

УДК 541.64:536.7

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕСОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Романкевич О. В., Супрун Н. П., Френкель С. Я.

Предложен метод определения термодинамической несовместимости в полимер-полимерных системах, основанный на наблюдении распада жидкого цилиндра одного полимера в среде другого по волновому механизму дестабилизации. Рассмотрен вопрос о соотношении времен взаимного растворения и распада на капли для термодинамических совместимых полимеров. Экспериментально исследован процесс распада жидкого цилиндра для ряда полимерных систем.

В настоящее время распространено мнение о том, что термодинамическая несовместимость в полимер-полимерных системах — правило, а термодинамическая совместимость — исключение [1—3]. Для доказательства взаимной растворимости полимеров (определенной по характеру изменения свободной энергии $\Delta g_{\text{см}}$ при смешении) используются как термодинамические критерии [1, 4—6], так и исследование характера изменения температуры стеклования смеси. Вопрос об отнесении системы к термодинамически несовместимой, как правило, не вызывает особых сложностей. Принимается, что для этого вполне достаточно обнаружения неизменности температур стеклования или плавления, или же наличия непосредственно наблюдаемой неоднородности смеси полимеров [2, 3].

С позиций термокинетического подхода [7] расплав смеси конкретной пары полимеров, потенциально способных к взаиморастворению, может находиться в двух качественно отличных состояниях [6]: I — процесс взаиморастворения завершен полностью; II — процесс растворения незавершен (отсутствует межфазная граница в термодинамическом смысле этого слова). В подобных системах переходный диффузный слой образуется вследствие взаиморастворения компонентов и его протяженность, по данным работ [5, 8—11], может достигать десятка микрон. Использование общепринятых методов определения термодинамической несовместимости, чувствительных к наличию неоднородностей по составу смеси полимеров (например, по наличию двух температур стеклования), при исследовании заведомо способной к взаиморастворению пары полимеров, находящейся в состоянии II, приведет к ошибочному выводу о термодинамической несовместимости. Другими словами, обнаружение, например, неизменности температуры стеклования в смеси полимеров или неоднородности, в частности на оптическом уровне, означает, что либо данная пара полимеров термодинамически несовместима, либо что это смесь термодинамически совместимых полимеров, находящаяся в состоянии II.

Поскольку в случае неоднородных по составу смесей полимеров межкомпонентная граница — это место проявления потенциальной способности полимеров к взаимодействию, для определения термодинамической несовместимости полимеров необходимы методы, основанные на термодинамических свойствах межфазной границы, а не регистрирующие наличие в смеси отдельных микрообъемов с «блочными» свойствами. Критерием несовместимости может служить ненулевая величина межфазного натяжения, так как из работ [12—14] следует, что при $\chi_{12} \leq 0$ (где χ_{12} — параметр взаимодействия Флори — Хаггинаса) эта величина стремится к нулю. Однако прямые экспериментальные методы определения межфазного натяжения на границе раздела двух полимеров достаточно сложны [15]. Кроме

того, для определения термодинамической несовместимости полимеров требуется не установление количественного значения величины межфазного натяжения, а доказательство факта неравенства его нулю. Информацию об этом можно получить, рассматривая явления, связанные с наличием межфазного натяжения в полимер-полимерных системах.

С наличием межфазного натяжения непосредственно связан легкое реализуемый в эксперименте распад на капли жидкого цилиндра одного полимера в среде другого [2, 16–21]. Предлагается использовать данное явление для характеристики термодинамической несовместимости в полимер-полимерных системах.

Время жизни жидкого цилиндра t_b выражается [2] уравнением

$$t_b = \frac{1}{q} \ln \left(\frac{R}{\alpha_0} \right), \quad (1)$$

где R – радиус жидкого цилиндра, α_0 – амплитуда возмущения при $t=0$, q – коэффициент нестабильности, равный

$$q = \frac{\sigma}{2\eta_0 R} (1-X^2) F(X, \mu)$$

(η_0 – вязкость матрицы, σ – межфазное натяжение, $f(X, \mu)$ – сложная функция параметров X и μ : $X=2\pi R/\lambda$, μ – соотношение вязкостей цилиндра и матрицы, λ – длина волны).

