

УДК 541.64:536.7

© 1991 г. С. Н. Иванищук, Н. А. Бордюк, Ю. С. Липатов,
Б. С. Колупаев

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ

Изучена термодинамическая совместимость гетерогенной системы на основе ПВХ. Исследована зависимость энталпии, свободной энергии системы поливинилхлорид — поливинилбутираль от концентрации и температуры. Используя идеи скейлинга, исследовано расслоение смеси ПВХ и поливинилбутираля. Показано, что по мере увеличения содержания последнего в системе до 16% доминирует энергетическое взаимодействие между компонентами, при концентрации более 20% — энтропийное.

Разработка и получение термодинамически совмещенных смесей на основе гибкоцепных полимеров представляет известный интерес [1, 2].

Цель настоящей работы — изучение термодинамической совместимости гетерогенной системы на основе ПВХ.

Исследовали ПВХ марки С-65 ($M=1,4 \cdot 10^5$), очищенный переосаждением из раствора, и поливинилбутираль (ПВБ) марки ПШ (ГОСТ 9439-73). Образцы для испытаний готовили методом горячего прессования при температуре 393 К и давлении 10 МПа [3].

Исследования проводили с помощью дериватографа системы Паулик — Паулик — Эрдеи методом количественного ДТА и ДСК. Скорость нагревания образцов составляла 2,5 град/мин. В качестве эталона использовали фенол. Калибровочный коэффициент вычисляли по формуле Коллинза [4]. Ограничение площадей пиков в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние ПВХ-систем на кривой ДТА проводили по Бергу [4]. Измерение площадей под кривой ДТА выполняли с помощью модифицированного полярного планиметра марки ПП-М. Энталпию ΔH компонентов и системы вычисляли согласно соотношению

$$\Delta H_i = \Delta H_{\text{эт}} \frac{s_i}{s_{\text{эт}}}, \quad (1)$$

где s_i и $s_{\text{эт}}$ — площадь пиков образца и эталона соответственно; ΔH и $\Delta H_{\text{эт}}$ — энталпия образца и эталона.

Среднее значение величины энталпии смешения ΔH ПВХ с ПВБ рассчитывали по закону Гесса по уравнению [5].

$$\Delta H = \Delta H_3 - (\omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2), \quad (2)$$

где ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 — энталпии ПВХ, ПВБ и их смеси соответственно в расчете на 1 г полимерного компонента.

Численным интегрированием зависимости $C_p = f(\ln T)_\phi$ в широком интервале температур по уравнению [6]

$$\Delta s_i = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \quad (3)$$

выполняли расчет изменения энтропии ПВХ-систем с разным содержанием ПВБ.

Величину свободной энергии ПВХ, ПВБ и их смесей находили по

соотношению

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T \Delta S_i \quad (4)$$

Полученные значения ΔG_1 для ПВХ, ΔG_2 для ПВБ и ΔG_3 и их смесей в расчете на 1 г вещества подставляли в уравнение для расчета средней энергии смешения Гиббса полимеров

$$\Delta G = (\omega_1 \Delta G_1 + \omega_2 \Delta G_2) - \Delta G_3, \quad (5)$$

где ω_1 и ω_2 — весовые доли полимеров в смеси.

Среднюю энтропию смешения ΔS вычисляли из соотношения

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (6)$$

Абсолютная погрешность определения величины ΔG , ΔH составляла 1,2 и 1,0 Дж/г соответственно.

Температуру стеклования системы определяли по величине инкремента теплоемкости исходя из зависимости C_p от T с точностью до 1 К [3].

Зависимость ΔH_3 всех исследованных композиций от температуры имеет аналогичный характер (рисунок). С повышением температуры величина ΔH_3 возрастает с различной скоростью в зависимости от содержания ф ПВБ в системе. Характерно, что по мере увеличения содержания ПВБ в композиции температура стеклования системы T_c сдвигается в область более низких температур, не подчиняясь правилу аддитивности вкладов компонентов

$$T_c = \sum_{i=1}^n \varphi_i T_i \quad (7)$$

Во всем диапазоне ф ПВБ экспериментальные значения T_c композиций выше расчетных, полученных по формуле (7). Так, при содержании ПВБ в системе 6% T_c составляет 356 К, а при 12 и 15% соответственно 354 и 352 К. В присутствии ПВБ от 16 до 24 об. % наблюдается две температуры стеклования, лежащие в области T_c исходных ПВХ и ПВБ. Так, для системы ПВХ+20% ПВБ они составляют соответственно 333 и 351 К.

