

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИСТИРОЛА
С ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

*Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Липатников Н. А.,
Макаревич И. П.*

Как известно, наиболее достоверными методами оценки термодинамической совместимости двух полимеров являются те, которые приводят непосредственно к получению термодинамических функций, т. е. термодинамические методы. К таким методам относятся, например, предложенные Тагер с сотр. термодинамические циклы [1, 2] и обращенная газовая хроматография [3]. До сих пор, однако, существуют лишь единичные работы, в которых было сделано сопоставление результатов, полученных обоими методами [4]. Естественно поэтому, что для надежного суждения о достоверности того или иного метода необходимо сопоставление результатов, полученных с помощью этих методов, на возможно большем числе полимерных систем.

С этой целью в настоящей работе нами проведено такое сопоставление для смеси ПС – полибутилметакрилат (ПБМА). Для данной системы в работе [5] методом обращенной газовой хроматографии был определен параметр термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинса χ_{23} , который оказался положительным и составил $\sim 0,1$, т. е. по этому критерию эти два полимера термодинамически несовместимы. В нашей работе для оценки термодинамической совместимости были использованы термодинамические циклы [2], с помощью которых была оценена свободная энергия смешения Гиббса ΔG_m . Кроме того, проведено сравнение полученных величин ΔG_m с предсказаниями теории Саншеза по термодинамической совместимости компонент [6].

Исследовали смеси ПС с ПБМА с $M=4,3 \cdot 10^5$ и $1,27 \cdot 10^5$ соответственно. Поскольку способы приготовления образцов существенно влияют на структуру смеси, с целью сравнения данных, полученных разными методами, образцы были приготовлены по идентичной методике. Так, смеси для газохроматографических исследований в работе [5] получали из общего растворителя, а сами измерения проводили на образцах в расплаве. Поэтому и в нашем случае смеси были приготовлены из общего растворителя. Образцы же для сорбционных измерений были получены из таких смесей путем перевода их в состояние расплава с последующим быстрым охлаждением с целью сохранения структуры расплава.

Кроме того, нами были рассчитаны доли свободного объема смесей с использованием результатов сорбционных измерений, необходимых для построения термодинамических циклов [2]. Из этих данных были оценены и коэффициенты диффузии растворителя. Для оценки коэффициента диффузии растворителя были использованы начальные и конечные участки экспериментально полученных сорбционных кривых и уравнений типа [7, 8]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} - \left(\frac{D_h t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(- \frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D_k \pi^2}{l^2} \cdot t, \quad (2)$$

где M_t и M_∞ – количество растворителя, сорбированное пленкой полимера толщиной l к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно. Во всех случаях оказалось, что $D_h > D_k$. Поэтому был рассчитан средний коэффициент диффузии D , который аппроксимировали коэффициентом взаимодиффузии растворителя D_v

$$D_v = D^* \left(\frac{d \ln a_1}{d \ln \varphi_1} \right), \quad (3)$$

где D^* – коэффициент самодиффузии, a_1 – активность растворителя, φ_1 – объемная доля растворителя.

Доля свободного объема была рассчитана по соотношению [9]

$$\frac{\varphi_1}{D^*} = \frac{2,3f^2(T)}{B\beta} + \frac{2,3f(T)}{B} \varphi_1, \quad (4)$$

$$\lg \frac{\varphi_1}{D(0, T)} = \frac{2,3f^2(T)}{B\beta} + \frac{2,3f(T)}{B} \varphi_1,$$

где $f(T)$ – доля свободного объема при температуре T , выражаемая как $(V-V^*)/V^*$ (V – удельный объем при температуре T , V^* – удельный объем гипотетической жидкости при 0 К); $D(0, T)$ – относительный коэффициент диффузии при $\varphi_1=0$ и температуре T ; β – постоянная характеристика для данной системы полимер – растворитель; $f(T)$ – параметр, определяющий вклад растворителя в увеличение свободного объема системы $f_1-f_2=f(T)$; f_1 и f_2 – доли свободного объема растворителя

