

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СПЛАВОВ.  
СИСТЕМА ПОЛИСТИРОЛ — ПОЛИКАРБОНАТ,  
ПОЛУЧЕННАЯ СМЕШЕНИЕМ В РАСПЛАВЕ**

*Привалко В. П., Липатов Ю. С., Бесклубенко Ю. Д.,  
Ирема Г. Е.*

Путем измерений равновесных значений удельного объема смесей ПС с поликарбонатом в широком диапазоне температур и давлений исследовали термодинамическое состояние этих полимеров в расплаве. Экспериментальные данные обсуждены в рамках теории Флари. Несмотря на макроскопическую несовместимость исследованных полимеров в расплаве, повышение давления приводит к «размазыванию» переходных областей на весь объем системы. При повышенных давлениях соответствие между теорией и экспериментом отсутствует.

В настоящее время для экспресс-оценки совместимости компонентов бинарной полимерной композиции в аморфном состоянии широко используется эмпирический критерий, согласно которому в однофазной системе должна наблюдаться одна температура стеклования, находящаяся в интервале между температурами стеклования индивидуальных компонентов  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ , тогда как система считается несовместимой при наличии двух температур стеклования, соответствующих  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  [1]. Наличие двух температур стеклования в принципе может быть следствием фазового разделения, предшествующего стеклованию, при достаточно медленном охлаждении исходного гомогенного (однофазного) расплава в случае, когда линия двухфазного равновесия (бинодаль) расположена выше  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$ . По нашему мнению, более объективную информацию об «истинной» совместимости полимеров в расплаве могут дать измерения «избыточных» (по сравнению с аддитивными) значений термодинамических характеристик бинарной системы в зависимости от состава при различных температурах и давлениях, причем повышение давления, судя по имеющимся данным [2–5], смещает бинодаль и способствует возрастанию совместимости компонентов смеси.

Цель данной работы – исследование термодинамического состояния ПС и поликарбоната (ПК) в расплаве путем прецизионных измерений равновесных значений удельного объема бинарных композиций на их основе в широком диапазоне температур и давлений.

Объектами исследования служили промышленные образцы ПС и ПК с  $\bar{M}_n = 4,7 \cdot 10^5$  и  $0,5 \cdot 10^6$  соответственно. Образцы для исследований получали тщательным предварительным перемешиванием исходных порошкообразных полимеров и последующим горячим прессованием при 473 К и давлении 50 МПа. Содержание ПС в композициях составляло 1, 5, 20, 50, 80, 95 и 99 вес.% (образцы обозначаются соответственно КСК-1, КСК-5 и т. д.).

Теплоемкость при нормальном давлении в температурном интервале 333–473 К измеряли с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М при скорости увеличения температуры 12 град/мин; относительная погрешность измерений не превышала 3%.

Измерения удельного объема в диапазоне температур 403–483 К и давлений 27,7–94,1 МПа проводили с помощью термопьезометра, детально описанного ранее [6]. Исследуемый образец помещали в камеру давления, в центре которой жестко фиксировалась термопара; после выдержки в течение 350–450 с при выбранных изобарно-изотермических условиях регистрировали значение  $v$  с погрешностью  $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Первичную обработку измеренных значений  $v$  проводили с помощью

уравнения Тейта

$$1-v/v_0 = 0,0894 \ln(1+p/B),$$

и определяли значение удельного объема  $v_0$  образца при нормальном давлении путем подбора таким образом, чтобы вариация «материальной» константы  $B$  во всем диапазоне давлений была минимальной. Значения удельного коэффициента объемного термического расширения расплава  $(\partial v / \partial T)_p$  находили из наклона высокотемпературных линейных участков соответствующих изобар, коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta_T = -(\partial \ln v / \partial p)_T$  рассчитывали из соотношения  $\beta_T = -0,0894/(p+B)$ .