Из уравнения (1) следует, что при $\sigma \rightarrow 0$ (когда, например, имеет место взаимное растворение двух полимеров на межкомпонентной границе в неоднородной по составу смеси термодинамически совместимых полимеров), время жизни жидкого цилиндра должно быть бесконечно большим. Тогда распад полимерной струи на капли будет однозначно свидетельствовать о наличии межфазной границы с ненулевой величиной поверхностного натяжения и (как следствие) о термодинамической несовместимости (при использованных в условиях эксперимента ММ полимеров и температуре) исследуемой пары полимеров. Отсутствие распада за время эксперимента может означать, что либо имеет место термодинамическая совместимость исследуемой пары полимеров в условиях эксперимента, либо наблюдается кинетическая заторможенность распада (т. е. достаточно малая величина коэффициента нестабильности q из-за снижения межфазного натяжения до малых величин в результате миграции на межфазную границу низкомолекулярных гомологов и ПАВ¹ или достаточной близости исследуемой системы к температурам расслоения, или же из-за высокой вязкости компонентов системы).

Из работ [23, 24] следует, что распад струи на капли может наблюдаться для двух смешивающихся низкомолекулярных жидкостей. В этом случае сохранение (на время, необходимое для распада) возникшей границы раздела обусловлено тем, что диффузионное выравнивание концентраций в поверхностном слое происходит во времени. Рассмотрение аналогичной ситуации, когда взаимное растворение и распад идут параллельно, для полимер-полимерных систем приводит к следующему выводу. По данным Вуюцкого [9], например, при величине коэффициента диффузии D от 10^{-12} до 10^{-19} м²/с скорость диффузии составит соответственно 1430–0,45 нм/с. Таким образом, время, необходимое для реализации распада в полимерной системе (минуты – для низкомолекулярных полимеров [18] и десятки минут – для высокомолекулярных [19]), достаточно для образования протяженного диффузного слоя, обусловленного взаиморастворением макромолекул. Основная причина подобного положения видна из рассмотрения зависимостей времени распада и скорости диффузии от ММ. Так как время распада прямо пропорционально вязкости среды, $t_b = f(M^{3,5})$. Время, необходимое для установления переходного диффузного слоя за счет взаиморастворения пропорционально $D^{-1/2}$ и соответственно величине M (поскольку $D=f(M^{-2})$ [25]). Таким образом, в полимер-полимерных системах (при $M > M_{kp}$) реализуется ситуация, обратная той, которая воз-

¹ Возможность подобной миграции, обуславливающей снижение величины поверхностного натяжения, убедительно показана в работе [22].

можна для низкомолекулярных смешивающихся жидкостей, а именно структура межкомпонентного переходного слоя устанавливается быстрее, чем мог бы произойти распад.

Рассмотрим вопрос о соизмеримости времени распада и взаимного растворения с других позиций. По данным Рэлея [26], амплитуда волны возмущения при распаде жидкого цилиндра выражается уравнением $\alpha = \alpha_0 \exp(q, t)$. Тогда зависимость $\ln \alpha$ от t линейна, что наблюдается экспериментально [18, 19]. По данным Зельдовича [23], при изменении величины межфазного напряжения σ во времени из-за взаиморастворения $\sigma \approx 2A/\sqrt{Dt}$, где A — постоянная, D — коэффициент диффузии, t — время. Тогда для взаиморастворимых жидкостей $\ln \alpha = \ln \alpha_0 + q' \sqrt{t}$, где $q' = 2A(1 - X^2)F(X, \mu)/2\eta_0 R \sqrt{D}$. Таким образом, временная зависимость амплитуды волны возмущения при распаде струи в жидкой среде для двух взаиморастворимых жидкостей должна быть линейной относительно \sqrt{t} . В связи с этим критерий термодинамической несовместимости полимеров при варировании ММ в широких пределах, включая $M < M_{kp}$, предполагает обязательное выполнение двух условий: наличие распада струи на капли и прямолинейность зависимости $\ln \alpha = f(t)$. Когда происходит распад и наблюдается линейность зависимости $\ln \alpha = f(\sqrt{t})$, судить о совместности полимеров в исследуемой системе нельзя. Такие полимеры могут быть термодинамически совместимыми и несовместимыми в условиях опыта, однако величина межфазного напряжения снижается за счет миграции на межфазную границу низкомолекулярных гомологов или ПАВ.

