

УДК 541(64+24):536.7

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КОМПОНЕНТОВ
НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ
ПОЛИЭТИЛЕН — ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАН**

Чалых А. Е., Авдеев Н. Н.

Определены диаграммы фазового состояния систем ПЭ — ПДМС выше температуры плавления ПЭ. Для исследованных систем диаграммы состояния имеют ВКТР. Прослежено изменение взаимной растворимости компонентов с изменением их ММ. Определены значения критических ММ полидиметилсилоксана, начиная с которых компоненты практически несовместимы. Результаты измерений рассмотрены с позиций теории Флори — Хаггинаса — Скотта. В системе ПЭ — ПДМС параметр взаимодействия является функцией температуры и концентрации. Предложен метод расчета концентрационной зависимости параметра взаимодействия по бинодальным кривым.

В ряде работ показано, что одним из эффективных модификаторов реологических свойств расплавов полимеров являются олигомерные производные силоксанов [1—4]. Установлено, что малые количества олигомерных кремнийорганических соединений типа полиэтил- и полифенилсилоксановых жидкостей снижают вязкость расплавов ПП и ПС, гидрохлорида полизопрена и ПВХ, их композиций с пластификаторами. Однако несмотря на достаточно подробные реологические исследования этих систем, направленных скорее на определение оптимальных с точки зрения технологии концентраций модифицирующего компонента, чем на установление механизма их действия, многие вопросы остаются открытыми. Перечислим некоторые из них. Например, чем следует руководствоваться при выборе модификатора для того или иного полимера; можно ли ожидать, что описанные в работах [1—5] эффекты будут наблюдаться для других полимерных систем, и при каких концентрациях они могут наблюдаться; какими параметрами следует пользоваться при определении температурно-концентрационной области модификации и какие изменения произойдут с материалами при изменении внешних условий. Ответы на эти вопросы, а они касаются практически всех полимерных систем, в том числе и систем полимер — модификатор, можно получить лишь располагая данными о диаграммах состояния, с одной стороны, и о концентрационных зависимостях термодинамических параметров смешения компонентов, с другой. Отсутствие этой информации делает неопределенной трактовку экспериментальных данных, ставит под сомнение корректность предлагаемых механизмов модификации, заставляет исследователей избирать чисто эмпирический путь поиска этих веществ.

В настоящей работе предпринята попытка частично восполнить этот пробел и на примере системы ПЭ — ПДМС получить информацию о фазовом равновесии в области расплавов ПЭ, проследить влияние на растворимость компонентов их ММ.

Исследовали ПЭ и ПДМС различных ММ. Характеристики объектов исследования приведены в табл. 1.

Информацию о растворимости компонентов получали интерференционным микрометодом, исследуя по методике, описанной в работе [5], распределение концентраций в диффузационной зоне смешения компонентов, которая возникает при той или иной температуре при контакте ПЭ с ПДМС. Существенно, что данная методика в отличие от многих других позволяет получать информацию *in situ* при темпера-

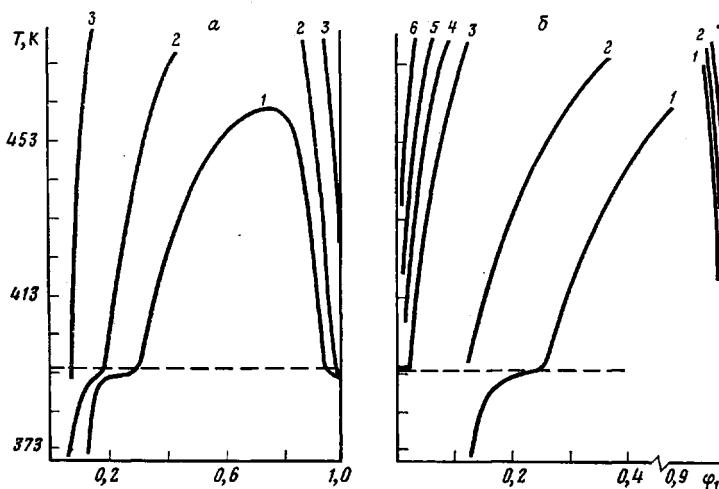


Рис. 1. Фазовые диаграммы состояния систем ПЭ-1 – ПДМС (а) и ПЭ-2 – ПДМС (б); для олигомеров ПДМС-1 (1), ПДМС-2 (2), ПДМС-10 (3), ПДМС-20 (4), ПДМС-50 (5), ПДМС-100 (6)

туре эксперимента в пределах небольших областей [5]. О растворимости компонентов судили по концентрациям (φ_1' и φ_1'' – составы сосуществующих фаз), устанавливающимся по обе стороны межфазной границы при изотермических условиях проведения эксперимента. Диаграммы состояния строили по экспериментальным результатам – температурным зависимостям $\varphi_1'(T)$ и $\varphi_1''(T)$. Индекс 1 соответствует олигомеру ПДМС.