Мгновенное (квазиадиабатическое) повышение давления в камере сжатия на величину  $\Delta p = 9,5-9,7$  МПа приводит к стремительному начальному повышению температуры образца на величину  $\Delta T$  и к последующей стадии медленного уменьшения температуры до исходного значения благодаря постепенному выравниванию температурных полей в образце за счет температуропроводности. Искажение формы сигнала, обусловленное инерционностью следящей системы, проявляющееся как отклонение от линейности графика зависимости функции  $\ln \theta$  от времени  $t$  в первые 5-7 с релаксации, корректировали подбором значения  $T_0$  (т. е. высоты скачка температуры  $\Delta T = T_0 - T_\infty$ ) таким образом, чтобы указанный график сохранял линейность во всем интервале времени релаксации температуры (здесь  $\theta = (T - T_0)/(T_\infty - T_0)$ ;  $T_0$ ,  $T_\infty$  и  $T$  — температура образца в начальный, конечный и промежуточный моменты релаксации соответственно). Подставляя скорректированное таким образом значение  $\Delta T$  в сочетании с известными значениями  $\Delta p$  и  $(\partial v / \partial T)_p$  в стандартное соотношение термоупругости

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial v / \partial T)_p T / C_p,$$

находили величину удельной теплоемкости  $C_p$  при каждом изобарно-изотермическом режиме. Суммарная относительная погрешность расчетных значений теплоемкости оценивается в 5-7%.

**Индивидуальные компоненты.** Как видно из рис. 1, при 473 К значения  $v$  ( $\partial v / \partial T$ ), и  $C_p$  для расплавов исходных ПС и ПК с повышением давления монотонно понижаются. Аналогичные результаты были получены для всех исследованных систем, в том числе и при других температурах.

Для обсуждения полученных экспериментальных данных воспользовались уравнением состояния Флори [7, 8]

$$\bar{P}V/T = V^*/(V^* - 1) - 1/VT, \quad (1)$$

где  $\bar{P} = p/P^*$ ,  $\bar{V} = v/V^*$ ,  $\bar{T} = T/T^*$ ,  $P^* = CkT^*/V^*$ ,  $T^* = s\eta/2V^*Ck$  и  $V^*$  — параметры приведения,  $C$  — число внешних (межмолекулярных) степеней свободы и  $s$  — число ближайших соседей сегмента цепи,  $\eta$  — энергетический параметр парного взаимодействия. Как обычно [7, 8], численные значения параметров приведения  $V^*$ ,  $T^*$  и  $P^*$  были определены путем обработки экспериментальных данных при нормальном давлении, соглас-

#### Термодинамические характеристики при нормальном давлении и характеристические параметры приведения

Образец	$T, K$	$v \cdot 10^3, m^3/kg$	$\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	$B, MPa$	$v \cdot 10^3, m^3/kg$	$T^*, K$	$P^*, MPa$
ПС	443	1,0110	5,07	155,6±1,2	0,8455	9193,5	593,9
	473	1,0260	5,00	152,1±1,4	0,8523	9501,3	580,8
КСК-1	443	0,8518	4,17	382,0±3,6	0,7317	10434,4	1088,4
	473	0,8632	4,11	263,9±2,8	0,7367	10770,6	785,0
КСК-5	443	0,8590	4,13	317,7±5,1	0,7387	10497,6	883,5
	473	0,8701	4,08	255,1±2,7	0,7433	10827,6	755,7
КСК-20	443	0,8830	4,41	261,0±5,0	0,7531	10049,8	789,9
	473	0,8951	4,35	216,3±6,8	0,7582	10372,5	699,5
КСК-50	443	0,9294	4,54	187,7±1,4	0,7897	9864,8	580,4
	473	0,9412	4,48	177,9±1,3	0,7941	10176,0	595,3
КСК-80	443	0,9764	5,27	168,5±1,0	0,8126	8967,5	635,9
	473	0,9967	5,17	119,1±7,3	0,8240	9306,9	477,1
КСК-95	443	1,0053	5,09	154,4±1,6	0,8409	9105,2	555,6
	473	1,0203	5,02	150,0±0,9	0,8471	9485,1	555,5
КСК-99	443	1,0101	4,98	148,4±1,3	0,8475	9298,4	552,3
	473	1,0239	4,01	145,9±0,9	0,8529	9810,0	548,7
ПК	443	0,8563	4,44	286,6±5,8	0,7297	10011,6	873,8
	473	0,8673	4,38	237,6±1,4	0,7340	10331,6	761,2