Как отмечалось в работах [27—29], общепотребительное отнесение к термодинамически совместимым смесям полимеров систем, у которых изменение свободной энергии при смешении Δg_{cm} отрицательно, не является однозначным. Вследствие того, что даже незначительная взаимная растворимость одного полимера в другом приведет к $\Delta g_{cm} < 0$, по мнению авторов работ [27—29], при термодинамической совместности двух полимеров должны выполняться одновременно два условия: $\Delta g_{cm} < 0$ и $\frac{\partial^2 \Delta g_{cm}}{\partial \varphi^2} > 0$, где

φ — объемная доля компонента в смеси. При подобном определении термодинамической совместности между системами с ограниченной взаимной растворимостью (в области соотношения компонентов, дающей двухфазную систему) и термодинамически несовместимыми системами разграничение невозможно. Рассмотрение фазовых диаграмм смесей полимеров с верхней и нижней критическими температурами расслоения [28] показывает, что предлагаемый нами метод позволяет определить, находится ли при температуре опыта исследуемая система в области ограниченной взаимной растворимости (выше нижней или ниже верхней критической температуры

Таблица 1

Характеристика использованных полимеров

Полимер	[η]
ПММА	0,29 (бензол, 303 К)
Поликарбонат (ПК)	0,42 (хлороформ, 298 К)
ПС-I	0,91 (бензол, 298 К)
ПС-II	0,94 (бензол, 298 К)
ПЭ высокой плотности (ПЭВП)	0,49 (ксилол, 408 К)
ПП	0,43 (декалин, 408 К)
Поликарбоамид (ПКА)	2,6 * (1%-ный раствор в H_2SO_4)
Полиамид (ПА-54)	0,98 * (1-ный раствор — в H_2SO_4)
ПЭ	0,9 (декалин, 408 К)
ПВДФ	0,38 (ДМАА, 298 К)
ПЭТФ	0,76 (<i>o</i> -хлорфенол, 298 К)

* Относительная вязкость.

Таблица 2

Экспериментальные данные по распаду жидкой нити

Среда	Нить	Диаметр нити, мкм	μ при напряжении сдвига $2,6 \cdot 10^4$ Па	T, К	Наличие распада
ПММА	ПА-54	20	0,15	493	+
	ПКА	20	0,26	493	+
	ПЭ	8	0,35	493	+
	ПВДФ	20	4,12	493	-
	ПС-II	60	1,9	493	+
	ПЭТФ	60	0,24	553	+
ПК	ПА-54	20	0,8	493	+
	ПКА	20	1,3	493	+
	ПЭ	80	1,9	503	+
	ПВДФ	8	20	493	+
	ПС-II	50	9	493	+
	ПЭТФ	70	0,1	553	+
ПС-I	ПА-54	20	0,08	493	+
	ПКА	20	0,15	493	-
	ПЭ	40	0,19	503	-
	ПВДФ	10	2,2	493	+
	ПЭТФ	70	0,08	553	+
ПЭВП	ПА-54	10	0,04	493	+
	ПКА	20	0,8	493	+
	ПВДФ	20	1	493	+
	ПС-II	50	6	493	+
	ПЭТФ	70	0,04	553	+
ПП	ПА-54	30	0,3	493	+
	ПКА	10	0,5	493	+
	ПЭ	40	0,7	493	+
	ПВДФ	8	8	503	+
	ПС-II	50	3,5	493	+
	ПЭТФ	90	0,3	553	+