Методика проведения эксперимента, обработки интерферограмм и построения диаграмм состояния не отличалась от описанной в работе [5]. Поскольку размеры диффузионной зоны смешения компонентов существенно превышали линейное разрешение метода и размеры межфазных границ (в 10^4 – 10^5 раз), дополнительной обработке интерферограммы и концентрационные профили не подвергали, как обычно в системах полимер – полимер [6, 7]. Все измерения проведены в интервале температур 373–473 К.

Диаграммы фазового состояния систем ПЭ – ПДМС в области расплава ПЭ приведены на рис. 1. Анализ этих результатов позволяет говорить о следующих тенденциях в изменении взаиморастворимости компонентов с изменением их ММ, температуры, фазового состояния ПЭ.

Во-первых, для всех исследованных нами олигомерных и полимер-олигомерных систем при $T > T_{\text{пл}}$ ПЭ наблюдается, по определению Папкова, «аморфное равновесие» [8]. Размеры области двухфазного состояния систем с повышением T уменьшаются, т. е. взаиморастворимость компонентов возрастает с увеличением температуры. Это свидетельствует о том, что пара ПЭ – ПДМС относится к системам с ВКТР. Однако экспериментально зафиксировать ВКТР удалось лишь для системы ПЭ-1 – ПДМС-2. Оценка значений ВКТР (табл. 2), выполненная по методике, опубликованной в работе [9], показывает, что для большинства систем ВКТР находится за пределами границы термостабильности компонентов.

Характеристики объектов исследования

Таблица 1

Обозначение	M_n	M_w/M_n	$\delta_c (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$	Обозначение	M_n	M_w/M_n	$\delta_c (\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$
ПЭ-1	5 000	1,34	16,87	ПДМС-10	1200	1,05	13,13
ПЭ-2	40 000 *	3,82	16,87	ПДМС-20	2400	1,10	12,74
ПДМС-1	231	1,00	15,74	ПДМС-50	4200	1,12	12,57
ПДМС-2	384	1,02	14,50	ПДМС-100	7700	1,15	12,57

* Это значение M_n

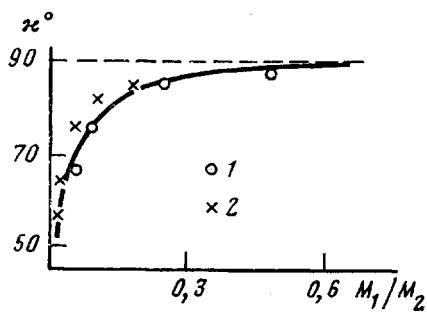


Рис. 2

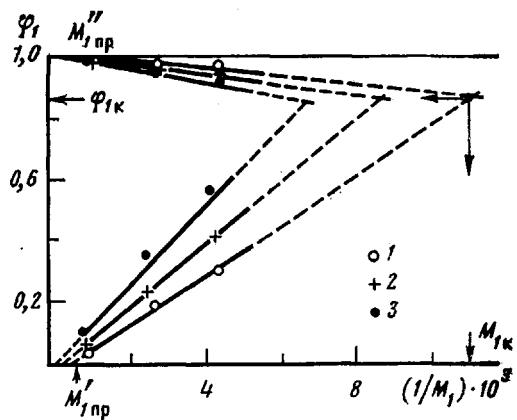


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость угла наклона «прямолинейного диаметра» χ от отношения ММ компонентов для системы с ПЭ-1 (1) и ПЭ-2 (2)

Рис. 3. Изотермы бинодалей в координатах $\varphi_1''(\varphi_1'' - 1/M_1)$ для системы ПЭ-1 – ПДМС при 398 (1), 428 (2), 453 К (3)