по уравнениям

$$T = (V^* - 1) / V^* \quad (2a)$$

$$\bar{V} = [1 + \alpha T / 3(1 + \alpha T)]^3 \quad (2b)$$

$$P^* = \alpha T \bar{V}^2 / \beta_T \quad (2c)$$

где  $\alpha = (\partial \ln v / \partial T)_p$  – коэффициент объемного термического расширения. В таблице в качестве примера приведены значения  $V^*$ ,  $T^*$  и  $P^*$  для исследованных образцов при 443 и 473 К. Параметры  $V^*$  и  $T^*$  не являются температурно-инвариантными, как этого требовала бы полная адекватность теории и эксперимента, а проявляют тенденцию к росту симбатно-температуру в приближенном согласии с соотношением [8]

$$\partial \ln T^* / \partial T = (\alpha T)^{-1} \partial \ln V^* / \partial T$$

С другой стороны, наблюдаемое понижение  $P^*$  с ростом температуры согласуется с постоянством произведения  $s\eta$  в соотношении

$$s\eta = 2P^*V^{*2}$$

Теоретические изотермы сжатия ПС и ПК в расплаве при 473 К (рис. 1, сплошные кривые), рассчитанные по уравнению (1) и значениям характеристических параметров приведения, приведенным в таблице, обнаруживают все возрастающее отклонение от экспериментальных изотерм по мере повышения давления. Аналогичное несоответствие для ряда других полимеров было отмечено Цоллером [9]. Этот типичный для всех «ячеекных» моделей недостаток теории Флори, связанный с неадекватным учетом энтропии жидкого состояния предположительно из-за пренебрежения дырочным вкладом [10], еще более наглядно проявляется при сопоставлении экспериментальных значений производной  $(\partial v / \partial T)_p$  для ПС и ПК и соответствующих теоретических кривых, рассчитанных по уравнению [8]

$$v/T(\partial v / \partial T)_p = 1/3(V^{*3} - 1) - 1 + 2\bar{P}\bar{V}^2 / (\bar{P}\bar{V}^2 + 1) \quad (3)$$

Как видно из рис. 1, экспериментальные значения  $(\partial v / \partial T)_p$  для ПС поникаются с давлением медленнее, а для ПК – быстрее, чем теоретические.

При анализе численных значений  $C_p$  при повышенных давлениях следует учесть, что изобарная теплоемкость расплава представляет собой аддитивную сумму по крайней мере трех вкладов [11]:

$$C_p = C_v + C_e + C_h,$$

где  $C_v$  – изохорная теплоемкость, определяемая частотами собственных колебаний скелета и боковых групп макромолекулы,  $C_e = \alpha^2 v T / \beta_T$  – избыточная теплоемкость, обусловленная внутренним давлением жидкости,  $C_h$  – «дырочный» вклад. Как видно из рис. 1, экспериментальные значения вклада  $C_e$  при нормальном давлении для обоих исходных полимеров практически совпадают с теоретическими значениями, рассчитанными по уравнению [12]

$$C_e^{-1} = C_e^* / C_e = 1 - 2/3v^{*3} - 2(v^{*3} - 1) / V^{*3}(p\bar{V}^2 + 1),$$

где  $C_e^* = P^*V^*/T^*$ . При повышении давления значения  $C_e$  для ПС не только не поникаются, как этого требует теория, но даже несколько возрастают, тогда как экспериментальные значения  $C_e$  для ПК уменьшаются, однако, существенно быстрее теоретических. Основной причиной наблюданного несоответствия теории и эксперимента в данном случае является аналогичное несоответствие для коэффициентов объемного термического расширения.