Таблица 3

Литературные данные по распаду жидкой нити в полимер-полимерных системах

Среда	Нить	T, К	Литература	Среда	Нить	T, К	Литература
ПС	ПА	523	[20, 39]	ПА	ПС	523	[20]
	ПЭ	523	[20, 40]	ПП	ПС	523	[20]
	ПП	458, 523	[20]	ПА	ПА	523	[20]
	ПЭТФ	556	[39]				
ПЭ	ПС	523	[20]	ПБД	ПМС	293	[19]
	ПА	523	[20, 39]	ПММА	ПС	443	[2]
	ПЭТФ	556	[39]	ПОМ	СПА	463	[42]
	ПОМ	493	[41]	ПАА	ПИБ	393	[21]

Примечание. ПБД — полибутадиен, ПМС — полиметилсилоксан, ПЛА — полиакриламид, СПА — сополиамид.

растворения), или же для данной системы не исключена возможность взаимной растворимости во всей области составов.

В настоящей работе исследован процесс распада жидкого цилиндра для различных полимер-полимерных систем. Характеристики использованных полимеров приведены в табл. 1.

Образцы для исследований готовили, помещая тонкую полимерную нить между пленками другого полимера и выдерживая ее при температуре на 10–20° выше температуры плавления более высокоплавкого компонента. В качестве модельных использовали системы трех типов: систему, для которой однозначно установлена термодинамическая совместимость, ПВДФ – ПММА [3, 6, 30–32]; системы, которые за-

ведомо можно отнести к термодинамически несовместимым по признаку перистройности одного из полимеров в низкомолекулярном аналоге другого [33, 34]; системы, для которых вопрос термодинамической совместимости, по литературным данным, является спорным: ПИ – ПЭ [35, 36] ПК – ПММА [37, 38].

Результаты наблюдений за поведением жидкой нити одного полимера в среде другого приведены в табл. 2. В табл. 3 включены данные работ, в которых наблюдали явление распада. Для всех исследованных систем, представленных в табл. 2, за исключением ПВДФ – ПММА, ПКА – ПС и ПС – ПЭ, наблюдается в процессе отжига типичная картина распада жидкой нити по волновому механизму дестабилизации – образование на поверхности нити «варикозных» утолщений и утоньшений с дальнейшим распадом ее на капли. Жидкая нить ПВДФ, помещенная в среду термодинамически совместимого с ней компонента ПММА, не распадается, при отжиге на ее поверхности не образуются утолщения и утончения. После отжига в течение 5 ч при 493 К четкая граница между нитью и средой постепенно исчезает. Аналогично ведут себя системы ПКА – ПС и ПС – ПЭ.

