad (2)$$

где  $\chi_{23}$  — параметр термодинамического взаимодействия полимер — полимер, а  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$ ,  $\chi_{123}$  — параметры термодинамического взаимодействия сорбат — полимер 1, сорбат — полимер 2 и сорбат — полимерная смесь соответственно,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$  — объемные доли первого и второго полимера в смеси,  $V_1$  и  $V_2$  — мольные объемы сорбата и первого полимера соответственно. Решая уравнение (2) относительно  $\chi_{23}$ , получим

$$\chi_{23} = \frac{V_2}{V_1\Phi_1\Phi_2} \cdot (\chi_{12}\Phi_2 + \chi_{13}\Phi_3 - \chi_{123}) \quad (3)$$

Величину параметра термодинамического взаимодействия сорбат — полимерная фаза можно определить экспериментально по данным удель-

<sup>1</sup> В экспериментальной части работы принимала участие Игнатова Т. Д., за что авторы выражают ей благодарность.

ного удерживаемого объема сорбата по уравнению [6]

$$\chi_{ii} = \ln \frac{273Rv_i}{V_{g_{ii}}P^0 V_i} - \left(1 - \frac{V_i}{V_i}\right) \Phi_i - \frac{P^0}{RT} (B_{ii} - V_i), \quad (4)$$

а для пары сорбат – полимерная смешанная фаза по уравнению [6]

$$\chi_{1i} = \ln \frac{273R(w_i v_i - w_j v_j)}{V_{g_{1i}} P^0 V_i} - \left(1 - \frac{V_i}{V_i}\right) \Phi_i - \left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right) \Phi_j - \frac{P^0}{V_i} (B_{1i} - V_i) \quad (5)$$

Подставляя значения  $\chi$  из уравнений (4) и (5) в выражение (3), можно путем несложных преобразований получить уравнение для определения

параметра термодинамического взаимодействия полимер – полимер

$$\chi_{23} = \frac{V_2}{V_1 \Phi_2 \Phi_3} \ln \frac{V_{g_{123}}}{V_{g_{12}}^{\Phi_2} V_{g_{13}}^{\Phi_3}} + \ln \frac{v_2^{\Phi_2} v_3^{\Phi_3}}{w_2 v_2 + w_3 v_3}, \quad (6)$$

где  $v_i$  и  $w_i$  – удельный объем и весовая доля полимера.

Концентрационная зависимость  $\ln V_{g_{123}}$ , как видно из рис. 2, а, представляет собой немонотонно изменяющуюся функцию с положительным и отрицательным отклонением от аддитивного значения. В области малых добавок одного полимера к другому резко, экстремально изменяются величины  $\ln V_{g_{123}}$ . Минимальные величины  $\ln V_{g_{123}}$  наблюдаются при содержании 2–5% ПОМ и ~5% АБЦ. Существенно, что минимум при добавках ПОМ в АБЦ смещается при повышении температуры в область больших концентраций, хотя это смещение незначительно. Возрастание  $\ln V_{g_{123}}$  после прохождения минимума довольно быстрое в области добавок ПОМ и медленное в области добавок АБЦ.

Рис. 1. Изменение удельного

удерживаемого объема сорба-

та в зависимости от темпера-

туры для АБЦ (1) и ПОМ (2)

Используя величину  $\ln V_{g_{123}}$  и ее разность с аддитивным значением, можно быстро рассчитать параметр термодинамического взаимодействия по соотношению (6) с учетом скорректированных в соответствии с температурой величин  $V_1$  и  $V_2$ . Подстановка значений параметра  $\chi_{23}$  в уравнение (1) позволяет рассчитать изменение свободной энергии смешения (рис. 2).

