

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПЛУК

На правах рукопису

ЯРЕМА ГЕОРГІЯ-ІГОР ЄВСТАХОВИЧ

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ ПОЛІМЕРНИХ  
СИСТЕМ ПРИ ПІДВИЩЕНИХ ТИСКАХ

01.04.19 - фізика полімерів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата хімічних наук

*Греченко*

КИЇВ - 1993



00815211 (I)

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних  
сполук АН України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук,  
професор В.П.Привалко

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук,  
професор Б.С.Колупаєв

доктор хімічних наук,  
головний науковий спів-  
робітник А.Є.Нестеров

Провідна організація:

Харківський політехніч-  
ний інститут

Захист відбудеться <sup>15</sup> вересня 1993 р. о 10 годині на  
засіданні спеціалізованої ради Д 016.18.01 по захисту дисертацій  
на здобуття вченого ступеня доктора хімічних наук при Інституті  
хімії високомолекулярних сполук АН України за адресою: 253160,  
м. Київ, Харківське шосе, 48.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці інституту.

Автореферат розісланий "12" серпня 1993 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради  
доктор хімічних наук

*Ю.М. Нізельський*  
Ю.М. Нізельський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ.** Одержання полімерних сумішей з потрібними властивостями - один з основних шляхів створення нових конструкційних композитних матеріалів на полімерній основі при мінімальних енергетичних і сировинних затратах. Відомо, що фізико-механічні властивості бінарної полімерної композиції визначаються фазовим станом індивідуальних компонентів. Вивчення властивостей полімерів в основному проводиться при нормальному тиску в функції від температури. Проте, такий шлях строго лімітований невисокими температурами розкладання більшості органічних полімерів. З точки зору теорії більш перспективним методом дослідження є варіація гідростатичного тиску, але експериментальна перевірка цього методу практично не проводилась. Крім того, у зв'язку з розширенням робіт по вивченню полімерних сумішей виникла потреба в простих і надійних методах визначення теплофізичних характеристик і фазового стану сумішей не тільки для наукових цілей (наприклад, побудови фазових діаграм), але й для вирішення практичних задач промислової переробки полімерних композицій. До таких задач можна віднести оптимізацію технологічного режиму переробки полімерних сумішей за визначеними в широкому інтервалі температур і тисків концентраційними залежностями теплопровідності, температуропровідності, теплоємності, питомого об'єму. Дисертація є частиною робіт, проведених в Інституті Хімії АН УРСР за темою "Дослідження фазового стану компонентів і структуроутворення в високонаповнених композиційних полімерних матеріалах". Н держ. реєстрації 01.84.0059190.

**МЕТА РОБОТИ** полягала в дослідженні теплофізичних і термодинамічних властивостей бінарних полімерних композицій різної хімічної природи в широкому інтервалі температур і тисків. При цьому були поставлені і вирішені такі задачі: 1. Визначити вплив тиску на характер міжфазної взаємодії в розплаві бінарних полімерних сумішей на основі несумісних полімерів. 2. Вивчити вплив способу приготування бінарної композиції на основі несумісних полімерів (змішування в розплаві або виділення із спільного розчинника) на їх термодинамічні властивості в розплаві при підвищених тисках. 3. Дослідити концентраційну залежність термодинамічних характеристик

тик бінарних композицій на основі сумісних полімерів, один з яких здатний кристалізуватись. 4. Сконструувати установку для комплексного дослідження теплофізичних і термодинамічних властивостей полімерних сумішей в розплаві.

НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ полягає в тому, що вперше проведені систематичні дослідження концентраційної залежності термодинамічних ( $P-U-T$  - властивості, теплосмність  $C_p$ , ізотермічна стисливість  $\beta_T$ , питомий коефіцієнт об'ємного розширення  $\alpha$ ) і теплофізичних (температуропровідність  $a$ , теплопровідність  $\lambda$ ) властивостей бінарних полімерних систем на базі сумісних і несумісних полімерів. При цьому встановлено, що:

- в системі полістирол (ПС) - полікарбонат (ПК), яка одержана змішуванням в розплаві, при підвищених тисках зменшується неоднорідність за складом, завдяки посиленню міжфазної взаємодії;

- суттєва відмінність термодинамічних властивостей композицій ПС і ПК, які одержані змішуванням в розплаві і із спільного розчинника, зумовлена виникненням в останніх додаткових структурних обмежень для гомогенізації системи, внаслідок неповного відтворення вихідної сітки зачеплень в індивідуальній фазі кожного компонента;

- сумісність ЕА (олігоетиленглікольадіпінат) і ПК в аморфному стані, яка зумовлена специфічною взаємодією між полярними групами макромолекул, спостерігається при об'ємній частці олїгоетилену  $\varphi < 0,5$ , яка приблизно відповідає утворенню стехіометричного комплексу повторюваних елементів ланцюга ЕА і ПК.

Показана також структурна чутливість теплофізичних характеристик  $a$  і  $\lambda$  до фазового складу бінарних полімерних систем, що може бути використано для побудови їх фазових діаграм.