Из рис. 1 видно, что вклад  $C_e$  не превышает 10% от общей величины изобарной теплоемкости  $C_p$ . Оценка  $C_h$  по методу Вундерлиха [11] исходя из найденных параметров дырочной модели Хираи – Эйринга ( $v_\infty = -0,890 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг,  $\epsilon_h/k = 666$  К,  $v_h = 13,6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\sigma = 1,86$  для ПС;  $v_\infty = 0,765 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг,  $\epsilon_h/k = 666$  К,  $v_h = 11,1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\sigma = 2,08$  для ПК) показала, что вклады  $C_h$  и  $C_e$  соизмеримы (рис. 1), причем с повышением

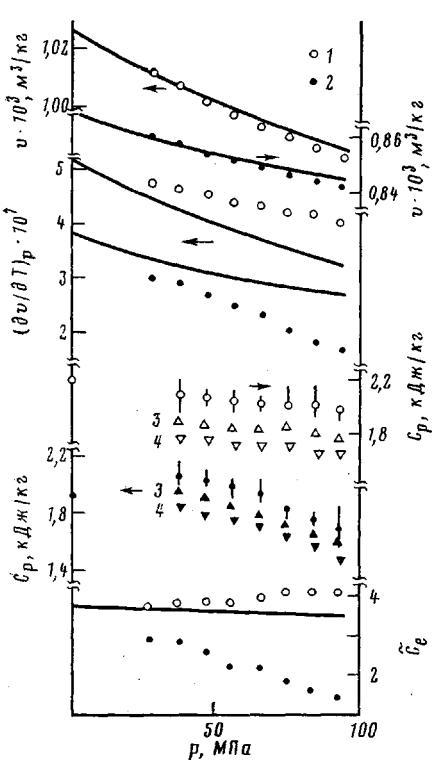


Рис. 1

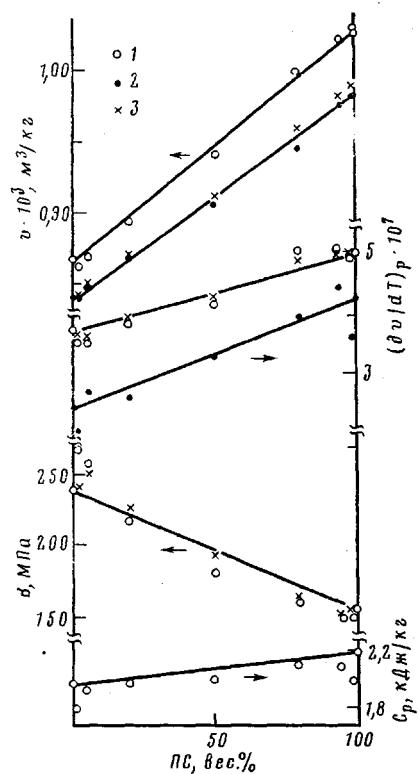


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость термодинамических характеристик ПС (1) и ПК (2) при 473 К от давления. 3, 4 – соответственно вклады  $C_e$  и  $C_h$  в изобарную теплоемкость  $C_p$ . Здесь и далее размеры точек приблизительно соответствуют погрешности измерений

Рис. 2. Зависимость термодинамических характеристик композиций при 473 К от весового содержания ПС при  $p=0,1$  (1) и 94,1 МПа (2). 3 – теоретические значения

давления значения  $C_h$  слегка повышаются. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что значения изохорной теплоемкости  $C_v$  в расплаве при повышенных давлениях для обоих полимеров не остаются постоянными, а проявляют тенденцию к понижению. По нашему мнению, этот результат может быть следствием постоянства эффективного коэффициента Грюнайзена  $\gamma_a = -\partial \ln v_i / \partial \ln \nu = -\partial \ln \theta_i / \partial \ln \nu$  благодаря повышению частот собственных характеристических колебаний макромолекулы  $v_i$  и соответствующих дебаевских температур  $\theta_i$  вследствие уменьшения удельного объема при повышении давления. Этот вывод качественно согласуется с экспериментальными данными для ПЭ [13]. По-видимому, основной вклад в понижение  $C_v$  с давлением должны вносить оптические ветви колебательного спектра макромолекул ПС и ПК, дебаевские температуры которых находятся выше температурного диапазона наших измерений.

