ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVII 1985 № 8

УДК 541.64:536.7

СТЕПЕНЬ ДИСПЕРСНОСТИ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА В ДВУХФАЗНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Разинская И. Н., Тагер А. А., Извозчикова В. А., Адамова Л. В., Штаркман Б. П.

На примере двухфазных смесей ПММА и ПВХ сделана попытка, исходя из общих положений термодинамики поверхности, разделить величину средней энергии Гиббса смешения на вклады, определяемые химической природой компонентов и степенью дисперсности их смесей. Показано, что несмотря на малое межфазное натяжение, величина энергии Гиббса образования переходного слоя положительна, т. е. переходный слой образуется несамопроизвольно.

Одним из основных параметров, определяющих эксплуатационную надежность композиционных полимерных материалов, является их термодинамическая устойчивость, которая для бинарных систем количественно оценивается средней энергией Гиббса смешения и ее второй производной по составу [1]. Был предложен метод определения средней энергии Гиббса смешения Δg_x полимеров и показано, что для ряда двухфазных систем полимер — полимер наблюдается отрицательное значение этого параметра [2, 3], зависящее от предыстории получения смеси [4]. Последнее объясняется тем, что Δg_x — интегральная величина, зависящая не только от химического строения компонентов, но и от структуры смеси, в частности от ее степени дисперсности.

В данной работе сделана попытка расчленить величину Δg_x на вклады, определяемые химической природой компонентов и степенью дисперсности их смеси.

Согласно Гиббсу [5], любое экстенсивное термодинамическое свойство двухфазной системы можно рассматривать как сумму трех вкладов: фазы α, фазы β и межфазной области. Энергия Гиббса всей системы

$$G=G^{\alpha}+G^{\beta}+G^{S}, \tag{1}$$

где G^{α} — энергия Гиббса фазы α в случае, когда последняя остается однофазной вплоть до разделяемой поверхности; G^{β} — то же для объемной фазы β; G^{S} — энергия Гиббса поверхностного слоя.

Если граница раздела фаз, представляющая собой условную геометрическую поверхность, двумерна и не имеет объема, то энергия Гиббса смешения, приходящаяся на 1 г смеси,

$$\Delta g_x=\Delta g_{\alpha}+\Delta g_{\beta}+\sigma S, \tag{2}$$

где Δg_{α}, Δg_{β} — средние энергии Гиббса смешения в каждой из фаз; σ — величина поверхностного натяжения; S — удельная величина разделяющей поверхности.

Известно, что поверхностное межфазное натяжение в смесях полимеров очень мало [6]. Поэтому последний член уравнения (2) не может вносить существенный вклад в величину Δg_x, что было показано в работе [7] на примере системы ПММА — полибутилметакрилат.

Однако в реально существующих двухфазных системах межфазная граница не двумерна, а имеет определенную толщину и объем. Это особенно важно учитывать применительно к полимерным системам, в которых величина переходного слоя может быть значительной [6, 8]. В этом случае

правильнее пользоваться методом, развитым Гуггенгеймом [9], учитывающим наличие переходного слоя конечной толщины с нормальными термодинамическими свойствами. При этом изменение энергии Гиббса системы, происходящее под влиянием различных факторов при условии постоянства температуры и давления для двухфазной системы, определяется следующей формулой:

$$\Delta g=\mu_\alpha\Delta n_\alpha+\mu_\beta\Delta n_\beta+\sigma S+\mu_\alpha{}^s\Delta n_\alpha{}^s+\mu_\beta{}^s\Delta n_\beta{}^s, \quad (3)$$

где μ_α и μ_β — химические потенциалы компонентов в фазах α и β; $\mu_\alpha{}^s$, $\mu_\beta{}^s$ — их химические потенциалы в переходном слое; n_α и n_β — число молей компонентов в фазах α и β; $n_\alpha{}^s$ и $n_\beta{}^s$ — число молей компонентов α и β в переходном слое; S — разделяющая поверхность.

Условием химического равновесия переходного слоя с фазами α и β являются равенства $\mu_\alpha=\mu_\alpha{}^s$ и $\mu_\beta=\mu_\beta{}^s$.