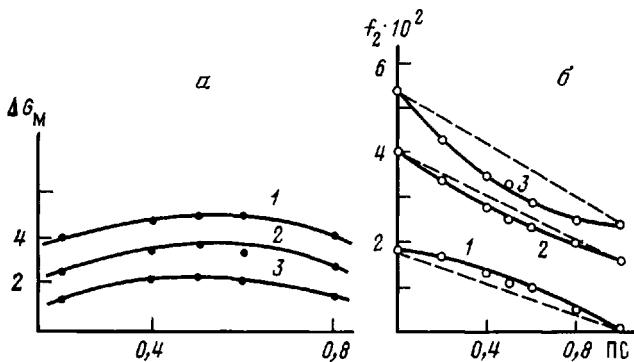


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточной свободной энергии смешения (а) и доли свободного объема (б) для смесей ПС с ПБМА при 288 (1), 298 (2) и 310 К (3)

Рис. 2. Энергия активации диффузии растворителя в смесях ПС с ПБМА

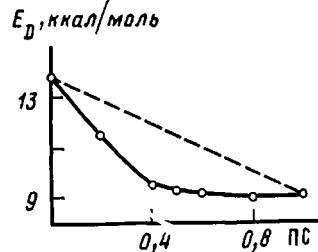


Рис. 2

и смеси полимеров. Доля свободного объема для индивидуальных компонентов и смесей была рассчитана из наклона и отрезка прямых зависимости $\varphi_1/\lg[D^*/D(0, T)]$ от φ_1 . По температурной зависимости коэффициентов диффузии были рассчитаны и энергия активации диффузии растворителя. Полученные результаты приведены на рис. 1–2.

Из рис. 1 видно, что избыточная свободная энергия смешения положительна, т. е. ПС и ПБМА термодинамически несовместимы при изученных температурах. При этом с повышением температуры величина ΔG_M уменьшается, т. е. система становится термодинамически более устойчивой (система с верхней критической температурой смешения). Эти данные хорошо согласуются с результатами работы [5], показывая, что критерии термодинамической совместимости ПС с ПБМА, полученные по термодинамическим циклам и обращенной газовой хроматографии, вполне совпадают.

Представляло интерес также сопоставить данные о термодинамической совместимости этих полимеров, полученные по термодинамическим циклам, с предсказаниями теории Саншеза [6]. Согласно Саншезу [6], химический потенциал компонента

$$(\mu_i - \mu_i^0)/kT = \ln \varphi_i + (1 - r_1/r_2)\varphi_2 + r_1^0 \chi \varphi_2^2, \quad (5)$$

где

$$\chi = \chi(\varphi_i \rightarrow 0) = \Delta P^* v_i^*/kT \quad (6)$$

$$\Delta P^* = P_1^* + P_2^* - 2\zeta(P_1^* P_2^*)^{1/2} \quad (7)$$

$$\zeta = P_{12}^*/(P_1^* P_2^*)^{1/2} \quad (8)$$

$$r_i^0 v_i^* = r_i v^* \quad (9)$$

Здесь P_i^* и v_i^* — характеристические значения давления и плотности компонента i ; r_i — число сегментов; φ_i — объемная доля компонента i .

Компоненты совместимы, если χ или $\Delta P^* < 0$. Согласно уравнению (7), для этого необходимо, чтобы

$$\zeta > \zeta_{\min} = \frac{(\tau/v)^{1/2} + (\tau/v)^{-1/2}}{v^{1/2} + v^{-1/2}}, \quad (10)$$

т. е. второй член уравнения (7) должен быть больше суммы $P_1^* + P_2^*$. Параметры уравнения (10) вычисляются из характеристических значений T_i^* и v_i^* , а именно $\tau = T_1^*/T_2^*$, а $v = v_1^*/v_2^*$. По данным T_i^* и v_i^* , полученным Саншезом для ПС и ПБМА [10], мы нашли, что $\Delta P^* > 0$, т. е. смеси этих полимеров, согласно предсказаниям теории Саншеза, должны быть несовместимы. Это согласуется с результатами измерений избыточной свободной энергии смешения ΔG_m , а также параметра χ_{23} . Некоторые качественные заключения о структуре такой термодинамически несовместимой системы могут быть сделаны на основе результатов оценки доли свободного объема при разных температурах (рис. 1) и энергии активации диффузии (рис. 2).

