ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXX 1988 № 6

УДК 541.64:536.7:539.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — ПОЛИКАРБОНАТ. ЕЕ ПРЕДЫСТОРИЯ И СТРУКТУРА

Адамова Л. В., Тагер А. А., Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Лебедев В. П., Неруш Н. Т., Корнев А. М.

Показано влияние способа получения смесей ПММА – ПК на их структуру и энергию Гиббса смешения полимеров. Композиции, полученные из растворов, содержащие частично кристаллический ПК, термодинамически неустойчивы во всей области составов; композиции, полученные из расплава, являются метастабильными двухфазными системами. Рассчитаны составляющие энергии Гиббса смешения, одна из которых зависит от химического строения компонентов, а другая от их дисперсности.

В настоящее время стало очевидным, что смеси полимеров при их получении и эксплуатации часто находятся в состояниях, далеких от равновесия. Это — метастабильные коллоидные системы [1], свойства которых зависят от способа их получения, т. е. от предыстории. Такие системы принято называть системами с памятью. Для одной из метастабильных систем (ПВХ – ПММА) было показано, что работа ее образования, равная энергии Гиббса смешения ($A=-\Delta G$), складывается из работы, равной термодинамическому сродству между компонентами, и работы диспергирования [2]. Можно ожидать, что предыстория смеси будет оказывать еще большее влияние на свойства систем, в которых хотя бы один из компонентов является кристаллизующимся полимером. Это предположение основано на известном факте зависимости кинетики кристаллизации полимеров от степени переохлаждения и большой величины области метастабильного переохлажденного состояния [3].

Цель данной работы — исследование влияния предыстории, определяющей структуру смеси, на энергию Гиббса смешения (работу образования смеси) системы, одним из компонентов которой является кристаллизующийся полимер ПК [4]. Это система ПММА — ПК, которая, по данным работы [5], в широкой области составов двухфазна.

Использовали ПММА марки ЛСОМ с $M=1{,}07\cdot10^5$ и ПК на основе бисфенола А марки ПК-3 с $M=3\cdot10^4$. Смеси разного состава готовили двумя способами: I – в расплаве гранулированием и литьем под давлением при 483–523 К, II – из 2% раствора в хлороформе отливкой пленок на стеклянную подложку. Для смесей состава 1 : 1 варьировали исходную концентрацию раствора.

О степени дисперсности смесей состава 1 : 1 судили по величине суммарной площади поверхностей микрочастиц дисперсной фазы, которой является ПК [5], 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 [6].

Удельную разделяющую поверхность рассчитывали по уравнению

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_V V}{\rho_{\text{см}}}, \qquad (1)$$

где V – объемная доля дисперсной фазы, $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси.

Структуру ПК в смесях изучали рентгенографически с помощью дифрактометра УРС-50 ИМ. Из дифрактограмм рассчитывали степень кристалличности x и степень упорядоченности α. Степень кристалличности выражали отношением интегральной интенсивности от кристаллических областей к сумме интенсивностей от кристалли-

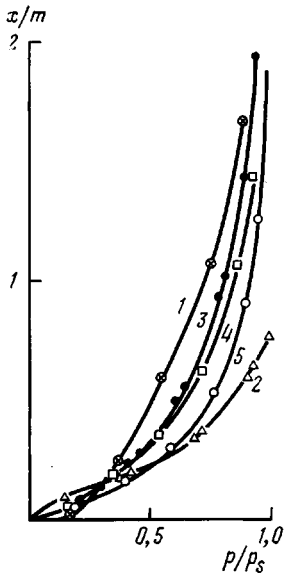

Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции паров хлороформа образцами ПММА (*1*); ПК (*2*) и смесями ПММА – ПК состава 0,7 : 0,3 (*3*); 0,5 : 0,5 (*4*); 0,3 : 0,7 (*5*), полученными из раствора в хлороформе

Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра χ_1 для растворов ПММА (*1*) и ПК (*2*) в хлороформе

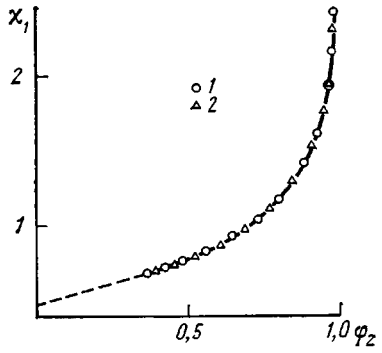

Рис. 2

ческих и аморфных областей [7]. Степень упорядоченности α рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{\delta_a - \delta}{\delta_a}, \qquad (2)$$

где δ – полуширина максимума интенсивности при углах дифракции $2\theta = 17°$ образца заданной предыстории, δ_a – полуширина максимума интенсивности закаленного расплава (аморфного образца).