Крім того, розроблена і опанована експериментальна методика для комплексного визначення теплофізичних ( $a$  і  $\lambda$ ) і термодинамічних ( $P-U-T$ ,  $C_p$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) властивостей полімерних матеріалів в розплаві в інтервалі температур 293 - 493 К при підвищених (до 100 МПа) тисках.

НА ЗАХИСТ ВІНОСЯТЬСЯ вищевикладені положення.

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ РОБОТИ. Результати прецизійних вимірювань питомого об'єму, теплосмності і коефіцієнтів теплопереносу промислово важливих індивідуальних полімерів і відповідних бінарних композицій в розплаві при підвищених тисках можуть бути використані для оптимізації технологічних режимів переробки розплавів

у виробі. Ці дані передані до автоматизованої інформаційно-пошукової системи "Теплофізика полімерів" Інституту хімії високомолекулярних сполук АН України.

**АПРОБАЦІЯ РОБОТИ.** Результати роботи доповідались на I Всесоюзній конференції з композиційних полімерних матеріалів і їх застосування в народному господарстві (Ташкент, 1980), У Республіканському симпозиумі "Поверхневі явища в полімерах" (Київ, 1982), щорічних наукових конференціях Інституту Хімії високомолекулярних сполук АН України.

**СТРУКТУРА І ОБ'ЄМ ДИСЕРТАЦІЇ.** Дисертація складеться із вступу, трьох розділів, висновків та списку цитованої літератури, який включає 121 назву. Дисертація викладена на 143 сторінках машинописного тексту, який включає 18 рисунків і 4 таблиці.

### ЗМІСТ РОБОТИ

У ВСТУПІ обґрунтовується актуальність роботи і мета дослідження.

**ПЕРШИЙ РОЗДІЛ** присвячений огляду і аналізу літературних даних в області теоретичних і експериментальних досліджень бінарних полімерних систем. Висвітлені три найбільш фундаментальні аспекти проблеми двокомпонентних сумішей полімерів: термодинамічна сумісність; вплив міжфазних шарів на процеси структуроутворення; макроскопічні властивості сумісних і несумісних полімерних композицій. На підставі аналізу зроблено висновок, що полімерні суміші добре вивчені при нормальному тиску, проте відсутні дані про їх структуру і властивості при підвищених тисках. З урахуванням цього і сформульована задача дослідження.

У **ДРУГОМУ РОЗДІЛІ** описані використовувані експериментальні методи і об'єкти дослідження, а також математичні методи обробки результатів.

Об'єктами дослідження нами були обречі типові гнучколанцюгові лінійні полімери крупнотонажного виробництва: полістирол ( $\langle M \rangle = 4,7 \cdot 10^5$ ), полікарбонат ( $\langle M \rangle = 5 \cdot 10^4$ ) і ет.ленглікольадіпінат ( $\langle M \rangle = 4 \cdot 10^5$ ). Пара ПС-ПК представляє собою комбінацію несумісних полімерів, а пара ПК-ЕА - сумісних (з крайньому владку - частково).

Для визначення впливу передісторії одержання композиції на її властивості в розплаві зразки готували двома методами: механі-

ним змішуванням в розплав і виділенням із спільного розчинника. Пара ПК-ЕА готувалась тільки другим методом. Вміст компонентів в композиціях складав 1, 5, 20, 50, 80, 95 і 99 %. Зразки композиції ПС-ПК позначались КСК-1, КСК-2, КСК-5, ..., а зразки композиції ЕА-ПК - відповідно АК-1, АК-5 і т.п.

Основні результати роботи одержані на розробленій і опанованій нами установці для комплексного дослідження теплофізичних властивостей полімерів в розплав при підвищених тисках.

Описаний в літературі об'ємний ділатометр для P-U-T вимірювань модифікували таким чином: в центр циліндричної камери стиснення (вимірвальної комірки) вводили хромель - алюмелеву екрановану оболочку з нержавіючої сталі мініатюрну термопару. Таку ж термопару розміщували назовні вимірвальної комірки і викали "назустріч" центральній за диференціальною схемою. Досліджуваний зразок розміщували в камері стиснення, підвищували температуру до його переходу в розплав і після видержки на протязі певного часу при вибраних ізобарно-ізотермічних умовах реєстрували величину питомого об'єму  $V$ . Величину питомого об'єму при нормальному тиску визначали з рівняння Тейта