**Бинарные композиции.** Согласно результатам наших калориметрических исследований, на кривых температурной зависимости теплоемкости всех изученных бинарных систем при нормальном давлении наблюдаются скачки теплоемкости, температурное положение и «парциальные» (в расчете на данный компонент) величины которых в пределах экспериментальных погрешностей совпадают с соответствующими значениями для исходных полимеров ( $373 \pm 1$  К и  $0,28 \pm 0,02$  кДж/кг·град для ПС;  $420 \pm 2$  К и  $0,22 \pm 0,02$  кДж/кг·град для ПК). Судя по этим результатам данная пара полимеров в расплаве является термодинамически несовместимой. Этот предварительный вывод качественно согласуется с эмпирическим критерием, в соответствии с которым близкие значения коэффициентов объемного термического расширения, обеспечивающие совместимость при нормальном давлении, реализуются тогда, когда разность ха-

рактеристических температур обоих компонентов не превышает 150–200 К [7]. Тем не менее на кривых концентрационной зависимости термодинамических характеристик композиций при нормальном и повышенном давлениях (рис. 2) имеется ряд отклонений от аддитивности (в особенности в области малых содержаний каждого из компонентов), заметно превышающих погрешности измерений. В частности, для композиций с повышенным содержанием ПК наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности значений удельного объема и коэффициента объемного термического расширения при нормальном давлении, которые скачкообразно изменяют знак в области «обращения фаз» [14, 15] и сохраняют положительные значения для образцов КСК-80, КСК-95 и КСК-99. Аналогичным образом изменяются и характеристические параметры приведения  $V^*$ ,  $T^*$  и  $P^*$  (таблица и рис. 3), которые были определены путем обработки экспериментальных значений удельного объема композиций по уравнениям (2) (в дальнейшем эти значения параметров приведения будем считать «экспериментальными»). Величина параметра объемной упругости  $B$  из уравнения Тайта для композиций меньше аддитивных почти во всем диапазоне составов, однако они резко возрастают (соответственно на 9 и 11% по отношению к аддитивным) для образцов КСК-5 и КСК-4. Наконец, на кривых зависимости теплоемкости при нормальном давлении от состава наблюдаются минимумы для образцов КСК-4 и КСК-99 (аналогичная тенденция проявляется и на кривых концентрационной зависимости теплоемкости при повышенных давлениях, однако эти данные не обсуждаются вследствие их значительной дисперсии, обусловленной существенно разной зависимостью от давления значений  $C_p$  для ПС и ПК (рис. 1).

При анализе перечисленных данных исходили из представления о том, что расплав композиции любого состава при нормальном давлении состоит из непрерывной фазы А и диспергированных в ней включений фазы В протяженностью  $l$  (рис. 4, а).

Согласно теории Гельфанд [16], протяженность переходной зоны  $l$  между двумя несовместимыми полимерами определяется соотношением

$$l=2t/(6\chi)^{1/2}, \quad (4)$$

где  $t$  – эффективная длина сегмента цепи,  $\chi$  – параметр термодинамического взаимодействия между компонентами смеси, величину которого можно оценить по уравнению

$$\chi=(v/RT)(\delta_1-\delta_2)^2, \quad (5)$$

в котором  $v$  – объем композиции,  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – параметры растворимости компонентов 1 и 2. Используя термодинамическое соотношение

