

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ СОПОЛИМЕР СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА — ПОЛИАМИД-12

Базилюк Т. Н., Лебедев Е. В.

Экспериментальное исследование макросвойств полимер-полимерных систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов обнаружило их аномальное отклонение от аддитивности в концентрационном интервале, соответствующем переходу системы из однофазного состояния в двухфазное [1—4].

Однако четкость и определенность в трактовке экспериментальных данных о зависимостях свойств смесей от состава практически отсутствуют. Это связано с явной недостаточностью данных о пределах взаимной растворимости компонентов и термодинамической устойчивости систем, т. е. с невозможностью соотнесения какой-либо регистрируемой аномалии с вполне определенным фазовым состоянием такой «аномальной» системы.

Цель настоящей работы — исследование термодинамической устойчивости системы с ограниченной термодинамической совместимостью компонентов.

Для решения поставленной задачи методом обращенной газовой хроматографии были определены параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{23} и построена термодинамическая кривая для расплавов системы сополимер стирола и акрилонитрила — полiamид-12 (САН — ПА-12).

Использовали промышленные образцы САН (ТУ 6-05-1580-80) и ПА-12 (ТУ 6-05-425-76). Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-3» (сорбат стирол). Образцы для исследования получали двойным смешением компонентов в расплаве в экструдере и далее на литьевой машине «KuASY 25-32/1» и последующим дроблением на лабораторной криогенной установке при температуре жидкого азота. С помощью специальных сит отбирали полимерные фракции с диаметром частиц $(0,16—0,25) \cdot 10^{-3}$ м. Содержание компонентов в композиции варьировали от 0 до 100%.

Исследование полимер-полимерной смеси САН — ПА-12 показало, что изменение ее термодинамических характеристик в зависимости от состава аналогично изменению таковых для других систем с ограниченной совместимостью компонентов, например в работах [5, 6].

На рис. 1 представлена зависимость удельного удерживаемого объема V_R сорбата полимерным сорбентом в зависимости от состава последнего. Видно, что зависимость немонотонна: с отрицательными отклонениями от аддитивности в области малых добавок каждого из составляющих компонентов и с положительными — в области соизмеримых концентраций. Минимальные величины $\lg V_R$ наблюдаются при содержании САН 1—2% и ПА-12 — 5%. При этом если в первом случае отклонения от аддитивности удельного удерживаемого объема невелики, то во втором они того же порядка, что и положительные отклонения зависимости $\lg V_R = f(c)$ в области средних составов. Такое понижение удельного удерживаемого объема сорбата — однозначное свидетельство повышения степени взаимодействия полимер — полимер.

Величина $\lg V_R$ после прохождения минимума в области 2%-ного содержания САН в ПА-12 быстро возрастает; уже при 3—5%-ном содержании модификатора данная характеристика достигает аддитивных значений и далее переходит в область положительных отклонений от аддитивности, которые максимальны при 50—20% ПА-12 в смеси, т. е. в области средних составов.

На основании экспериментальных данных по удельным удерживаемым объемам сорбатов расплавленными полимерными смесями по методике [6] были рассчитаны параметры термодинамического взаимодействия компонентов χ_{23} , которые сведены в таблицу. Видно, что для изученной системы параметры χ_{23} имеют разные знаки для составов с малым содержанием

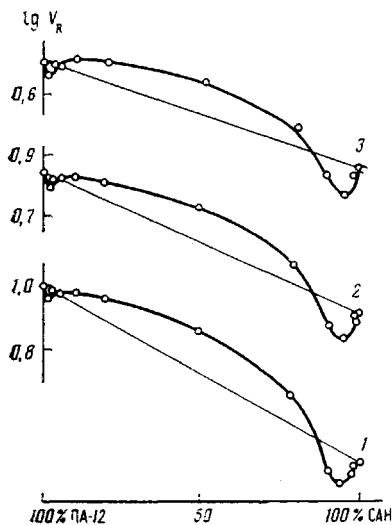


Рис. 1

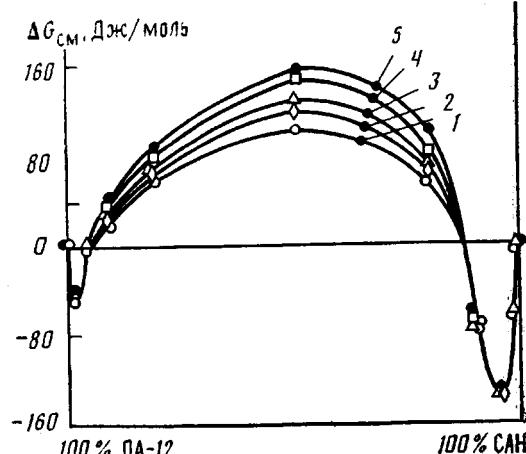


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационное изменение удельного удерживаемого объема стирола системой САН - ПА-12 при 463 (1), 483 (2) и 503 К (3)

Рис. 2. Концентрационное изменение свободной энергии смешения системы САН - ПА-12 при 503 (1), 493 (2), 483 (3), 474 (4) и 463 К (5)

одного из компонентов и для составов, соответствующих соизмеримым количествам компонентов.