$$1 - V / V_0 = 0,0894 \ln (1 + P / B)$$

підбираючи її таким чином, щоб варіація "матеріальної" константи  $B$  у всьому діапазоні тисків була мінімальною. Миттєве (квазіадиабатичне) підвищення тиску в камері стиснення на величину  $\Delta P \sim 10$  МПа приводить до стрімкого зростання температури зразка на величину  $\Delta T \sim 1$  К і наступної стадії повільної релаксації температури до її вихідного значення внаслідок поступового вирівнювання температурних полів у зразку за рахунок теплопровідності. Викривлення форми сигналу внаслідок інерційності записуючої системи, яке проявляється як відхилення від лінійності графіку залежності функції  $\ln \theta$  від часу  $t$  в перші 5-7 с релаксації коригували, підбираючи значення  $T_0$  (тобто висоту стрибка температури  $\Delta T = T_0 - T_\infty$ ) так, щоб згаданий графік зберігав лінійність у всьому інтервалі часу релаксації температури (тут  $\theta = (T - T_0) / (T_\infty - T_0)$ ), а  $T_0$ ,  $T_\infty$  і  $T$  - температура зразка відповідно в початковий, кінцевий і проміжний момент релаксації). Підставляючи скориговане таким чином значення  $\Delta T$  разом з відомими значеннями  $\Delta P$  і  $(\partial V / \partial T)_P$  у стандартне співвідношення термопружності

$$(\partial T / \partial P) = (\partial V / \partial T)_P \cdot T / C_p$$

знаходили величину питомої теплоємності при кожному ізобарно-ізо-термічному режимі. Величину температуропровідності  $\alpha$  визначали з нахилу прямої, яка описує залежність функції  $\ln \theta$  від часу  $t$ .

Таким чином, сконструйована нами установка дозволяє в широкому інтервалі температур і тисків в ізотермічному режимі одночасно проводити прямі вимірвання теплофізичних характеристик полімерів: питомого об'єму  $U$ , теплоємності  $C_p$ , температуропровідності  $\alpha$ , а також визначити з відомого співвідношення  $\lambda = \alpha C_p / U$  коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$ .

Теплоємність при нормальному тиску вимірювали за допомогою мікрокалориметра ДСМ - 2М і скануючого диференційного калориметра на діатермічній оболочці.

В ТРЕТЬОМУ РОЗДІЛІ описані основні експериментальні результати. В першому параграфі цього розділу аналізуються термодинамічні властивості полімерної композиції ПС-ПК. Для обговорення експериментальних даних ми використали рівняння стану Флорі:

$$\tilde{P} / \tilde{T} = \tilde{U}^{1/3} / (\tilde{U}^{4/3} - 1) - 1 / \tilde{U} \tilde{T} \quad (1)$$

де:  $\tilde{P} = P/P^*$ ,  $\tilde{U} = U/U^*$ ,  $\tilde{T} = T/T^*$ ,  $P^* = ckT^*/U^*$ ,  $T^* = s\eta/2U^*ck$  і  $U^*$  - параметри приведення,  $c$  - число зовнішніх (міжмолекулярних) ступенів вільності,  $s$  - число найближчих сусідів сегмента ланцюга,  $\eta$  - енергетичний параметр парної взаємодії.

Числові значення параметрів приведення  $U^*$ ,  $T^*$  і  $P^*$  визначали шляхом обробки експериментальних даних при нормальному тиску згідно з рівняннями:

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= (\tilde{U}^{1/3} - 1) / \tilde{U}^{4/3} \\ \tilde{U} &= [1 + \alpha \tilde{T} / (3(1 + \alpha \tilde{T}))]^3 \\ P^* &= \alpha \tilde{T} \tilde{U}^2 / \beta_T \end{aligned}$$

де:  $\alpha = (\partial U / \partial T)_P$  - коефіцієнт об'ємного термічного розширення.

Теоретичні значення питомого об'єму ПС і ПК в розплаві при 473 К, які одержані з допомогою рівняння стану Флорі і значень характеристичних параметрів, що представлені в таблиці 1, із збільшенням тиску проявляють зростаюче відхилення від експериментальних значень, але при невеликих тисках, близьких до нормального, теоретичні і експериментальні дані співпадають.

Таблиця 1

Термодинамічні характеристики при нормальному тиску і характеристичні параметри приведення

Зразок	T, K	$v \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	$\alpha \cdot 10^4, \text{K}^{-1}$	B, МПа	$v^* \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$	T*, K	P*, МПа
ПС	443	1,0110	5,07	155,6+1,2	0,8455	9193,5	593,9
	473	1,0260	5,00	152,1+1,4	0,8523	9501,3	580,8
КСК-1	443	0,8518	4,17	382,0+3,6	0,7317	10434,4	1088,4
	473	0,8632	4,11	263,9+2,8	0,7367	10770,6	785,0
КСК-5	443	0,8590	4,13	317,7+5,1	0,7387	10497,6	863,5
	473	0,8701	4,08	255,1+2,7	0,7433	10827,6	755,7
КСК-20	443	0,8830	4,41	261,0+5,0	0,7531	10049,8	789,9
	473	0,8951	4,35	216,3+6,8	0,7582	10372,5	699,5
КСК-50	443	0,9284	4,54	187,7+1,4	0,7897	9864,8	580,4
	473	0,9412	4,48	177,9+1,3	0,7941	10176,0	595,3
КСК-80	443	0,9764	5,27	168,5+1,0	0,8126	8967,5	635,9
	473	0,9967	5,17	119,1+7,3	0,8240	9306,9	477,1
КСК-95	443	1,0053	5,09	154,4+1,6	0,8409	9105,2	555,6
	473	1,0203	5,02	150,0+0,9	0,8471	9485,1	555,5
КСК-99	443	1,0101	4,98	148,4+1,3	0,8475	9298,4	552,3
	473	1,0279	4,01	145,9+0,9	0,8529	9610,0	548,7
ПК	443	0,8563	4,44	286,6+5,8	0,7297	10011,6	873,8
	473	0,8673	4,38	237,6+1,4	0,7340	10331,6	761,2

На кривих температурної залежності т теплоємності всіх вивчених бінарних систем ПС-ПК при нормальному тиску спостерігаються стрибки теплоємності, температурне положення яких співпадає з відповідними значеннями для вихідних полімерів. Судячи з цього дана пара полімерів, незалежно від способу змішування, є несумісною в аморфному стані (в розплаві).