Во-вторых, в большинстве случаев диаграммы состояния асимметричны, а составы, соответствующие критическим точкам $\varphi_{1\text{кр}}$, смешены в область разбавленных растворов ПЭ в олигодиметилсилоксанах (табл. 2). Поскольку при $M_1 > 1000$ экспериментально определены лишь участки бинодалей, асимметрию диаграмм оценивали по изменению угла наклона χ линий, проходящих через середины нод. Заметим, что системы ПЭ – ПДМС в исследованной области температур подчиняются правилу прямолинейного диаметра. Как видно из рис. 2, χ является функцией соотношения ММ компонентов. При $M_1/M_2 \geq 0,3$ диаграммы состояния становятся симметричными, линии «прямолинейного диаметра» параллельны оси ординат и проходят через $\varphi_1 = 0,5$. Изменение χ в зависимости от M_1/M_2 сопровождается сдвигом $\varphi_{1\text{кр}}$ в область средних концентраций (табл. 2). Это позволяет значительно упростить аналитические операции по расчетам диаграмм фазового состояния [10], поскольку составы сосуществующих фаз в этом случае связаны простым соотношением $\varphi_1'' = 1 - \varphi_1'$. Так, уравнение бинодали $\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1''$ в рамках теории Флори – Хаггинса – Скотта в этом случае примет вид ($\chi = \text{const}$)

$$\ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \varphi_2' + x_1 \chi (\varphi_2')^2 = \ln \varphi_1'' + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \varphi_2'' + x_1 \chi (\varphi_2'')^2,$$

Таблица 2

Характеристики фазового равновесия систем ПЭ – ПДМС

Система	ВКТР *, К	$\varphi_{1\text{кр}}$	χ_1	χ_2	χ_0	a
ПЭ-1 – ПДМС-1	464(461)	0,79	0,366 0,280	0,310 0,267	0,310 0,270	0,144 0,067
ПЭ-1 – ПДМС-2	633	0,67	0,272 0,223	0,211 0,194	0,210 0,195	0,102 0,071
ПЭ-1 – ПДМС-10	–	–	0,148 0,123	0,109 0,092	0,108 0,091	0,043 0,036
ПЭ-2 – ПДМС-1	673	0,98	–	0,212 0,180	0,212 0,180	0,130 0,095
ПЭ-2 – ПДМС-2	782	0,97	–	0,146 **	0,145 **	0,088 **

* В скобках — экспериментально определенная ВКТР.

** При 453 К.
Примечание. Данные в числителе относятся к 398 К, в знаменателе -- к 453 К.

откуда

$$\ln \left(\frac{\varphi_1'}{1-\varphi_1} \right) + \left(1 - \frac{x_1}{x_2} \right) (1-2\varphi_1') + \chi x_1 (1-2\varphi_1') = 0$$

Здесь χ — параметр взаимодействия компонентов, x_i — степень полимеризации.

В-третьих, с увеличением молекулярной массы ПДМС растворимость компонентов уменьшается, а область «аморфного расслоения» расширяется. Наиболее четко эти тенденции проявляются при построении изотерм бинодалей в координатах $\varphi_1'(\varphi_1'') - 1/M_1$ (рис. 3). Можно видеть, что экспериментальные точки, соответствующие составам существующих фаз при данной температуре в этой системе координат, образуют прямые

$$\varphi_1' = \varphi_{1K} M_{1K} \left(\frac{M_{1\text{пр}}' - M_1}{M_{1\text{пр}}'' - M_{1K}} \right) \frac{1}{M_1} \quad \text{при } \varphi_1 < \varphi_{1K}$$

$$\varphi_1'' = 1 - (1 - \varphi_{1K}) M_{1K} \left(\frac{M_{1\text{пр}}'' - M_1}{M_{1\text{пр}}' - M_{1K}} \right) \frac{1}{M_1} \quad \text{при } \varphi_1 > \varphi_{1K},$$

где φ_{1K} и M_{1K} — критические состав и молекулярная масса ПДМС, при которой имеет место полная совместимость компонентов при выбранной температуре; $M_{1\text{пр}}'$ и $M_{1\text{пр}}''$ — предельные молекулярные массы ПДМС.