$$\delta^2\simeq T\alpha/\beta_T-P$$

в сочетании с полученными нами экспериментальными значениями  $\alpha$  и  $\beta_T$ , можно показать, что с повышением давления значения параметров растворимости ПС и ПК в исследованной области температур сближаются и становятся одинаковыми при  $P\geqslant 60$  МПа. В терминах уравнений (4) и (5) это формально означает «размазывание» межфазной переходной зоны на весь объем вплоть до исчезновения чистых фаз индивидуальных компонентов (рис. 4, б). Иначе говоря, мы предполагаем, что повышение давления приводит к взаимному обогащению непрерывной и дисперсной фаз макромолекулами другого компонента, нивелируя таким образом гетерогенность системы по составу (хотя следует все же ожидать остаточных флуктуаций состава типа показанных на рис. 4, б). Поскольку, как указывалось выше, значения  $v_0$  на рис. 2 были получены экстраполяцией к  $p=0,1$  МПа значений удельного объема расплава, измеренных при повышенных давлениях, имеются основания думать, что отклонение экспериментальных значений  $v_0$  от аддитивных (рис. 2, 3) отражает реальный эффект усиления взаимодействия между ПС и ПК в результате возрастаания их совместимости в расплаве при повышенном давлении.

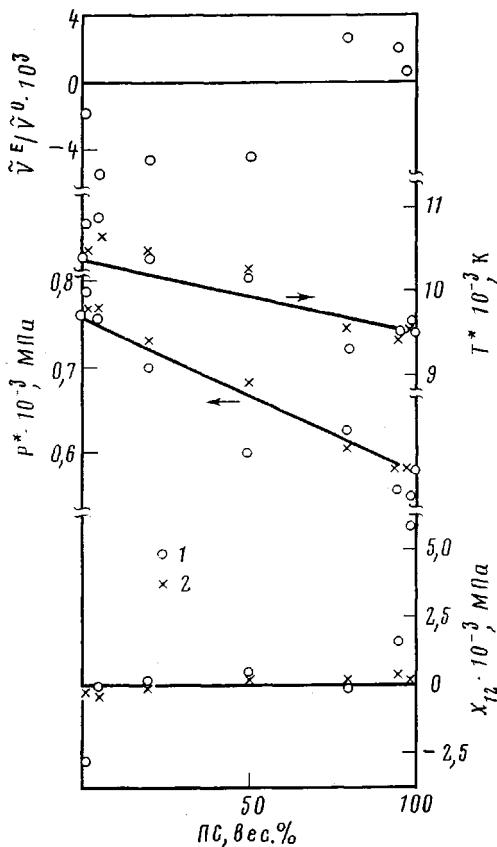


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость экспериментальных (1) и теоретических (2) значений параметров теории Флори от весового содержания ПС

Рис. 4. Схематическое изображение профиля относительного содержания компонентов А (сплошные кривые) и В (штриховые) в бинарном расплаве при нормальном (а) и повышенном давлении (б)

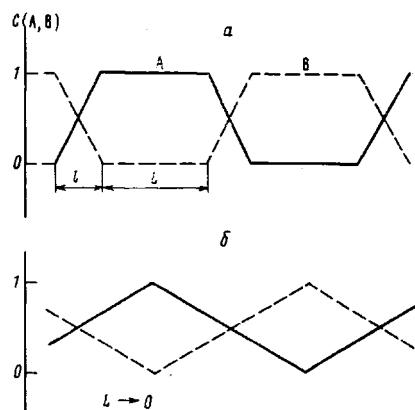


Рис. 4

Для анализа избыточных термодинамических функций исследованной системы воспользовались теорией Флори [8, 17], в рамках которой взаимодействие между компонентами 1 и 2 бинарной смеси учитывается параметром  $X_{12}$ , который определяется соотношением

$$X_{12} = s_1 \Delta \eta / 2 V^{*2},$$

где  $\Delta \eta = \eta_{11} + \eta_{22} - \eta_{12}$  — избыточная энергия парного взаимодействия компонентов 1 и 2. Параметр  $X_{12}$  связан с характеристическими параметрами приведения смеси следующими соотношениями [8, 17]:

$$P^* = \varphi_1 P_1^* + \varphi_2 P_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12} \quad (6a)$$

$$T^* = P^* / (\varphi_1 P_1^*/T_1^* + \varphi_2 P_2^*/T_2^*), \quad (6b)$$

где  $\varphi_2 = w_2 V_2^* / (w_1 V_1^* + w_2 V_2^*)$  — доля компонента 2 в смеси в расчете на «сегмент»,  $w_1$  и  $w_2$  — весовые доли компонентов 1 и 2,  $\theta_2 = (s_2/s_1)\varphi_2 / [\varphi_1 + (s_2/s_1)\varphi_2]$  — доля компонента 2 в расчете на площадь межмолекулярного контакта.