Анализируя концентрационную зависимость величины  $\Delta G_{cm}$  при различных температурах, можно достаточно точно определить области максимальной и минимальной термодинамической устойчивости композиций. Критерием термодинамической устойчивости является отрицательное значение свободной энергии смешения, а ее положительные значения в экстремумах свидетельствуют об обратном (т. е. о термодинамической неустойчивости системы) [7]. В точке минимума  $\Delta G_{cm}$  система приобретает предельную термодинамическую устойчивость, однако именно в этой точке с увеличением концентрации другого компонента появляются первые признаки перехода системы в метастабильное состояние, предшествующее расслоению. Следовательно, экстремальные точки с минимумом позволяют достаточно точно определить положение бинодали.

Графическое дифференцирование зависимости  $\Delta G_{cm} = f(\phi)$ , т. е. нахождение области абсолютно нестабильных смесей, пределы которой определяются обращением в нуль второй производной

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{cm}}{\partial \phi^2} = 0,$$

позволяет определить точки, принадлежащие спинодали (рис. 3). Проведенное для различных температур построение, аналогичное построению на рис. 3, позволило по точкам A и B (рис. 3) построить диаграмму состояния смеси ПОМ – АБЦ (рис. 4).

Положение бинодали показано на рис. 4 сплошной линией. Полученная таким образом фазовая диаграмма дает представление о пределах взаимной растворимости компонентов в исследованной температурной области. Нижний предел температур на диаграмме обусловлен переходом ПОМ в твердое, кристаллическое состояние, а верхний – его термодеструкцией.

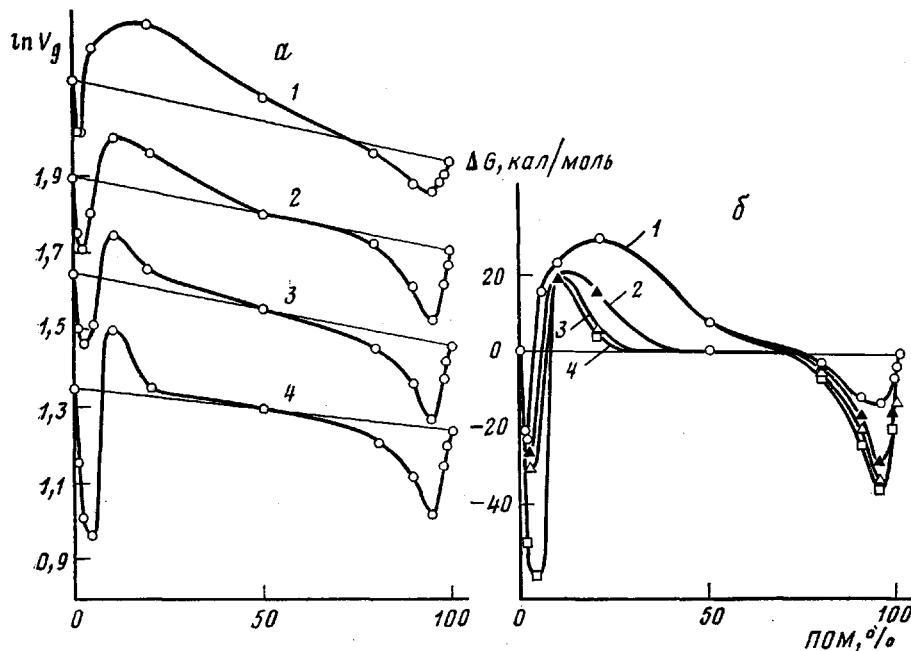


Рис. 2. Концентрационная зависимость  $\ln V_g$  (а) и изменение свободной энергии смешения (б) для смесей АБЦ – ПОМ при 443 (1), 453 (2), 463 (3) и 473 К (4)

При анализе диаграммы состояния выделяется довольно узкая концентрационная область взаимной растворимости компонентов. Со стороны АБЦ она захватывает интервал концентраций  $\sim 4\%$ , а с противоположной стороны  $\sim 5\%$ . Вторая существенная черта (которую можно отметить при анализе диаграммы) – это достаточно узкая зона метастабильности, т. е. зона, ограниченная спинодалью и бинодалью. Она (вопреки ожиданиям) захватывает концентрационный интервал всего лишь 3–5% по одному из компонентов. Предполагалось [8], что из-за кинетических затруднений и невысоких значений коэффициента диффузии для полимер-полимерных систем метастабильная зона должна быть достаточно протяженной. Однако, как свидетельствуют полученные данные, предполагаемая особенность не характерна для изучаемой смеси.