Проте, на кривих концентраційної залежності термодинамічних характеристик при нормальному і підвижених тисках композицій ПС-ПК, одержаних обома способами (рис. 1, 2), спостерігається ряд відхилень від адитивності (особливі в області малих вмістів кожного компонента), які помітно перевищують похибки вимірювань. Зокрема, для композицій, які одержані змішуванням в розплаві, в області підви-

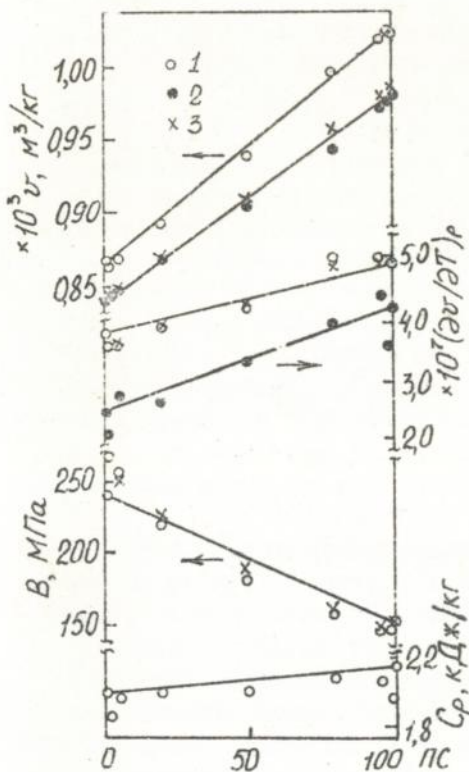


Рис. 1. Залежність термодинамічних характеристик композицій при 473 К від вмісту ПС при  $P=0,1$  МПа (1) і 94,1 МПа (2), (3) - теоретичні значення, суцільні лінії - адитивні значення.

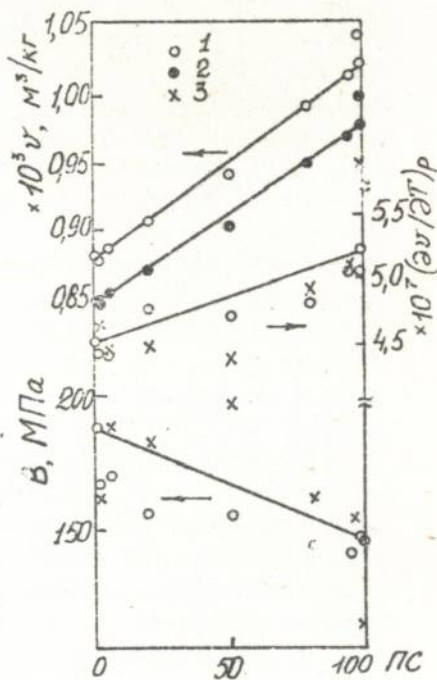


Рис. 2. Залежність термодинамічних характеристик композицій, які виділені з хлористого метилена при 463 К від масового вмісту ПС при  $P=0,1$  МПа (1) і 94,1 МПа (2), (3) - теоретичні значення, суцільні лінії - адитивні значення.

даного вмісту ПК спостерігається від'ємні відхилення від адитивності значень  $v$  і  $C_p$  при нормальному тиску, які стрибкоподібно змінюють знак в області "обернення фаз" і зберігають позитивні

значення для зразків КСК-80, КСК-95 і КСК-99. Значення параметра об'ємної пружності  $V$  з рівняння Гейта для системи ПС-ПК менші від адитивних для всіх композицій, за винятком зразків КСК-1 і КСК-5. На кривих концентраційної залежності  $C_p$  при нормальному тиску спостерігаються мінімуми для зразків КСК-1 і КСК-99. Відрізняються від адитивних і значення характеристичних параметрів приведення  $V^*$ ,  $T^*$  і  $P^*$ , які були визначені шляхом обробки експериментальних значень питомого об'єму композицій з допомогою рівняння стану Флорі (в подальшому ці значення параметрів приведення буден вважати експериментальними).

Суттєво відмінний характер носять аналогічні залежності для композицій, які виділені з хлористого метилену (рис.2). Значення питомого об'єму розплаву менші від адитивних для всіх композицій, за винятком КСК-99. Знижені в порівнянні з адитивними і значення коефіцієнта об'ємного термічного розширення, а також параметра об'ємної пружності  $V$  і характеристичного параметра приведення  $F^*$  тоді як концентраційна залежність  $T^*$  носить більш складний характер.