При $M_1 > M_{1\text{пр}}'$ и $M_1 > M_{1\text{пр}}''$ компоненты практически несовместимы. Значения φ_{1K} , M_{1K} , $M_{1\text{пр}}'$ и $M_{1\text{пр}}''$ для некоторых систем приведены в табл. 3. Можно видеть, что с повышением температуры φ_{1K} , M_{1K} и $M_{1\text{пр}}$ сдвигаются в область больших значений. Если следуя работе [10], принять, что эффективное снижение вязкости композиции происходит в температурно-концентрационной области, совпадающей с положением бинодали, естественно ожидать, что описанные в работах [1—4] эффекты для системы ПЭ — ПДМС должны наблюдаться при достаточно большом содержании силоксановой жидкости в расплаве, а по мере увеличения ММ олигодиметилсилоксанов смещаться в область малых добавок. Этот вывод находится в хорошем согласии с результатами прямых измерений [11].

Наконец, в области температур ниже $T_{\text{пл}}$ ПЭ кривая растворимости ПДМС в ПЭ (рис. 1) по сравнению с экстраполированной из области $T > T_{\text{пл}}$ смещается ближе к оси ординат, хотя температурная зависимость $\varphi_1'(T)$ остается прежней. Оценки для этих температурно-концентрационных зон степени кристалличности ПЭ (по данным ДТА) показали, что смещение бинодали происходит пропорционально увеличению степени кристалличности ПЭ ($\varphi_{\text{кр}}$)

$$\varphi_1'(T < T_{\text{пл}}) = \varphi_{1\text{ам}}'(1 - \varphi_{\text{кр}}),$$

где $\varphi_{1\text{ам}}$ — растворимость ПДМС в расплаве ПЭ при данной температуре. Полученные результаты качественно могут быть объяснены с позиций

Таблица 3

Критические и предельные характеристики фазового равновесия систем ПЭ — ПДМС

Система	ВКТР	$\varphi_{1\text{кр}}$	M_{1K}	$M_{1\text{пр}}'$	$M_{1\text{пр}}''$
ПЭ-1 — ПДМС	398	0,86	100	2500	1300
	433	0,82	130	3300	1700
	458	0,81	150	4000	2100
ПЭ-2 — ПДМС	398	0,99	80	770	—
	453	0,97	90	1600	400

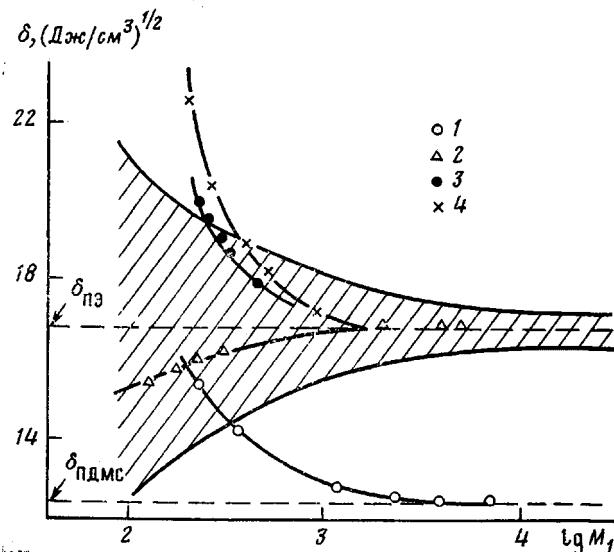


Рис. 4. Зависимости параметров растворимости ПДМС (1), предельных углеводородов (2), ОЭА (*n*-метилендиметакрилатов) (3), эфиров фталевой кислоты (4) от их ММ. Заштрихована область совместимости ПЭ

теории Флори – Хаггинса – Скотта. В рамках этой теории основные тенденции в изменении растворимости компонентов связывают с изменением степени полимеризации компонентов (x_1, x_2), параметрами растворимости полимера и олигомера, которые определяются строением мономерного звена, составом цепи, природой концевых групп. Схематически все эти изменения можно представить в виде диаграммы (рис. 4). На ней изображена область совместимости ПЭ (заштрихована), размеры которой были рассчитаны по уравнению

$$\delta_{1K} = \delta_2 \pm \left\{ \frac{RT}{V_0} \left[\left(\frac{1}{x_1} \right)^{1/2} + \left(\frac{1}{x_2} \right)^{1/2} \right]^2 \right\},$$