Параметр Флори - Хаггинса САН - ПА-12 при 463-503 К отрицателен, а значит, система термодинамически совместима при содержании

Концентрационное и температурное изменение χ_{23} в системе ПА-12 - САН

ПА-12 : САН, вес. ч.	χ_{23} на звено САН при T (К)					χ_{23} на звено ПА-12 при T (К)				
	463	473	483	493	503	463	473	483	493	503
99 : 1	-0,03	-0,05	-0,07	-0,10	-0,12	-0,04	-0,07	-0,10	-0,13	-0,15
98 : 2	-0,48	-0,50	-0,50	-0,50	-0,51	-0,68	-0,66	-0,66	-0,67	-0,65
97 : 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
95 : 5	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	-0,01	-0,02
90 : 10	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05	0,10	0,10	0,09	0,08	0,07
80 : 20	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,13	0,12	0,11	0,11	0,10
50 : 50	0,12	0,11	0,10	0,09	0,08	0,17	0,15	0,13	0,12	0,10
20 : 80	0,13	0,10	0,09	0,08	0,07	0,17	0,14	0,12	0,11	0,09
10 : 90	-0,11	-0,11	-0,11	-0,11	-0,13	-0,14	-0,14	-0,14	-0,15	-0,17
5 : 95	-0,50	-0,50	-0,50	-0,49	-0,48	-0,66	-0,66	-0,66	-0,65	-0,64
2 : 98	-0,40	-0,42	-0,44	-0,44	-0,46	-0,53	-0,56	-0,58	-0,58	-0,60
1 : 99	-0,03	-0,05	-0,07	-0,09	-0,11	-0,03	-0,06	-0,09	-0,12	-0,14

САН 1-2% и 90-99%. При небольшом изменении концентрации САН как с одной, так и с другой стороны χ_{23} сначала принимает значения, близкие к нулю (3-5% и ~90% САН), а затем положительные значения, свидетельствуя о фазовом расслоении. При этом переход от отрицательных значений χ_{23} к положительным довольно резок (таблица), что указывает на интенсивные структурные перестройки, сопряженные с из-

менением комплекса межмолекулярных взаимодействий в околоскритической области при очень небольшом шаге по оси концентраций c .

Нельзя не принимать во внимание ту существенную деталь, что в рассматриваемой системе абсолютные значения параметра χ_{23} (при соответствующей $T=\text{const}$) изменяются не менее чем на порядок не только при охвате всего диапазона концентраций, но и в рамках отдельно взятых частей этого диапазона, соответствующих однофазным композициям, с одной стороны, и двухфазным — с другой. Последнее подтверждает тот факт, что прохождение по оси c в бинарных полимерных системах — это переход через цепь качественно различных типов структур [2], соответствующих количественно различному термодинамическому средству между компонентами, причем эти различия особенно заметны в области перехода.

Подобного нельзя сказать в отношении температурной зависимости параметра взаимодействия (таблица). Существенно, что изменения отрицательных значений χ_{23} по абсолютной величине при изменении T столь незначительны, что даже не позволяют определенно судить о характере критической температуры смешения системы (КТС).

Это согласуется с некоторыми из последних экспериментальных данных [8, 9], где показано, что параметр термодинамического взаимодействия изменяется с температурой гораздо слабее, чем предполагали ранее.

Однако рассмотрение области средних составов позволяет сделать вывод о типе КТС в нашем случае: уменьшение V_r и абсолютных положительных значений χ_{23} при повышении температуры от 463 до 503 К свидетельствует о принадлежности смеси к системам с ВКТС.

Еще лучше отмеченные особенности видны на термодинамической кривой (рис. 2). Так, при изменении температуры расплава, соотношение компонентов в котором САН : ПА-12 = 50 : 50, от 463 до 503 К абсолютный положительный избыток $\Delta G_{\text{см}}$ в расчете на мономерное звено ПА-12 снижается со 158,2 до 108,3 Дж/моль, т. е. почти на 50 Дж/моль. Такого же порядка (-129 Дж/моль при 463 К и $-132,3$ Дж/моль при 503 К) отрицательный избыток свободной энергии смешения системы САН : ПА-12 = 95 : 5, т. е. в точке по оси c (где $\Delta G_{\text{см}}$ принимает минимальное значение), которая соответствует точке бинодали. Эта точка является нижней концентрационной границей метастабильного состояния расплава; верхняя граница приходится на содержание ПА-12 10%, а за ней следует быстрый переход в область абсолютной неустойчивости.

