

В литературе известен метод оценки совместимости бинарной полимерной смеси, основанный на анализе экспериментальных данных по сорбции общего растворителя, предложенный А.А. Тагер с сотр. [1-3]. Этот метод существовал как бы сам по себе. Никто, кроме школы А.А. Тагер и ее последователей [1, 2, 4-27] этим методом не пользовался, но и критике его никто не подвергал. Напомним, что, когда этот метод был предложен, отсутствовали независимые экспериментальные данные, позволяющие оценить ее предсказательную силу. В предисловии к книге [28] В.Н. Кулезнев писал, что «к настоящему времени (1974 год) в литературе известны две диаграммы полимер - полимер». Идея анализируемого метода состоит в том, что изотермы сорбции общего растворителя смесевым полимерным сорбентом несут в себе термодинамическую информацию о взаимодействии полимеров не только с растворителем, но и между собой. Эту информацию можно выделить, используя общие термодинамические закономерности, построить концентрационную зависимость свободной энергии смешения (или пропорциональной ей величины), на основании которой сделать вывод о совместимости или несовместимости полимерной пары. Анализу подвергаются изотермы сорбции общего растворителя чистыми полимерами и их смесями различного состава. Сущность анализируемой методики Подробно покажем действие этой методики на примере анализа изотерм сорбции общего растворителя – тетрагидрофурана (ТГФ) смесями ПВХ (92 кДа) и ПММА (99 кДа) (рис. 1), выполненного в работе [29]. Изотермы сорбции были получены методом статической сорбции на сорбционных весах Мак-Бена по известной методике [29]. Известно, что в бинарной системе изменения химических потенциалов компонентов связаны между собой уравнением Гиббса-Дюгема [30]. (1) Использование уравнения Гиббса-Дюгема (1) в интегральном виде (2) позволяет рассчитать химический потенциал второго (полимерного) компонента. Зная оба химических потенциала компонентов возможно определить свободную энергию смешения компонентов. (3) Рис. 1 - Изотермы сорбции ТГФ смесями ПВХ и ПММА. Содержание ПММА в смеси полимеров: 0 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 1 (5). Температура – 20°C [29] Все экспериментально полученные изотермы сорбции гомополимерами и смесевыми полимерными сорбентами обрабатывали по описанной выше методике, рассматривая смесевой полимерный сорбент как единое полимерное тело. После чего по уравнению (3) получали свободную энергию смешения полимерных компонентов (рис. 2). Рис. 2 - Свободные энергии смешения полимерного сорбента с ТГФ, рассчитанные из изотерм, показанных на рис. 1. Обозначения те же. Далее авторы методики ввели понятие характеристической свободной энергии смешения (ΔG_{mix}^0 и ΔG_{mix}^0). «Зависимость от состава растворов, выраженного в массовых долях, имеет вид плавных кривых, лежащих в отрицательной области и выпуклых книзу. Если провести касательные к этим кривым в точке ϕ_1 , то они отсекут на оси ординат отрезки, равные свободным энергиям смешения 1 г

полимерного компонента с общим растворителем» [1]. Т.е. авторы получали парциальную свободную энергию смешения полимера (смеси полимеров), предполагая парциальную свободную энергию растворителя равной нулю. Затем, используя термодинамический цикл Гесса [1, 3] и характеристические свободные энергии смешения, определяли свободную энергию смешения полимерной пары. (4) В этом уравнении - свободная энергия смешения полимерной пары, и - свободные энергии смешения гомополимеров с растворителем, - свободная энергия смешения смеси гомополимеров с растворителем. На рис. 3 показаны результаты расчета характеристической энергии смешения смеси ПВХ и ПММА на основе сорбционных данных, показанных на рис. 1 а также пленок тех же полимеров, полученных прессованием и сорбировавших хлороформ из той же работы [29]. В последних публикациях (см. например [31]) цитируют только первую кривую, делая вывод о том, что система ПВХ – ПММА частично совместима. В соответствии с общими термодинамическими принципами можно добавить, что пределы совместимости, судя по кривой 1 рис. 3, составляют примерно 30 и 70 об. %, а по кривой 2 – система полностью не совместима. Различия в виде кривых 1 и 2 не обсуждаются. В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал по совместимости полимерных пар, позволяющий провести сравнение предсказательной силы рассматриваемой методики с результатами определения взаимной совместимости полимерных компонентов между собой. В работе [32] получены диаграммы аморфного расслоения системы ПВХ-ПММА. Система частично совместима, но границы взаимной растворимости компонентов значительно (можно сказать принципиально) различаются. Рис. 3 - Концентрационная зависимость свободной энергии смешения полимерной пары по сорбционным данным для пленок, полученных из раствора и последующей сорбцией ТГФ (1) и прессованием и последующей сорбцией ХЛФ (2) Аналогичная картина наблюдается и для других полимерных пар, исследованных анализируемой методикой. Термодинамический анализ методики Теория полимерных растворов Флори-Хаггинса [33, 34] является очень удобным инструментом для того, чтобы прояснить термодинамический смысл предложенной методики оценки совместимости полимерных пар. Позже эта теория была распространена на смеси полимеров [35] и многокомпонентные полимерные системы [26]. Свободная энергия смешения бинарной полимерной системы в соответствии с теорией Флори-Хаггинса имеет вид . (5) Здесь , - объемные доли растворителя и полимера соответственно; - степень полимеризации полимера; - параметр Флори-Хаггинса, отражающий энергию взаимодействия между компонентами. Связь между химическим потенциалом растворителя и его содержанием в полимере в этой теории описывается уравнением химического потенциала растворителя, имеющий вид . (6) Сорбция паров растворителя смесевым полимерным компонентом с точки зрения теории

полимерных растворов это процесс, проходящий в трехкомпонентной системе два полимера – растворитель. Свободная энергия смешения трехкомпонентной системы два полимера - растворитель описывается уравнением (7) где ΔG_{mix} - степени полимеризации полимерных компонентов; v_i - объемная доля i -того компонента; χ_{ij} - парный параметр взаимодействия i -того и j -того компонентов.