При обговоренні цих експериментальних даних ми вважали, що розплав будь-якої композиції при нормальному тиску складається з безперервної фази А і дисперсних вклучень фази В, довжина яких  $L$  визначається розмірами частинок вихідного порошку.

Згідно з теорією Гельфанда, довжина перехідної зони і між двома несумісними полімерами визначається співвідношенням  $l = 2t/(6X)^{1/2}$ , де  $t$  - ефективна довжина сегмента ланцюга,  $X$  - параметр термодинамічної взаємодії між компонентами суміші, величину якого можна визначити з рівняння:  $X = (V/RT)(\delta_1 - \delta_2)^2$ , де  $V$  - об'єм композиції,  $\delta_1$  і  $\delta_2$  - параметри розчинності компонентів 1 і 2. Використовуючи співвідношення  $\delta^2 = T\alpha/\beta_T - P$  в поєднанні з одержаними нами експериментальними значеннями  $\alpha$  і  $\beta_T$  ми знайшли, що з підвищенням тиску значення параметрів розчинності ПС і ПК ( $\delta_1$  і  $\delta_2$ ) в досліджуваній області температур зближуються і стають однаковими при  $P > 60$  МПа. В термінах приведених вище рівнянь це формально означає "розмазування" міжфазної перехідної зони на весь об'єм композиції аж до зникнення чистих фаз індивідуальних компонентів. Іншими словами, одержані дані дозволяють зробити припущення, що підвищення тиску приводить до взаємного збагачення безперервної і дисперсної фаз макромолекулами іншого компонента, нівелиючи таким чином гетеро-

генність системи за складом. Поскільки, значення питомого об'єму  $V_0$  були одержані нами екстраполяцією значень питомого об'єму  $V$  при підвищених тисках до  $P = 0.1$  МПа, є підстави думати, що відхилення експериментальних значень  $V_0$  від адитивних відображать реальний ефект посилення взаємодії між ПС і ПК внаслідок зростання їх сумісності в розплаві при підвищених тисках.

Для аналізу концентраційної залежності надлижкових термодинамічних функцій досліджених систем ми використали теорію Флорі, в рамках якої взаємодія між компонентами 1 і 2 бінарної суміші характеризується параметром  $X_{12}$ , який можна визначити із співвідношення

$$X_{12} = S \Delta \eta / 2V^* \quad (2)$$

де  $\Delta \eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12}$  - надлижкова енергія парної взаємодії компонентів 1 і 2.

Параметр  $X_{12}$  зв'язаний з характеристичними параметрами приведення суміші співвідношеннями:

$$P^* = \varphi_1 P_1^* + \varphi_2 P_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12} \quad (3)$$

$$T^* = P^* / (\varphi_1 P_1^* / T_1^* + \varphi_2 P_2^* / T_2^*) \quad (4)$$

В цих співвідношеннях  $\varphi_2 = \omega_2 V_2^* / (\omega_1 V_1^* + \omega_2 V_2^*)$  - частка компонента 2 в суміші в розрахунку на "сегмент",  $\omega_1$  і  $\omega_2$  - масові частки компонентів 1 і 2,  $\theta_2 = (S_2/S_1) \varphi_2 / (\varphi_1 + (S_2/S_1) \varphi_2)$  - частка компонента 2 в розрахунку на площу міжмолекулярного контакту.

Приведений об'єм суміші відрізняється від адитивного значення  $\tilde{V}_0 = \varphi_1 \tilde{V}_1 + \varphi_2 \tilde{V}_2$  на величину  $\tilde{V}^E$ , яку можна визначити із співвідношення

$$\tilde{V}^E / \tilde{V}_0 = \Delta U / U^0 \quad (5)$$

де  $\Delta U$  - відхилення експериментального значення питомого об'єму суміші  $V$  від адитивного  $V^0$ .

Таким чином, визначивши з експериментальних даних  $\Delta U$  значення приведенного об'єму при нормальному тиску  $\tilde{V}$ , ми можемо використовувати рівняння стану Флорі, знайти теоретичне значення характеристичної температури  $T^*$ , а потім з рівнянь (3 і 4) розрахувати теоретичні значення параметрів  $P^*$  і  $X_{12}$ .