Как видно из рис. 1, б (кривая 1), доля свободного объема смеси при 288 К больше аддитивной. Это свидетельствует о существенной рыхлости смесей. Между тем с повышением температуры увеличивается подвижность цепей, приводя к уплотнению фазы каждого из компонентов. С этим, вероятно, связано уменьшение измеряемого свободного объема системы с повышением температуры (рис. 1, б, кривые 2 и 3). В то же время в этих условиях, по-видимому, происходит и формирование более рыхлого межфазного слоя, т. е. при температурах 298 и 310 К. Как видно из рис. 2, энергия активации диффузии существенно ниже аддитивных значений. Это может быть связано с тем, что в начальные периоды сорбции растворитель диффундирует в первую очередь в более рыхлые межфазные слои.

Эти результаты хорошо коррелируют с выводами работы [11] о том, что плотность смеси двух термодинамически несовместимых полимеров определяется соотношением тех изменений, которые происходят в пределах одной фазы и на границе раздела фаз.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Значения свободного объема в термодинамически несовместимых системах могут быть меньше аддитивных и характеризовать степень микрофазового разделения в системе. Это согласуется с выводами работ [11] и [12] о зависимости плотности такого рода смесей от изменений, происходящих как в пределах одной фазы, так и на межфазной границе. Наблюдается согласие между данными по термодинамической совместимости компонент, полученными по термодинамическим циклам и обращенной газовой хроматографией, а также с предсказаниями теории Саншеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978. 544 с.
2. Tager A. A., Scholohovich T. T., Bessonov Yu. S. Europ. Polymer J., 1975, v. 9, № 2, p. 321.
3. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. 128 с.

4. Тагер А. А., Кириллова Т. И., Иканина Т. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 1858.
5. Di Paola-Baranyi G., Degre P. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1456.
6. Sanchez I. C. J. Macromolec. Sci. B, 1980, v. 17, № 3, p. 555.
7. Чалых А. Е., Васенин Р. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 5, с. 1146.
8. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
9. Fujita H. F., Kishimoto A. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 3, p. 424.
10. Sanchez I. C., Lacombe R. H. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1145.
11. Кулезнев В. Н., Игошева К. М. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 12, с. 1858.
12. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
7.VI.1983

УДК 541.64:539.2:537.11

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФТОРПОЛИМЕРОВ НА ИХ РАДИАЦИОННУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Алексанина О. С., Сичкарь В. П., Исаков И. В.

Из лит. данных [1] следует, что такие факторы, как химическое строение повторяющихся звеньев макромолекул, технология приготовления и связанная с ними физическая структура полимеров, могут оказывать заметное влияние на радиационную электропроводность полимерных материалов.

На примере фторполимеров нами сделана попытка проследить, как влияют упомянутые факторы на параметры, определяющие добавочную радиационную электропроводность σ_p при непрерывном воздействии излучения, которая, как известно, характеризуется следующей зависимостью от мощности дозы излучения [2]

$$\sigma_p = A(I)^\Delta, \quad (1)$$

где $A = (B/N)^\Delta (C)^{1-\Delta}$, Δ , N , B , C — некоторые константы материала, причем N и Δ — константы, наиболее чувствительные к физической и химической структуре материала, а отношение $(B/N) \ll C$; I — мощность поглощенной дозы.

С этой целью изучали зависимость σ_p от мощности дозы γ -излучения ^{60}Co на фторполимерах различного строения.

Исследовали технические пленки (толщиной 40–100 мкм) и образцы, приготовленные из технических блоков (толщиной 1–2 мм). Все измерения в процессе облучения проводили в вакууме (остаточное давление ~ 1 Па) при комнатной температуре. На образцы подавали внешнее постоянное напряжение $V=200, 400$ В. Фиксировали установившиеся во времени при данной величине I значения наведенного радиационного тока, причем ток при $V=0$, обусловленный комптоновскими электронами и объемными зарядами, компенсировали. Относительная погрешность определения σ_p при этом не превышала 15 %. В табл. 1 приведены значения параметров A и Δ , характеризующих зависимость $\sigma_p=f(I)$, а также содержание кристаллической фазы x и ширина дифракционного максимума на полувысоте b для образцов из блоков и технических пленок некоторых фторполимеров: Ф-3, Ф-4, Ф-4 МБ, Ф-40. Блоки и технические пленки этих материалов производили на одном и том же предприятии-изготовителе. Из табл. 1 видно, что существуют различия в значениях параметра A (на некоторых материалах и в значениях Δ) у пленочных и блочных образцов. Например, образцы из блока Ф-4, Ф-40, Ф-3 имеют в ~ 10 раз более высокие значения A при одинаковых значениях напряженности