Энергию Гиббса смешения полимеров Δg_x рассчитывали по методу работы [1], используя уравнение

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}), \qquad (3)$$

где ω_1 и ω_2 – весовые доли полимеров в смеси; ΔG_I, ΔG_{II} и ΔG_{III} – энергии Гиббса смешения ПММА, ПК и их смеси с хлороформом, которые определяли из данных статической сорбции при 298 К и давлении 10^{-3} Па. Использовали спиральные кварцевые весы с чувствительностью 0,3–0,5 мм/мг.

Ниже представлены данные, характеризующие кристалличность и упорядоченность ПК в его смесях с ПММА состава 1 : 1.

Из раствора в хлороформе, %	$\alpha = 9 \pm 2$	$x = 14 \pm 3$
Из расплава	$\alpha = 0$	$x = 0$

Видно, что в смесях, полученных из расплава, α и x практически равны нулю, в то время как смесь, полученная из раствора, обладает заметной упорядоченностью и кристалличностью.

Микрочастицы дисперсной фазы ПК в зависимости от концентрации раствора c, из которого получена смесь, имеют разную степень дисперсности.

c, %	0,5	1,0	1,5	2,0
S_v, м²/см³	3,6	1,8	0,6	1,0

Эти данные отчетливо показывают, что в зависимости от предыстории можно получить смеси, обладающие различной структурой. Как будет показано ниже, это сказывается на термодинамике взаимодействия компонентов.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров хлороформа на образцах ПММА, ПК и их смесей, полученных из растворов. Изотермы сорбции самого ПММА и изученных смесей имеют вид вогнутых кривых, что характерно для плотно упакованных полимеров. Изотерма сорбции хлороформа на образце ПК имеет S-образную форму с выпуклым начальным участком, что обычно связано с наличием в кристаллических полимерах небольших пор между кристаллитами [8]. Сорбционная способность сме-

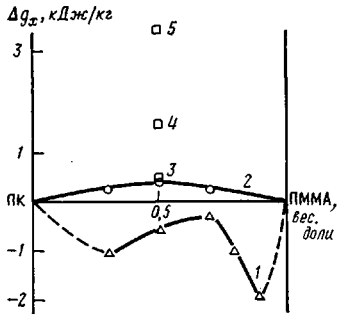

Рис. 3

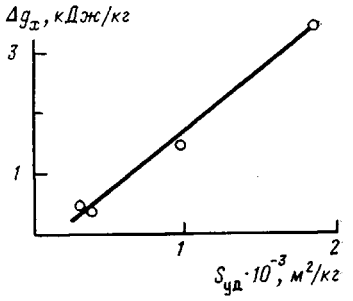

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость средней энергии Гиббса смешения ПММА с ПК Δg_x от состава смеси, полученной из расплава (*1*) и из раствора в хлороформе концентрации 2,0 (*2*); 1,5 (*3*); 1,0 (*4*) и 0,5% (*5*)

Рис. 4. Зависимость средней энергии Гиббса смешения ПММА с ПК Δg_x от удельной разделяющей поверхности $S_{уд}$ смесей состава 1 : 1

сей возрастает с увеличением содержания ПММА. Аналогичная закономерность в расположении изотерм наблюдается и для смесей, полученных из расплава.

На основании изотерм сорбции рассчитывали параметры термодинамического сродства полимеров к хлороформу: разность химических потенциалов $\Delta\mu_1$ и параметр Флори — Хаггинса χ_1 по уравнению

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln p/p_s = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \qquad (4)$$

Из рис. 2 видно, что χ_1 — возрастающая функция концентрации, что в большинстве случаев наблюдается для полярных полимеров и растворителей [1]. При этом для обоих полимеров значения χ_1 совпадают, следовательно, хлороформ имеет одинаковое термодинамическое сродство к ПММА и ПК. При экстраполяции кривой к бесконечному разбавлению $\chi_1 \approx 0{,}5$, т. е. хлороформ является идеальным и неселективным растворителем обоих полимеров. Как было показано в работе [9], это удовлетворяет оптимальному условию выбора сорбата при определении величины Δg_x смешения полимеров по используемому методу.

Зная величины $\Delta\mu_1$, рассчитывали значения $\Delta\mu_2$ полимерного компонента и величины ΔG_I, ΔG_{II} и ΔG_{III}, которые подставляли в уравнение (3) для расчета средней энергии Гиббса смешения полимеров Δg_x [1].