Если представить, что переходный слой имеет толщину h, то $n_i{}^s=hSc_i$, где c_i — концентрация вещества в переходном слое. Тогда для двухфазной двухкомпонентной системы

$$dg_x=\mu_1dn_1+\mu_2dn_2+\sigma S+\mu_1hSdc_1+\mu_2hSdc_2 \quad (4)$$

или

$$dg_x=dg_x{}^0+[\sigma+(\mu_1dc_1+\mu_2dc_2)h]S \quad (5)$$

Последнее уравнение определяет прямую в координатах Δg_x—S, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\Delta g_x{}^0$, а тангенс угла наклона прямой равен величине, стоящей в квадратных скобках. Величина $\Delta g_x{}^0$ — это часть энергии смешения Гиббса, связанная только с химическим строением компонентов, не зависящая от степени дисперсности и вообще от структуры системы. Второй член уравнения (5), обозначаемый в дальнейшем как $\Delta g_x'$, отражает вклад структурных факторов, в том числе степени дисперсности и объема переходного слоя. Уравнение (5) ниже используется для количественной оценки вкладов в значение Δg_x для системы ПММА – ПВХ.

ММ использованных образцов ПММА и ПВХ были равны соответственно $1{,}07\cdot10^5$ и $1{,}14\cdot10^5$. Полимеры смешивали сливанием их растворов в общем растворителе – ТГФ. Пленки получали из 1- и 5%-ных растворов, причем в зависимости от концентрации исходных растворов получали смеси разной степени дисперсности [10], которую оценивали как суммарную площадь поверхностей микрочастиц внутренней фазы в единице объема этой фазы, т. е. величиной относительной удельной поверхности S_v. Последнюю определяли методом случайных секущих Салтыкова в комбинации с точечным методом Глаголева [11].

Удельную разделяющую поверхность рассчитывали по уравнению

$$S=\frac{S_v v}{\rho_{см}}, \quad (6)$$

где v – объемная доля внутренней фазы; $\rho_{см}$ – плотность смеси. Поверхностное натяжение рассчитывали методом Ву [12]. Для системы ПММА – ПВХ оно составило $1{,}57\cdot10^{-3}$ Н/м.

Изучали двухфазные смеси составов ПММА : ПВХ=30 : 70 и 70 : 30 об.%. Энергию Гиббса смешения полимеров определяли по методу, описанному в работах [2, 3], для чего измеряли последовательную изотермическую сорбцию паров общего растворителя на индивидуальных полимерах и их смесях. Величину Δg_x рассчиты-

Термодинамические свойства и структура смесей ПММА и ПВХ

Образец	$\rho\cdot10^{-3}$, кг/м³	S_v, м²/см³	$S\cdot10^{-3}$, м²/кг	σS, Дж/кг	$\Delta g_x\cdot10^{-3}$, Дж/кг	$\Delta g_x^0\cdot10^{-3}$, Дж/кг	$\Delta g'_x\cdot10^{-3}$, Дж/кг
Iа	1,26	5,1	1,2	1,9	–8,3	–9,5	1,2
Iб	1,26	15	8,3	13,1	–0,9	–9,5	8,6
IIа	1,36	1,4	0,3	0,5	–8,2	–8,9	0,7
IIб	1,36	14,3	3,2	5,0	–1,3	–8,9	7,6

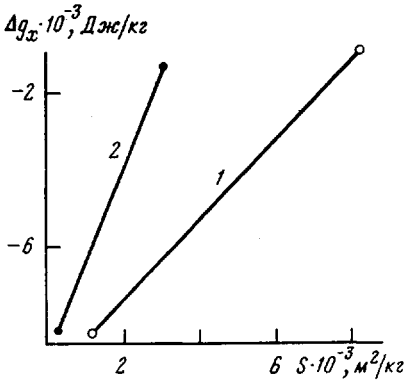
Примечание. Смеси состава ПММА : ПВХ=70 : 30 (I) и 30 : 70 об. % (II); пленки получены из 5%-ного (а) и 1%-ного растворов в ТГФ (б).

вали по уравнению

$$\Delta g_x = \Delta G_{III} - (w_1 \Delta G_I + w_2 \Delta G_{II}), \quad (7)$$

где ΔG_I, ΔG_{II} и ΔG_{III} – энергии смешения 1 г первого, второго полимера и их смеси с ТГФ: w_1 и w_2 – весовые доли полимеров в композиции.