Співставлення експериментальних і теоретичних значень параметрів  $T^*$ ,  $P^*$  і  $X_{12}$  для систем, які одержані змішуванням в розплаві, показало, що теорія Флорі вірно передбачає не тільки знак відхилення від адитивності, але в деяких випадках і абсолютне значення параметра  $T^*$ . Аналогічна відповідність (рис. 1) спостерігається також між експериментальними значеннями коефіцієнта термічного розширення при нормальному тиску і теоретичними значеннями, які визначені з рівняння

$$V/T(\partial V/\partial T)_P = 1/3(\bar{V}^{\sim 1/3} - 1) + 2\bar{P}\bar{V}^{\sim 2}/(\bar{P}\bar{V}^{\sim} + 1)$$

Теоретичні значення параметра об'ємної пружності  $B$ , які визначені з рівняння

$$B = 0,0894 [1 - 3(\bar{V}^{\sim 1/3} - 1)] P^*/3(\bar{V}^{\sim 1/3} - 1) \bar{V}^{\sim 2}$$

добре узгоджуються з експериментальними даними практично для всіх композицій, за виключенням зразка КСК-1. В той же час експериментальні значення параметрів  $P^*$  і  $X_{12}$ , як правило, відрізняються не тільки за абсолютною величиною, але й за знаком їх відхилення від адитивності. Очевидно, дану невідповідність можна віднести (в крайньому випадку, частково) до неадекватності рівняння стану Флорі експерименту в області підвищених тисків. Цей висновок підтверджується співставленням експериментальних і теоретичних значень питомого об'єму цих композицій при тиску 94,1 МПа (рис. 1).

Таким чином, для систем, які одержані змішуванням в розплаві, кількісна відповідність між експериментальними і розрахованими з допомогою теорії Флорі даними при нормальному тиску в області середніх концентрацій підтверджує наше припущення відносно гомогенізації бінарних систем за складом при підвищенні гідростатичного тиску.

Співставлення теоретичних і експериментальних параметрів приведення для композицій, які виділені з хлористого метилена, указує на зовсім інший характер взаємодії між макромолекулами ПС і ПК. Тут, в переважній більшості випадків експериментальні і теоретичні значення параметрів приведення  $T^*$  і  $P^*$  відрізняються не тільки за абсолютною величиною, але й за знаком. Така ж разюча невідповідність спостерігається між експериментальними і теоретичними значеннями коефіцієнтів термічного розширення  $\alpha$  і

параметрів об'ємної пружності  $V$ . Ці результати показують, що гомогенізація за складом систем, які одержані виділенням із спільного розчинника, в дослідженому діапазоні температур і тисків не спостерігається.

На нашу думку, одна з можливих причин різної поведінки композицій, які одержані змішуванням в розплаві і виділенням з хлористого метилену, полягає в неповному відтворенні (відновленні) вихідної структури розплаву у зразках, приготовлених другим способом. Підвищення концентрації полімера в розчині в процесі видалення розчинника супроводжується розбиттям процесу перекривання макромoleкулярних клубків шляхом самодифузії, але при достатньо високих концентраціях процес самодифузії буде стрімко сповільнюватись внаслідок підвищення температури склування. В результаті структура сітки зачеплень виявиться "замороженою" в умовах далеко не повного перекриття макромoleкулярних клубків (за нашими оцінками,  $T_g = 290$  К досягається при  $c = 50-60$  % для системи ПС-хлористий метилен, і  $c = 35-40$  % для системи ПК-хлористий метилен), що приведе до локалізації реологічно менш ефективних зачеплень на периферії частково перекритих клубків. Очевидно, саме наявність таких зачеплень створює топологічні обмеження для перебудови локальної структури розплаву ПС і ПК шляхом взаємодифузії сегментів навіть в умовах тривалої видержки при підвищених температурах, що проявляється в зміні їх термодинамічних властивостей.

При видаленні хлористого метилену із розчинів, що вміщують макромолекули ПС і ПК, одночасно будуть протікати процеси виділення індивідуальних фаз кожного компонента завдяки погіршенню термодинамічної якості розчинника з одного боку і процеси замороження частково перекритих макромолекулярних клубків кожного компонента при досягненні відповідної температури склування з іншого.

Таким чином, після повного видалення розчинника шляхом вакуумування при підвищеній температурі, одержаний розплав буде гетерогенним не тільки за хімічним складом, який визначається співвідношенням ПС і ПК, але й за мікроструктурою сітки зачеплень в межах індивідуальних фаз кожного компонента. Очевидно гетерогенність останнього типу створить додаткові структурні обмеження для гомогенізації бінарних систем за складом при підвищених тисках. Іншими словами, відхилення від адитивності різ-

них термодинамічних характеристик систем, які одержані з хлористого метилену, зумовлено скоріше структурно-кінетичними, ніж термодинамічними причинами.

В другому параграфі цього розділу описані результати дослідження бінарної полімерної композиції на основі сумісних полімерів ЕА (етиленглікольадипінаї) і ПК (полікарбонат), один з компонентів якої (ЕА) має здатність кристалізуватись і залежно від режиму термообробки може бути одержаний як в аморфнокристалічному, так і в аморфному стані.

Основні результати дослідження представлені в таблиці 2.

При вимірванні теплоємності досліджували "загартовані" зразки, які одержували миттєвим охолодженням від температури 450 К до температури кипіння рідкого азоту (індекс "зк") та "відпалені" - одержували природним охолодженням від 450 К до кімнатної температури (індекс "от").