Зависимость величин Δg_x от весовой доли ПММА и ПК в смесях представлена на рис. 3. Видно, что для смесей, полученных разными способами, вид кривых различается. Для смесей, полученных из растворов, во всей области составов $\Delta g_x > 0$ и кривая выпукла кверху, т. е. $\partial^2 g/\partial\omega_2^2 < 0$. Следовательно, система термодинамически неустойчива. Для смесей, полученных из расплава, во всей области составов $\Delta g_x < 0$, однако на кривой имеется участок, выпуклый кверху, для которого $\partial^2 g/\partial\omega_2^2 < 0$. В таких случаях бинарная смесь теряет устойчивость и расслаивается [10]. Однако в полимерных системах вследствие их большой вязкости макрорасслаивание затруднено, и двухфазная система может находиться в метастабильном состоянии неограниченно долгое время, т. е. она практически устойчива.

Большая лабильность систем, полученных из раствора, по-видимому, связана с тем, что растворитель способствует кристаллизации ПК, чего не происходит при охлаждении расплавов (см. выше). Кристаллические полимеры хуже совмещаются с аморфными, чем последние друг с другом [11].

Из рис. 3 также следует, что при одном способе получения смесей для одного и того же состава величина Δg_x зависит от степени дисперсности системы. При этом, как видно из рис. 4, зависимость Δg_x от удельной разделяющей поверхности прямолинейна, как и для системы ПММА — ПВХ.

Это согласуется с уравнением, выведенным в работе [2]

$$dg_x = dg_x^0 + [\sigma + (\mu_1 dc_1 + \mu_2 dc_2) h] S, \quad (5)$$

где Δg_x^0 — часть энергии Гиббса смешения, зависящая только от химического строения смешиваемых полимеров; σ — поверхностное натяжение в межфазной границе; c_1 и c_2 — концентрации полимеров; μ_1 и μ_2 — их химические потенциалы в обеих фазах; h — толщина переходного слоя. Второй член уравнения (5), обозначаемый dg_x', связан с образованием переходного слоя.

Отрезок, отсекаемый прямой $\Delta g_x = f(S)$ на оси ординат, $\Delta g_x^0 = -0{,}3$ Дж/г, что значительно меньше, чем для системы ПММА — ПВХ [2]. Это говорит об очень малом термодинамическом сродстве ПММА и ПК и отвечает ничтожно малой их взаимной растворимости (0,5—1%) [2, 12]. Второй вклад в энергию Гиббса смешения компонентов $\Delta g_x'$ положителен и возрастает с увеличением степени дисперсности вследствие затраты работы на диспергирование системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М., 1978. С. 544.
2. *Разинская И. Н., Тагер А. А., Извозчикова В. А., Адамова Л. В., Штаркман Б. П.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1633.
3. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. С. 573.
4. *Смирнова О. В., Ерофеева С. Б.* Поликарбонаты. М., 1975. С. 288.
5. *Разинская И. Н., Галле Б. С., Отт Л. И., Бубнова Л. П., Батуева Л. И., Пупукина М. И., Адамова Л. В., Штаркман Б. П.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 184.
6. *Разинская И. Н., Батуева Л. И., Штаркман Б. П.* // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 2. С. 291.
7. *Hermans P. H.* Mater. Plast. Elast. 1963. V. 29. № 3. P. 464.
8. *Тагер А. А., Цилипоткина М. В.* // Успехи химии, 1978. Т. 37. № 1. С. 52.
9. *Блинов В. С., Тагер А. А., Ярунина В. М.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 477.
10. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика/Под ред. Михайлова В. А. Новосибирск, 1966. 509 с.
11. *Гальперин Е. Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 11. С. 803.
12. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена Е. М., 1981.

Уральский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию 20.I.1987

THERMODYNAMIC STABILITY OF POLYMETHYL METHACRYLATE — POLYCARBONATE SYSTEM. ITS PREHISTORY AND STRUCTURE

Adamova L. V., Tager A. A., Razinskaya I. N., Izvozchikova V. A., Lebedev V. P., Nerush N. T., Kornev A. M.

Summary

The influence of the method of preparation of PMMA — PC mixtures on their structure and Gibbs energy of mixing is shown. Compositions obtained from solutions containing partially crystalline PC are thermodynamically unstable in all the range of compositions, while compositions obtained from melt are the metastable two-phase systems. The components of the Gibbs energy of mixing have been calculated. One of them depends on the chemical structure of components, the second one — on their dispersity.