где $\delta_2 = 16.8$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$) $^{1/2}$ – параметр растворимости ПЭ [11]; T – температура; V_0 – сравнительный объем, принятый, согласно работе [12], равным $100 \text{ см}^3/\text{моль}$; x_1 и x_2 – степени полимеризации ПДМС и ПЭ соответственно. Расчеты выполнены для $x_2 \approx 300$, $T = 393 \text{ К}$. Очевидно, что если фигура-тивная точка, характеризующая данный компонент системы, находится внутри этой области, то можно говорить о возможности частичной или полной совместимости компонент. На рис. 4 нанесены кривые, характеризующие изменение δ_1 олигодиметилсилооксанов и ряда членов гомологических рядов олигоэфирацкилатов (ОЭА), эфиров фталевой кислоты и предельных углеводородов от ММ. Можно видеть, что для этих систем должны наблюдаться различные тенденции в изменении растворимости с ростом ММ. Так, для ОЭА и эфиров фталевой кислоты с увеличением длины углеводородных радикалов их растворимость в ПЭ должна возрастать, что и наблюдалось экспериментально [12], а роль полярных групп должна постепенно нивелироваться. Иначе ведет себя ПДМС: если для первых членов гомологического ряда их фигура-тивные точки находятся внутри области совместимости ПЭ, то при $M_1 > 500$ выходят из нее и при дальнейшем росте степени полимеризации ПДМС все больше удаляются от нее. Это происходит в основном вследствие уменьшения размеров зоны совместимости ПЭ.

Однако количественного согласия между теоретическими и экспериментальными данными нет. Прежде всего это связано с наличием температурной и концентрационной зависимостями χ , что не предусмотрено ни в одной из современных статистических теорий растворов полимеров [13, 14]. Поэтому накопление экспериментальных данных по $\chi(\phi_1, T)$ для различных полимерных систем представляет в настоящее время значительный

интерес. Один из возможных путей получения этой информации связан с обработкой бинодальных кривых диаграмм фазового состояния. Согласно классической решеточной теории растворов полимеров, свободная энергия смешения Гиббса представляется выражением

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \frac{V}{V_0} \left(\frac{\varphi_1}{x_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x_2} \ln \varphi_2 + \chi(\varphi_1) \varphi_1 \varphi_2 \right), \quad (1)$$

где φ_1 и φ_2 — объемные доли компонентов. Отсюда после простых преобразований следуют наиболее общие (предполагается $\chi(\varphi_1)$) выражения для химических потенциалов компонентов

$$\Delta \mu_1 = RT \left(\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{x_1}{x_2} \right) \varphi_2 + (\chi_1) x_1 \varphi_2^2 \right) \quad (2a)$$

$$\Delta \mu_2 = RT \left(\ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \right) \varphi_1 + \chi_2 x_2 \varphi_1^2 \right), \quad (2b)$$

где $\chi_1 = \chi + \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_1} \varphi_1$; $\chi_2 = \chi + \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} \varphi_2$; x_1 и x_2 — степени полимеризации компонентов.

Уравнение бинодали для смеси двух полимеров получим из условия равенства химических потенциалов двух сосуществующих фаз

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1' &= \Delta \mu_1''; \quad \ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{x_1}{x_2} \right) \varphi_2' + \chi_1' x_1 (\varphi_2')^2 = \\ &= \ln \varphi_1'' + \left(1 - \frac{x_1}{x_2} \right) \varphi_2'' + \chi_1'' x_1 (\varphi_2'')^2 \end{aligned} \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_2' &= \Delta \mu_2''; \quad \ln \varphi_2' + \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \right) \varphi_1' + \chi_2' x_2 (\varphi_1')^2 = \\ &= \ln \varphi_2'' + \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \right) \varphi_1'' + \chi_2'' x_2 (\varphi_1'')^2 \end{aligned} \quad (3b)$$

Очевидно, что если $\chi = \text{const}$, то $\chi_1'' = \chi_1' = \chi_2'' = \chi_2' = \chi$ и для расчетов параметра взаимодействия можно воспользоваться одним из уравнений (3). Однако если $\chi = \chi_0 + \alpha \varphi_2 + \beta \varphi_2^2 + \dots$; где $\chi_0, \alpha, \beta \dots$ так называемые коэффициенты взаимодействия [15], то $\chi_1' \neq \chi_1'' \neq \chi_2' \neq \chi_2''$.