В таблице приведены характеристики изученных систем, а на рисунке представлена зависимость величины Δg_x от удельной разделяющей поверхности. Для обоих составов эта зависимость, в согласии с уравнением (5), прямолинейна, причем с увеличением удельной поверхности, т. е. степени дисперсности, величина Δg_x становится менее отрицательной[1]. Это обусловлено положительным значением энергии Гиббса образования промежуточного межфазного слоя $\Delta g_x'$, как видно из таблицы. Величина $\Delta g_x'$ равна работе, затраченной на раздробление частиц, и она тем больше, чем больше степень дисперсности, т. е. удельная поверхность.



Зависимость средней энергии Гиббса смешения Δg_x от удельной разделяющей поверхности S смесей ПММА : ПВХ состава 70 : 30 (*1*) и 30 : 70 (*2*)

При образовании коллоидных систем всегда затрачивается работа. Однако энергия, требуемая на раздробление, может компенсироваться увеличением энтропии, обусловленным тепловым движением частиц коллоидного размера. Поэтому при малом поверхностном межфазном натяжении величина $\Delta g_x'$ может быть отрицательной, и, следовательно, происходит самопроизвольное диспергирование [14].

В системах полимер — полимер вследствие их очень высокой вязкости тепловое движение практически не реализуется, поэтому, как правило, выигрыша в энтропии нет. Несмотря на малые значения межфазного натяжения σ, величина $\Delta g_x'$ образования промежуточных слоев положительна, т. е. промежуточный слой образуется несамопроизвольно. Вывод о принудительном (несамопроизвольном) образовании промежуточных слоев находится в согласии с представлениями о структуре переходного слоя как о переохлажденном расплаве [8].

Величина Δg_x^0 характеризует смешение полимеров при отсутствии поверхности раздела. Это предельный случай самопроизвольного смешения, обусловленного только природой звеньев макромолекул обоих компонентов. В двухфазной полимерной композиции этот вклад может быть обязан адсорбционному взаимодействию разнородных звеньев на границе раздела фаз и внутри фазы в случае частичной небольшой взаимной растворимости полимеров. Результирующая величина Δg_x зависит от соотношения величин Δg_x^0 и $\Delta g_x'$. Если $|\Delta g_x'| > |\Delta g_x^0|$, то общая величина Δg_x положительна; если $|\Delta g_x^0| > |\Delta g_x'|$, то Δg_x отрицательна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тагер А. А.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2690.
2. *Тагер А. А., Шолохович Т. И., Цилипоткина М. В.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1423.
3. *Шолохович Т. И.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральск. гос. ун-т, 1975. 141 с.
4. *Шолохович Т. И., Тагер А. А., Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Шевелина С. С.* Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1974, вып. 1, с. 146.
5. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. М.– Л.: Изд-во технико-теорет. лит-ры, 1950. 490 с.
6. *Кулезнев В. Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.

[1] Аналогичная прямолинейная зависимость Δg_x от S приводится в работе [13] для полиблочных сополимеров и смесей полиарилата и полидиметилсилоксана.

7. *Кулезнев В. Н.* Коллоидн. журн., 1977, т. 39, № 2, с. 407.
8. *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
9. *Гуггенгейм Е. А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л.: Госхимиздат, 1941, с. 145.
10. *Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес Б. С., Шлыкова М. Н.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1860.
11. *Разинская И. Н., Батуева Л. И., Штаркман Б. П.* Коллоидн. журн., 1974, т. 36, № 2, с. 291.
12. *Wu S.* J. Polymer Sci. C, 1974, № 34, p. 19.
13. *Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 428.
14. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982, с. 112.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
14.XII.1983

DISPERSITY AND GIBBS ENERGY IN TWO-PHASE POLYMER MIXTURES

Razinskaya I. N., Tager A. A., Izvozchikova V. A., Adamova L. V., Shtarkman B. P.

Summary

For two-phase PMMA and PVC mixtures an attempt is made to divide the value of average Gibbs energy of mixing onto contributions dependent on chemical nature of components and dispersity of their mixtures basing on general concepts of surface thermodynamics. Despite the small interphase tension the value of Gibbs energy of formation of transition layer is shown to be positive, i. e. the transition layer is formed not spontaneously.