Предлагаемый нами метод определения термодинамической несовместимости, основанный на термодинамических свойствах взаимодействующих в области контакта полимеров, позволяет однозначно определить термодинамическую несовместимость в полимер-полимерных системах. Преимуществом метода является то, что определить явление распада жидкого цилиндра одного полимера в среде другого можно при различных температурах. Системы, в которых распад жидкой нити не происходит, заслуживают (с учетом оговоренных выше возможных причин подобного поведения) более пристального внимания с точки зрения их потенциальной способности к взаимному растворению и должны исследоваться методами, позволяющими определить характер изменения свободной энергии при смешении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. З-е изд. перераб. М.: Химия, 1978, с. 544.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 103, 303.
3. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 547.
4. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев. Наук. думка, 1976, с. 128.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 304.
6. Romankevič O. V., Frenkel S. Ja Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 5, S. 287.
7. Френкель С. Я., Ельяшевич Т. К. В кн.: Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972, с. 229.
8. Каменский А. Н., Фодиман Н. М., Воюцкий С. С. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 4, с. 697.
9. Воюцкий С. С., Каменский А. Н., Фодиман Н. М. Механика полимеров, 1966, № 3, с. 446.
10. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.
11. Price F. P., Gilmor P. T. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, № 63, p. 33.
12. Helfand E., Tagami J. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 5, p. 3692.
13. Helfand E. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, № 5, p. 2192.
14. Kammer H. W. Faserforsch. und Textyltechn. Z. Polymerforsch., 1978, B. 28, № 7, S. 459.
15. Wu S. J. Macromolec. Sci. C, 1974, v. 10, № 1, p. 1.
16. Tomotika S. Proc. Roy. Soc. A, 1935, № 150, p. 322.
17. Rumscheidt F. D., Mason S. V. J. Colloid Sci., 1961, v. 16, № 3, p. 238.
18. Мирошников Ю. П., Каминский М. Л., Кулезнев В. Н. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 6, с. 1112.
19. Pakula T., Grebovitz J., Krysrewski M. Polymer Bull., 1980, v. 2, № 12, p. 799.
20. Chin H. B., Han C. D. J. Rheol., 1979, v. 23, № 3, p. 396.
21. Мирошников Ю. П., Кулезнев Ю. Н. В кн.: Новое в реологии полимеров. Матер. XI Всесоюз. симп. по реологии. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1981, с. 264.
22. Липатов Ю. С. Высокомолек. соед., 1978, т. 20, № 1, с. 3.
23. Зельдович Я. Б. Журн. физ. химии, 1949, т. 23, № 8, с. 931.
24. Папков С. П. Хим. волокна, 1966, № 5, с. 31.
25. де Жен П. Идея Скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 368.
26. Lord Rayleigh. Proc. London Mathem. Soc., 1879, № 10, p. 4.
27. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1654.
28. Краузе С. В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 26.

29. *Paul D. R., Barlow J. W.* *J. Macromolec. Sci. C*, 1980, v. 18, № 1, p. 109.
 30. *Paul D. R., Altamirano J. O.* In: *Copolymers, Polyblends and Compositions. Symp.* Washington: D. C., 1975, p. 371.
 31. *Nichi T., Wang T. T.* *Macromolecules*, 1975, v. 8, № 3, p. 909.
 32. *Paul D. R., Barlow J. W., Bernstein R. E.* *Polymer Engng Sci.*, 1978, v. 18, № 16, p. 1225.
 33. *Романкевич О. В., Забелло С. Е., Жданович Е. В., Юдин А. В.* В кн.: *Синтез и физикохимия полимеров*, 1972, № 10, с. 72.
 34. *Cruz C. A., Barlow J. W., Paul D. R.* *Macromolecules*, 1979, v. 12, № 4, p. 726.
 35. *Михайлов Н. В., Файнберг Э. З., Горбачева В. О., Чен Цин-хай.* Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 237.
 36. *Кришевски М., Пакула Т., Грембович Я.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1569.
 37. *Dobrescu V., Cobzari V.* *Polymer Sci. Polymer Symp.*, 1978, № 64, p. 27.
 38. *Gardlung L. G.* *Polymer Preprints*, 1982, v. 23, № 1, p. 258.
 39. *Chappellear D. C.* *Polymer Preprints*, 1964, v. 5, № 2, p. 363.
 40. *Мирошников Ю. П., Виллиамс Х. Л.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 25, № 8, с. 1594.
 41. *Осина Л. А., Николаева А. П., Романкевич О. В., Юдин А. В.* Композиционные полимерные материалы, 1980, № 6, с. 45.
 42. *Пебренко М. А., Аблазова Т. И., Виноградов Г. В., Юдин А. В.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 420.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
30.IX.1983

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

METHOD OF DETERMINATION OF THENMODYNAMIC INCOMPATIBILITY OF POLYMERS

Romankevich O. V., Suprun N. P., Frenkel'S. Ya.

S u m m a r y

The method of determination of thermodynamic incompatibility in polymer-polymer systems is proposed based on observation of decay of liquid cylinder of one polymer in the medium of another one following the wave mechanism of destabilization. The problem of ratio of times of mutual dissolution and decay up to drops for thermodynamically compatible polymers is discussed. The process of decay of liquid cylinder has been experimentally studied for some polymer systems.