Третья (пожалуй самая интересная) особенность, следующая из фазовой диаграммы, – крутизна линий диаграммы. Этот факт сам по себе не является неожиданным и вытекает из теоретических предпосылок. Например, расчет идеализированных фазовых диаграмм по уравнению (1) дает аналогичную крутизну уже при степени полимеризации  $\sim 500$  [5]. Особенность эта интересна тем, что объясняет кажущуюся независимость пределов расслоения от температуры. Расслоение полимер-полимерных систем при различных температурах (в исследованной области) на-

ступает при одних и тех же соотношениях компонентов. Сопоставление полученной диаграммы состояния с ранее описанными результатами по физико-механическим показателям данных смесей позволяет установить причину наблюдавшихся [9] экстремальных изменений этих свойств в области малых концентраций компонентов. Этой причиной является переход системы из гомо- в гетерогенное состояние, а появление экстремума удовлетворительно совпадает с бинодалью.

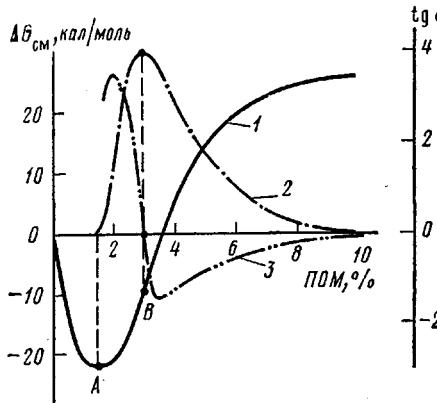


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационное изменение свободной энергии смешения АБЦ с добавками ПОМ при 443 К (1), ее первой (2) и второй производной (3)

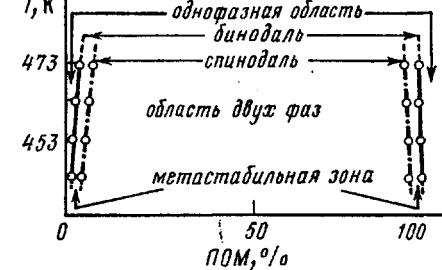


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма состояния смесей АБЦ – ПОМ

#### ЛИТЕРАТУРА

- Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca – N. Y.: Cornell. Univ. Press, 1953, 549 p.
- Prigogine I., Trappenries M., Natov V. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 3, p. 559.
- Flory P. J., Eichinger B. E., Orwoll R. A. *Macromolecules*, 1968, v. 1, № 3, p. 287.
- Eichinger B. E., Flory P. J. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, v. 64, № 8, p. 2035.
- Koningsveld R., Kleitjens L. A. J. *Polymer Sci. Polymer Symp.*, 1977, v. 61, № 2, p. 221.
- Patterson D. *Macromolecules*, 1971, v. 4, № 3, p. 356.
- Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. Н. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970, с. 87.
- Лебедев Е. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С. В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 53.
- Мамунья Е. П., Лебедев Е. В., Брюхнов Е. Н., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1008.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
28.IV.1981

УДК 541.64 : 547.391.1

#### ДЛИНОЦЕПОЧЕЧНЫЕ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ ТЕЛОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**Мильгром А. Е., Бронштейн Л. М., Тивоненкова В. Е.,  
Чеголя А. С.**

Полиакриловые кислоты (ПАК) и их производные, входящие в состав полимерных продуктов и композиций, широко применяют для шлихтования химических волокон [1–5]. Использование вместо ПАК теломеров акриловой кислоты позволяет улучшить поверхностно-активные свойства шлихтующих препаратов вследствие введения в гидрофильную молекулу ПАК длинноцепочечного радикала жирного спирта [6–8]. Настоящее