Характерною ознакою сумісності полімерів в аморфному стані є приблизно лінійне зменшення  $\Delta C_{зк}$  від 0,65 кДж/(кг·К) для ЕА до 0,22 кДж/(кг·К) для ПК (виняток складає аномально низьке значення  $\Delta C_{зк} = 16$  кДж/(кг·К) для зразка з концентрацією ЕА 5%) в поєднанні з монотонним зростанням температури склування  $T_g$  від 218 К для ЕА до 420 К для ПК. Підтвердженням сумісності даної пари полімерів є також закономірне зменшення (депресія) температури плавлення ЕА з підвищенням в системі ЕА-ПК вмісту ПК.

Таблиця 2  
Параметри склування і плавлення композицій ПК - ЕА

Зразок	$\rho$ , при 298К $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	$T_g$ , К	$\Delta C_{зк}$ , кДж/(кг·К)	$\Delta C_{от}$ , кДж/(кг·К)	$X_1$	$T_m$ , К	$\Delta H_p$ , кДж/кг	$X_2$
ЕА	1,265	218	0,65	0,25	0,62	326	83,1	0,62
АК-99	1,250	218	0,62	0,30	0,52	326	77,0	0,57
АК-95	1,248	220	0,65	0,36	0,45	324	75,7	0,56
АК-80	1,237	228	0,52	0,34	0,35	323	67,6	0,50
АК-50	1,214	236	0,35	0,33	0,06	321	16,5	0,12
АК-20	1,200	277	0,26	0,24	-	319	7,3	0,05
АК-5	1,202	395	0,16	0,12	-	-	-	-
АК-1	1,188	416	0,24	0,22	-	-	-	-
ПК	1,184	420	0,22	0,22	-	-	-	-

Наявність аномалій на кривих концентраційної залежності  $U$  і  $\Delta S_{\text{Сзк}}$  указує на зміну механізму взаємодії між макромолекулами обох полімерів в міру збільшення вмісту ЕА в системі. При введенні незначної кількості олігоєфіру макромолекули ЕА переважно взаємодіють з фрагментами макромолекул ПК, які знаходяться в рихлоупакованих міжструктурних ділянках розплаву. Числові оцінки показують, що аномально низькі значення  $U$  і  $\Delta S_{\text{Сзк}}$  для зразка АК-5 можна пояснити, якщо припустити, що завдяки високій енергії взаємодії з ПК макромолекули ЕА втратили теплову рухливість і знаходяться в "кристалоподібному" стані. Заповнення дефектних місць розплаву ПК макромолекулами ЕА підвищує структурну гомогенність системи, що проявляється у зростанні параметра об'ємної пружності  $B$ . Подальше збільшення вмісту ЕА призводить до проникнення макромолекул олігоєфіру в упорядковані області розплаву ПК, що супроводжується зниженням  $T_g$  і  $B$ , а також зростанням  $U$ .

Із даних, що приведені в табл. 2 також видно, що значення теплоти плавлення кристалічної фази ЕА у відпалених зразках композицій (в розрахунку на олігоєфір)  $\Delta H_m^*$  спочатку лінійно зменшується від  $\Delta H_m^* = 83.1$  кДж/кг для вихідного ЕА до  $\Delta H_m^* = 67.6$  кДж/кг для зразка АК-80, різко падає до 16.5 кДж/кг для зразка АК-50 і потім знову лінійно зменшується до нуля для зразків АК-5 і АК-1. Аналогічно змінюються і значення ступеня кристалічності олігоєфіру, які розраховані за стрибками теплоємності при склуванні ( $X_1 = 1 - C_{\text{от}}/C_{\text{Сзк}}$ ) або за теплотами плавлення ( $X_2 = \Delta H_m^*/\Delta H_m$ , де  $\Delta H_m = 83.1/0.62 = 134$  кДж/кг - ентальпія плавлення кристалічного ЕА).

Одержані дані дозволяють оцінити склад аморфної фази композицій, збіднілих на макромолекули ЕА за рахунок виділення частини олігоєфіру в окрему кристалічну фазу. Елементарні розрахунки показують, що об'ємний вміст олігоєфіру в аморфній фазі монотонно підвищується від 0.01 для зразка АК-1 до 0.44 для АК-50 і потім, практично, не змінюється для зразків АК-80, АК-95 і АК-99. Цей важливий результат указує на те, що область "істинної" сумісності ПК і ЕА в аморфному стані, очевидно, обмежується часткою олігоєфіру 0.4, яка приблизно відповідає еквімолярному (в розрахунку на повторювані елементи макромолекул) співвідношенню цих компонентів. Звідси випливає, що обмежена сумісність ПК і ЕА може бути результатом тільки сильної специфічної взаємодії між полярними групами повторюваних елементів ланцюга цих полімерів (енергетичний ефект), а не результатом порівняно низької молекулярної маси олігоєфіру (ентропійний

ефект). Таким чином, на підставі одержаних даних можна зробити висновки про те, що сумісність ЕА і ПК в аморфному стані, яка зумовлена специфічною взаємодією між полярними групами макромолекул, можлива при об'ємній частці олігоєфіру  $\varphi < 0.5$ , яка приблизно відповідає утворенню стехіометричного комплексу псевторганичних елементів ланцюга ЕА і ПК. В області  $\varphi < 0.2$  аморфні композиції макроскопічно гомогенні завдяки переважній взаємодії макромолекул ЕА з макромолекулами ПК, що знаходяться в рихлоупакованих ділянках. При збільшенні вмісту ЕА до  $\varphi > 0.2$  в композиціях виникає і зростає макроскопічна гетерогенність внаслідок виділення "вільних" макромолекул олігоєфіру в окрему кристалічну фазу. Отже, змінюючи в широких межах рівень структурної гетерогенності бінарних композицій на основі ЕА і ПК внаслідок варіації їх складу і режиму термообробки, можна цілеспрямовано регулювати їх властивості в твердому стані.