Специфика изотерм сорбции смесевым полимерным сорбентом состоит в том, что соотношение полимерных компонентов во всех точках изотермы сорбции остается постоянным, меняется только их общая концентрация. Это дает возможность, введя новые переменные, записать выражение для свободной энергии смешения в «псевдобинарном» виде. Обозначим концентрацию смесевого полимерного сорбента как ϕ , а сорбата как ϕ_s . Для этих концентраций выполняется соотношение $\phi + \phi_s = 1$. Концентрации каждого из полимеров в «сухой» смеси обозначим как ϕ_i и ϕ_j (очевидно, $\phi_i + \phi_j = 1$). Концентрации полимерных компонентов в каждой точке изотермы сорбции будут выражаться как $\phi_i \phi$ и $\phi_j \phi$. Свободная энергия смешения трехкомпонентной системы (7) с использованием переменных ϕ и ϕ_s имеет вид (8)

После перегруппировок получаем (9) Определим степень полимеризации смесевого компонента как \bar{P} . (10) Подставив выражение (10) в уравнение(9), получаем (11) Выражение в квадратных скобках уравнения (11) это энтропийная часть свободной энергии бинарной полимер-полимерной системы. Добавим к уравнению (11), отнимем от него член $\phi_s \ln \phi_s$ и получим (12) Теперь выражение в квадратных скобках полностью соответствует свободной энергии смешения бинарной полимер-полимерной системы. Обозначим его как ΔG_{mix}^{bin} , тогда (13)

Определим парный параметр взаимодействия компонентов S (растворитель) и P (смесевой полимер или гомополимер) как χ_{SP} . (14) С учетом уравнения (14) выражение (13) принимает вид (15) Различия в уравнениях (15) и свободной энергией смешения бинарной системы (5) принципиальны. В уравнении (15) появляется член, описывающий свободную энергию смешения полимерной пары $\phi_i \phi_j$, чего нет в стандартном уравнении. Следовательно, в уравнении свободной энергии смешения трехкомпонентной системы два полимера - растворитель, записанном в «псевдобинарном» виде можно выделить член, описывающий свободную энергию смешения полимерной пары.

Предположим, что у нас есть набор изотерм сорбции общего растворителя гомополимерами и набором смесевых полимерных сорбентов, различающихся между собой соотношением полимерных компонентов. Все изотермы и равновесны и описываются уравнением (6). Применим цикл Гесса, выраженный для данного случая уравнением (4), но уже в терминах теории Флори-Хаггинса. При обработке экспериментальных данных анализируемой методики характеристические свободные энергии каждого сорбента определяются через последнюю точку расчетной свободной энергии смешения полимерного сорбента с сорбатом. Эти последние точки могут значительно различаться по концентрации сорбата (см. рис. 2). Теоретический анализ будем проводить при фиксированной

концентрации сорбата (ρ), одинаковой для всех изотерм. Характеристические свободные энергии смешения получим, проведя секущую через зависимость $\ln \rho$, определяемую уравнением (5), также как это делали и при графическом анализе. В этом случае (16) (17) (18) Выразим концентрации полимерного компонента через концентрации растворителя. В этом случае уравнения (16), (17) и (18) принимают вид (19) (20) (21) Интересно заметить, что выражения (19), (20) и (21) различаются только энтальпийной частью и степенями полимеризации сорбентов. Запишем выражение (4), полученное из цикла Гесса, подставляя в него выражения для (19), (20) и (21) (22) После перегруппировок получаем (23) или (24) Произведя замену в соответствии с уравнением (14), получаем (25) Видно, что в величине энтропийная составляющая свободной энергии смешения отсутствует, т.е. величина несет в себе информацию только об энтальпийной составляющей свободной энергии смешения полимерной пары. Для того, чтобы из величины получить свободную энергию смешения полимерной пары необходимо, во-первых, преобразовать уравнение (25) к виду (26) и, во-вторых, дополнить уравнение (26) энтропийной составляющей свободной энергии смешения (27) Тем не менее, несет информацию о межсегментном взаимодействии полимеров, как это видно из уравнения (25). Но, учитывая, что для ее определения необходимо сделать несколько расчетных шагов, каждый из которых сопровождается накоплением ошибок, а искомая величина обычно на 1-2 порядка ниже величин ΔH и ΔS , рекомендовать эту методику определения парного параметра взаимодействия полимерной пары не рекомендуется. По нашему мнению более корректно анализировать непосредственно изотермы сорбции чистых полимеров, извлекая из них информацию о ΔH и ΔS . Затем анализировать изотермы сорбции смесей полимеров и получать информацию о ΔH и ΔS , используя соотношения (10) и (14). Развивая полученные теоретические выводы, в работе [37] была предпринята попытка определения парных параметров взаимодействия полимерных пар в системе поливинилпирролидон - полиэтиленгликоль - полиакриловая кислота вода на базе термодинамического анализа изотерм сорбции воды многокомпонентным полимерным сорбентом. Для решения поставленной задачи уравнения (10) и (14) были модифицированы для многокомпонентного сорбента. Они имеют следующий вид (28) и (29) Полученные в работе [37] парные параметры взаимодействия не противоречат данным, полученным другими методами. Таким образом, термодинамическая величина ΔG , определяемая методом А.А. Тагер не является свободной энергией смешения полимерной пары или величиной ей пропорциональной. В то же время она несет термодинамическую информацию о взаимодействии между собой полимерной пары.