В интервале концентраций с избыточным содержанием полиамида полимер-полимерный раствор может образовываться, если концентрация полимера-добавки не превышает 2%; при увеличении содержания сополимера до 3—5% $\Delta G_{\text{см}}$ принимает нулевые значения и далее — положительные, т. е. система крайне быстро (так, что экспериментально не удается фиксировать метастабильную область) теряет термодинамическую устойчивость.

При анализе систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, к которым, как видно из приведенного экспериментального материала, относится и ПА-12 — САН, необходимо выделить еще один момент. Известно, что при быстром охлаждении («замораживании») полимер-полимерная система может сохранять черты исходного расплава. Это происходит из-за кинетических и стерических эффектов, имеющих место в высокомолекулярных системах.

Изучение системы САН — ПА-12, находящейся в твердом состоянии, показало наличие сингулярных точек на зависимости поверхностное напряжение — состав и адгезионная прочность — состав. Эти сингулярные точки совпадают с таковыми для расплава САН — ПА-12.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 303 с.
2. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1982. С. 3.

3. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 298 с.
4. Базилюк Т. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1987. 16 с.
5. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е. Докл. АН СССР. 1979. Т. 224. № 1. С. 148.
6. Липатов Ю. С., Лебедев Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 738.
7. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1976. 128 с.
8. Sanchez J. C. Intern. Union Pure and Appl. Chem. 28th Macromolec. Symp. Amherst, 1982. V. 660. Р. 1.
9. Tomtins P. E., Higgins J. S. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. Р. 1554.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28.XII.1987

УДК 541(15+64):537.311

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ, ИНДУЦИРУЕМОЙ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОННЫМ И γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ

Дунаев А. Ф., Карпчин А. И., Макеев С. Н.,
Пожидаев Е. Д., Саенко В. С., Филатов Н. И.

Сравнительные исследования обратимых радиационных эффектов в полимерах при воздействии различных видов ионизирующих излучений представляют несомненный практический интерес, так как углубляют понимание процессов, происходящих при взаимодействии излучений с полимерными материалами, и позволяют переносить результаты, полученные при воздействии одного вида излучения на другие, для которых проведение аналогичных экспериментов представляет определенную трудность. Цель настоящей работы — провести сравнительные исследования радиационной электропроводности с ряда полимеров — ПЭНП, ПС, ПЭТФ и полипиромеллитимида (ППИ) при непрерывном воздействии электронов и γ -квантов с энергией 60 кэВ и 1,25 МэВ соответственно.

При воздействии низкоэнергетических электронов измерения σ выполняли на установке, созданной на базе электронного микроскопа ЭМ-14, с вакуумом в рабочей камере $3 \cdot 10^{-3}$ Па. При γ -облучении с целью исключения шунтирующего действия ионизированного воздуха и выполнения условий электронного равновесия исследуемые образцы заливали парафином либо трансформаторным маслом. Для уменьшения погрешности сравнительных измерений в экспериментах использовали одни и те же образцы диаметром 40 мм, вырезанные из технических пленок соответствующих полимеров и с нанесенным термическим распылением серебра в вакууме электродами диаметром 12 мм. Толщину образцов h выбирали из условия $h \leq 0,6 l$, где l — пробег электронов с энергией 60 кэВ в материале образца. Мощность поглощенной дозы электронного излучения рассчитывали с учетом фактора накопления по глубине образца. Поглощенную дозу R определяли с помощью ферросульфатных дозиметров. Время измерения и мощность дозы излучения выбирали таким образом, чтобы дозовый эффект снижения σ исследованных полимеров был $< 5\%$. Погрешность определения σ в проведенных экспериментах не превышала $\pm 10\%$.

Для сравнения действия электронного и γ -излучений исследованы зависимости σ ПЭНП, ПС, ПЭТФ и ППИ от R при напряженности электрического поля $E = 10^7$ В/м (рис. 1) и от напряженности электрического поля при фиксированной мощности дозы (рис. 2).

В настоящее время для интерпретации экспериментальных результатов по обратимому изменению σ полимеров широко используется феноменологическая теория Роуза — Фаулера — Вайсберга [1, 2], предполагающая электронно-дырочный перенос с захватом носителей тока ловуш-