В останньому параграфі третього розділу описано вплив гідростатичного тиску на теплофізичні властивості несумісної бінарної композиції ПС-ПК.

## В И С Н О В К И

На підставі проведених в широкому інтервалі температур і тисків систематичних досліджень концентраційних залежностей теплофізичних і термодинамічних властивостей бінарних полімерних композицій, які відрізняються як за хімічною природою так і за способом їх одержання зроблені такі висновки:

1. В системі ПС-ПН, яка одержана змішуванням в розплаві, завдяки посиленню міжфазної взаємодії відбувається "розмазування" перехідних областей між несумісними компонентами на весь об'єм, тобто "примусове" зростання сумісності.

2. Суттєва відмінність термодинамічних властивостей композицій ПС і ПК, які одержані змішуванням в розплаві і із спільного розчинника, зумовлена виникненням в останніх додаткових структурних обмежень для гомогенізації бінарних систем за складом внаслідок неповного відновлення вихідної сітки зачеплень в індивідуальній фазі кожного компонента.

3. Сумісність ЕА і ПК в аморфному стані, яка зумовлена специфічною взаємодією між полярними групами макромолекул, має місце при об'ємній частці олігоєфіру  $\varphi < 0.5$ , яка приблизно відповідає утворенню стехіометричного комплексу псевторганичних елементів ланцюга ЕА і ПК. В області  $\varphi < 0.2$  аморфні композиції гомогенні. При

збільшенні вмісту ЕА до  $\varphi > 0,2$  виникає і підсилюється макроскопічна гетерогенність внаслідок виділення "вільних" макромолекул олігоефіру в окрему кристалічну фазу.

4. Встановлено вплив тиску на теплофізичні характеристики бінарної композиції ПС-ПК в розплаві в межах існування одно і двофазного стану, а також області "обернення" фаз.

Основний зміст дисертації викладений в роботах:

1. Ярема Г.Е., Бесклубенко Ю.Д., Титов Г.В., Привалко В.П. Теплоперенос в расплавах высоконаполненных полимеров // I Всесоюзная конференция по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве (Ташкент, октябрь, 1980): тез. докл. Ташкент: 1980, т.2, с. 5 - 6.

2. Привалко В.П., Ярема Г.Е., Бесклубенко Ю.Д., Титов Г.В. Теплоперенос при повышенных давлениях в высоконаполненных расплавах полистирола и полиметилметакрилата // Композиц. полимер. материалы. - 1982.- вып. 13.- С. 6 - 13.

3. Привалко В.П., Ярема Г.Е., Бесклубенко Ю.Д., Титов Г.В. Термомпезометр для исследования теплофизических свойств расплавов полимеров при повышенных давлениях // В кн.: Физические методы исследования полимеров.- Киев: Наук. думка, 1981.- С. 107 - 115 .

4. Бесклубенко Ю.Д., Ярема Г.Е., Привалко В.П. Термодинамические свойства бинарных композиций полистирол - поликарбонат в расплаве // V респ. симпозиум "Поверхностные явления в полимерах" ( Киев, ноябрь, 1982 г.): тез. докл. Киев: Наук. думка, 1982.- С. 16.

5. Ярема Г.Е., Бесклубенко Ю.Д., Привалко В.П. Теплофизические свойства композиций полистирол - поликарбонат в расплаве при повышенных давлениях // Докл. АН УССР.- 1982.- Сер. Б, N 3.- С. 54 - 57.

6. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Титов Г.В., Хмеленко Г.И., Ярема Г.Е., Бесклубенко Ю.Д. Фазовое состояние компонентов в бинарной композиции поликарбонат - олигоэфир // Композиц. полимер. материалы.- 1984.- вып. 21.- С. 3 - 7.

7. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Бесклубенко Ю.Д., Ярема Г.Е. Термодинамика бинарных полимерных сплавов. Система полистирол - поликарбонат, полученная смешением в расплаве // Высокомолекуляр. соединения.- Сер. А.- 1985.- т. 32, N 5.- С. 1021 - 1028.



---

Подписано в печать 30.06.93. Формат 60x84/16  
Бумага множ.аппаратов. Офс.печ. Усл.печ.л. 1,0  
Т = 100. Заказ 60. Бесплатно. Уч.изд.л. 1,2

Ротапринт НППИ им.Н.В.Гоголя  
г.Нежин, Крапивянского, 2.

ABD 27.880

**AB 27.880**