Приведенный объем смеси  $\bar{V}$  отличается от аддитивного значения  $V^0 = \varphi_1 \bar{V}_1 + \varphi_2 \bar{V}_2$  на величину  $\bar{V}^e$ , которая может быть определена из соотношения

$$\bar{V}^e / \bar{V}^0 = \Delta v / v^0, \quad (7)$$

где  $\Delta v$  — отклонение экспериментально измеренного значения удельного объема смеси  $v$  от аддитивного значения  $v^0$ .

Таким образом, определив по экспериментальным значениям (рис. 2 и 3) теоретическую величину приведенного объема смеси при нормальном давлении  $\bar{V}$  с помощью соотношения (7), можно по уравнению (1) найти теоретическое значение характеристической температуры  $T^*$  и затем по уравнениям (6) рассчитать теоретические значения параметров  $P^*$  и  $X_{12}$ .

Экспериментальные и теоретические значения параметров  $T^*$ ,  $P^*$  и  $X_{12}$  сопоставлены на рис. 3. (В расчетах принимали  $s_2/s_1=0,66$ , что приблизительно соответствует отношению поперечных размеров макромолекул ПК и ПС в кристалле.) Как видно из рис. 3, теория Флори правильно предсказывает не только знак отклонения от аддитивности, но и в некоторых случаях и абсолютное значение параметра  $T^*$ . Аналогичное качественное соответствие (рис. 2) наблюдается также между экспериментальными величинами коэффициента термического расширения при нормальном давлении и теоретическими значениями, рассчитанными по уравнению (3). Теоретические значения параметра объемной упругости  $B$ , определенные по уравнению

$$B=0,0894[1-3(\bar{V}^{1/2}-1)]P^*/3(\bar{V}^{1/2}-1)\bar{V}^2,$$

хорошо согласуются с экспериментальными величинами практически во всем диапазоне составов, за исключением образца КСК-1 (рис. 2). В то же время экспериментальные и расчетные значения параметров  $P^*$  и  $X_{12}$ , как правило, различаются не только по величине, но и по знаку их отклонения от аддитивности (рис. 3). Очевидно, наблюдаемое несоответствие можно отнести (по крайней мере частично) к уже отмечавшейся неадекватности уравнения состояния Флори эксперименту в области повышенных давлений. Этот вывод подтверждается сопоставлением экспериментальных и теоретических значений удельного объема композиций при давлении  $p=94,1$  МПа (рис. 2).

Таким образом, количественное согласие теории Флори с экспериментальными данными при нормальном давлении в области средних составов подтверждает исходную предпосылку относительно гомогенизации бинарных систем по составу при повышенных гидростатических давлениях. В то же время аномальное возрастание параметра  $B$  для образца КСК-1 и большие отрицательные отклонения от аддитивности значений теплоемкости для образцов КСК-1 и КСК-99 в рамках теории Флори остаются необъяснимыми.

По нашему мнению, скачок  $B$  для образца КСК-1 отражает упорядочение расплава ПК благодаря заполнению макромолекулами ПС рыхло упакованных межструктурных участков непрерывной фазы. В пользу этого предположения свидетельствует большое по величине и отрицательное по знаку экспериментальное значение параметра взаимодействия  $X_{12}$ , характерное для растворения полимера в «упорядочивающих» растворителях [18, 19]. С другой стороны, слабый минимум  $B$  и большая положительная величина  $X_{12}$  для образца КСК-99 обусловлены обычным эффектом разрыхления структуры расплава при молекулярном диспергировании ПК в непрерывной фазе ПС. Наконец, в рамках стандартного определения  $C_p=(\partial H/\partial T)_p$  уменьшение теплоемкости для образцов КСК-1 и КСК-99 указывает, очевидно, на понижение энталпии системы  $H$  вследствие выделения теплоты молекулярного смешения ПС и ПК. Локальная фазовая структура расплава этих образцов (минимальное количество ПС в непрерывной фазе ПК и наоборот), судя по разным знакам отклонения от аддитивности избыточных объемов смешения и параметров  $X_{12}$ , должна быть различной.