Если учесть, что между компонентами на поверхности раздела фаз существуют силы притяжения [6], эквивалентные наличию внешнего давления P , тогда химический потенциал каждой компоненты можно представить как $\mu = kT \ln P + \mu_0(T)$, т. е. если величине P поставить в соответствие все эффекты, связанные с взаимодействием структурных элементов ПВХ и ПВБ, то

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + kT \ln a_i, \quad (8)$$

где $a_i(T, P, \varphi_i)$ — активность i -й компоненты.

Используем величину $\ln a_i$ как меру активности ПВБ в ПВХ-системе.

Одной из причин отклонения системы от идеальной ($a_i=1$) являются межфазные явления на границе раздела фаз, выступающие в виде межфазного или переходного слоя, свойства которого отличаются от свойств в объеме [8]. При этом для перехода макромолекул в переходный слой необходимо выполнить работу против сил межмолекулярного взаимодействия. Тогда элементарная работа δW при увеличении двухмерной фазы [7] на dS будет

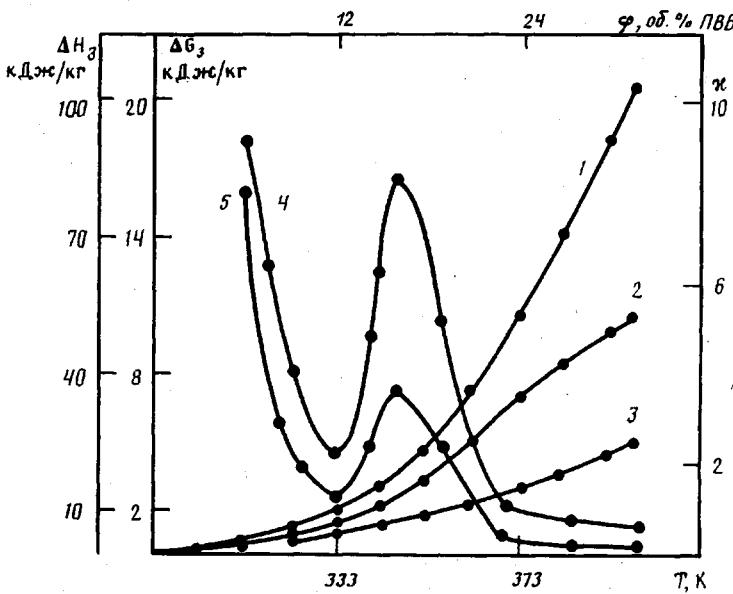
$$\delta W = -Z dS, \quad (T, P-\text{const}), \quad (9)$$

где Z — поверхностное натяжение, характеризующее равновесие между соприкасающимися фазами ПВХ и ПВБ.

Следовательно, изменение свободной энергии системы при образовании переходного слоя составит

$$\Delta G = (\mu_1 - \mu_2) N + Z \Delta S \quad (10)$$

Здесь $\mu_{1,2}(T, P)$ — соответственно химический потенциал каждой компоненты в объеме и в переходном слое при данных T и P .



Температурная зависимость изменения энталпии ΔH_3 композиций ПВХ+6% ПВБ (1), ПВХ+16% ПВБ (2) и ПВХ+32% ПВБ (3), а также концентрационная зависимость изменения свободной энергии ΔG_3 (4) и коэффициента κ (5) ПВХ-систем при $T=312$ К от содержания ПВБ

При этом возможны случаи

$$\mu_2 > \mu_1, \quad \mu_1 > \mu_2$$

В отличие от $\mu_1 > \mu_2$ при $\mu_2 > \mu_1$ может происходить «рассасывание» переходного слоя, что приводит к термодинамической совместимости полимеров.

Действительно, в диапазоне 0–10 об.% содержания ПВБ величина $\Delta G < 0$ при возрастающем значении ΔH и ΔS , однако $\Delta H < |T\Delta S|$.

При дальнейшем повышении содержания ПВБ в системе наблюдается рост величины избыточной свободной энергии ($\Delta G > 0$), что сопровождается появлением границы раздела между ПВХ и ПВБ в системе.

При этом изменения химического потенциала $\Delta \mu$ при переходе структурного полимера из объема в переходный слой найдем из условия максимума изменения свободной энергии ΔG , которое выражается условием неустойчивого равновесия системы, т. е.

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial(\Delta S)} = 0$$

из которого, согласно соотношению (10), следует, что

$$\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1 = \frac{Z}{l} \quad (11)$$

(l – эффективная толщина переходного слоя).

Зная величину l , определенную на основании инкремента теплоемкости ПВХ, ПВБ и их систем [9], выполненные расчеты $\Delta \mu$, согласно формуле (11), показывают, что по мере увеличения содержания ПВБ в ПВХ его величина имеет тенденцию к возрастанию. Так, при $\varphi=12\%$ ПВБ величина $\Delta \mu$ возросла в 1,368 раза относительно $\Delta \mu$ при $\varphi=10\%$ ПВБ и в 2,261 раза при $\varphi=23\%$ ПВБ соответственно.

Согласно уравнению (8), при $kT=\text{const}$ возрастает также величина a_i . Так, при $\varphi=10\%$ ПВБ $a_i=1,00002 \pm 0,000005$; при $\varphi=12$ и 23% ПВБ соответственно $1,00003 \pm 0,000005$ и $1,00005 \pm 0,000005$. Следовательно, по мере увеличения содержания ПВБ система все более удаляется от состояния гетерогенного равновесия.

Представляло интерес, используя идеи скейлинга в выражении Фло-

ри — Хаггинса [10] для ΔG_s , исследовать расслоение смеси ПВХ и ПВБ. С этой целью изучали кривизну графика $\Delta G_s = f(\varphi)$, из которого следует, что изменение свободной энергии (рисунок) положительно в диапазоне 6–16 об. % ПВБ и отрицательно в области 16–20 об. %. Следовательно, в области 16–20 об. % содержания ПВБ фазовое расслоение термодинамически выгодно. При этом расчет параметра Флори — Хаггинса χ , согласно соотношению [10]

$$\frac{\Delta G_s}{RT} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \quad (12)$$

(φ_1 , φ_2 — соответственно объемные доли ПВХ и ПВБ), показал, что для всех ПВХ-систем его значение положительно (рисунок) и является больше критического χ_{kp} . Величину χ_{kp} определяли из условия $\frac{\Delta(\Delta G)}{\Delta(\Delta\varphi)} = 0$, т. е.

$$\chi_{kp} = \frac{(N_1^{1/2} + N_2^{1/2})^2}{2N_1 N_2} \quad (13)$$

и ее значение равно $2,88 \cdot 10^{-3}$.

Поскольку χ остается во всем исследованном диапазоне ПВБ больше χ_{kp} , ПВХ-система находится в однофазном состоянии только вне интервала 16–20 об. % ПВБ, тогда как внутри его она расслаивается на две фазы с концентрацией ПВБ 16 и 20 об. %.

При этом по мере увеличения содержания ПВБ в системе до 16 % доминирует энергетическое взаимодействие между компонентами, а при φ более 20% ПВБ — энтропийное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 257 с.
- Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 300 с.
- Колупаев Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 223.
- Уэндланд У. Термодинамические методы анализа /Пер. с англ. под ред. Степанова В. А., Берштейна В. А. М., 1978. 526 с.
- Тагер А. А., Блинов В. С., Бессонов Ю. С., Хохлов В. Ю., Емельянов Д. Н., Мячев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 482.
- Gibbs I. H., DiMarzio E. A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 373.
- Джайкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз /Пер. с англ. под ред. Карнаухова А. П. М., 1984. 269 с.
- Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 343 с.
- Липатов Ю. С., Колупаев Б. С., Демьянюк Б. П., Муха Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2038.
- Де Женк П. Идеи скейлинга в физике полимеров /Пер. с англ. под ред. Лишинца И. М. М., 1982. 368 с.

Ровенский государственный
педагогический институт
им. Д. З. Мануйльского

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
11.09.89

S. N. Ivanishchuk, N. A. Bordyuk, Yu. S. Lipatov,
B. S. Kolupaev

STUDY OF THE THERMODYNAMIC COMPATIBILITY OF THE POLYVINYL CHLORIDE — POLYVINYL BUTYRAL SYSTEM

Summary

Thermodynamic compatibility of the heterogeneous system on the basis of PVC has been studied. The dependence of enthalpy and free energy of the PVC — PVB system on concentration and temperature was determined. Ply separation of the mixture of PVC and PVB was described using the scaling approach. For the PVB content up to 16% the energetic interaction between components was shown to predominate, while above 20% — the entropic one.