Таким образом, на основании анализа результатов экспериментального исследования в рамках теории Флори можно считать, что несмотря на макроскопическую несовместимость ПС и ПК в расплаве при нормальном давлении, усиление межфазных взаимодействий в композициях на их основе при повышении давления приводит к «размазыванию» переходных областей между компонентами на весь объем системы. Теория Флори удовлетворительно описывает термодинамические свойства композиций в области средних составов лишь при нормальном давлении, тогда как при повышенных давлениях согласие между теорией и экспериментом отсутствует. Минимальные количества (до 1 вес. ч.) каждого из компонентов, по-видимому, способны к молекулярному диспергированию в непрерывной фазе, однако соответствующие композиции различаются по фазовой структуре, что является типичным для «эффекта малых добавок» [20, 21].

Авторы выражают благодарность С. С. Демченко за измерение теплопроводности композиций при нормальном давлении и М. И. Жалдаку за помощь в составлении программ для обработки экспериментальных данных и расчета термодинамических функций на ЭВМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Макнайт В., Каращ Ф., Фрид Дж.* В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, гл. 5, с. 219.
2. *McMaster L. P.* Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 760.
3. *Blaauw G., Wolf B. A.* Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 579.
4. *Wolf B. A., Geerissen H.* Colloid and Polymer Sci., 1981, v. 259, № 12, p. 1214.
5. *Suzuki Y., Miyamoto Y., Miyaji H., Asai K.* Polymer Letters, 1982, v. 20, № 11, p. 563.
6. *Привалко В. П., Ярема Г. Е., Бесклубенко Ю. Д., Титов Г. В.* В кн.: Физические методы исследования полимеров. Киев: Наук. думка, 1981, с. 117.
7. *Санчес И.* В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, гл. 3, с. 145.
8. *Flory P. J., Orwoll R. A., Vrij A. J.* Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 18, p. 3507.
9. *Zoller P. J.* Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 897.
10. *Simha R., Somcynsky T.* Macromolecules, 1969, v. 2, № 3, p. 342.
11. *Bares V., Wunderlich B. J.* Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 12, p. 1301.
12. *Patterson D., Delmas G.* Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, № 3, p. 708.
13. *Wu C. J.* Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 2, p. 387.
14. *Ярема Г. Е., Бесклубенко Ю. Д., Привалко В. П.* Докл. АН УССР. Б, 1982, № 4, с. 93.
15. *Kunori T., Geil P. H.* J. Macromolec. Sci. B, 1980, v. 18, № 1, p. 93.
16. *Helfand E.* Accounts Chem. Res., 1975, v. 8, № 2, p. 295.
17. *Flory P. J., Orwoll R. A., Vrij A. J.* Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 18, p. 3515.
18. *Hong P. N., Delmas G.* Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 740.
19. *Кузнецов В. Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 303 с.
20. *Lipatov Yu. S.* J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 7, p. 1895.
21. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Шумский В. Ф.* Вестник АН УССР, 1981, № 12, с. 22.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
7.IX.1983

#### THERMODYNAMICS OF BINARY POLYMER ALLOIES: POLYSTYRENE-POLYCARBONATE SYSTEM OBTAINED BY MIXING IN THE MELT

PRIVALKO V. P., LIPATOV Yu. S., BESKLUBENKO Yu. D.,  
YAREMA G. Ye.

#### Summary

By measuring of equilibrium values of specific volume of PS-polycarbonate mixtures in the wide range of temperatures and pressures the thermodynamic state of these polymers in the melt has been studied. The experimental data are discussed in the framework of Flory theory. In spite of macroscopic uncompatibility of these polymers in the melt enhancing of pressure results in «spreading» of transitional regions in all the volume of the system. For elevated pressures the coincidence between the theory and experiment is absent.