Анализ уравнений (2) и (3) показывает, что один из признаков наличия концентрационной зависимости параметра взаимодействия — различие значений χ , рассчитанных по уравнениям (3a) и (3b) в предположении $\chi = \text{const}$, что и наблюдается для системы ПЭ — ПДМС (табл. 2). Если в порядке первого приближения сделать упрощающее предположение, заключающееся в пренебрежении членом $\beta \varphi_2^2$ и членами более высоких порядков по φ_2 , то значения χ_0 и α и их температурные зависимости могут быть определены по уравнениям (3) и значениям составов сосуществующих фаз φ_1' и φ_1'' . Результаты расчетов по бинодальным кривым приведены в табл. 2 и на рис. 5 и 6. Можно видеть, что коэффициенты взаимодействия χ_0 и α зависят от ММ ПДМС и температуры. С увеличением ММ олигомеров ПДМС абсолютные значения χ_0 и α , рассчитанные на мономерное звено полимера, несколько уменьшаются и при $x_1 > 15$ достигают постоянного значения.

Величины α , характеризующие изменение энергии и энтропии, обусловленное отклонением от полностью статистического смешения сегментов компонентов в растворе, возрастают с понижением температуры. В области высоких температур ($T \rightarrow \text{ВКТР}$) α снижается, а концентрационная зависимость χ постепенно вырождается. В большинстве случаев температурные зависимости $\chi_0(T)$ и $\alpha(T)$ достаточно точно аппроксимируются соотношениями (рис. 6)

$$\chi_0 = \chi_{0,0} + \gamma \frac{1}{T} \quad \alpha = \alpha_0 + \sigma \frac{1}{T},$$

где $\chi_{0,0}$, γ , α_0 и σ — постоянные. В первом приближении α_0 и $\chi_{0,0}$, γ и σ можно рассматривать в качестве энтропийных и энтальпийных составляю-

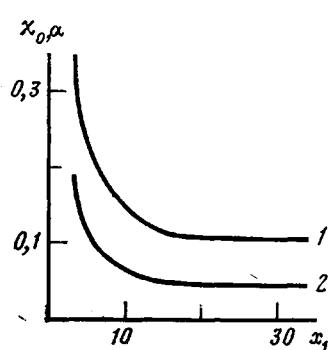


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости χ_0 (1) и α (2) от степени полимеризации ВДМС в системе ПЭ-1 – ПДМС

Рис. 6. Температурные зависимости α (1–3) и χ_0 (1'–3') в системах ПЭ-1 – ПДМС-1 (1, 1'), ПДМС-2, (2, 2'), ПДМС-10 (3, 3')

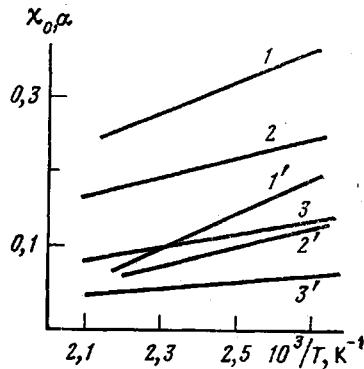


Рис. 6

щих коэффициентов взаимодействия. На основании этих соотношений для χ_0 , α была получена эмпирическая температурно-концентрационная зависимость параметра взаимодействия

$$\chi = -0,01 + 16,7(2,8 + \varphi_2)T^{-1},$$

которая может быть использована при расчетах фазового равновесия системы ПЭ – ПДМС в интервале температур 298–500 К. $M_1 \approx 5000$, $10 \leq x_1 \leq 50$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианова Г. П., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 3, с. 587.
2. Андрианова Г. П., Исаев А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1852.
3. Романов А. С., Фридман М. Л., Вавгородная М. В., Андрианова Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 8, с. 573.
4. Иванюков Д. В., Фридман М. Л. Полипропилен. М.: Химия, 1974, с. 273.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость. М.: Химия, 1979, с. 280.
6. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 1144.
7. Попова Е. Д., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 652.
8. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981, с. 272.
9. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 169.
10. Кулезин В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 302.
11. Авдеев Н. Н., Чалых А. Е. В кн.: Полимер-полимерные композиции в народном хозяйстве. М.: Знание, 1981, с. 13.
12. Krause C. В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 26.
13. Patterson D. Macromolecules, 1969, № 2, р. 672.
14. Санчес И. В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 145.
15. Хаггинс М., Окамото Х. В кн.: Фракционирование полимеров/Под ред. Кантона М. М.: Мир, 1971, с. 3.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
19.I.1984

INFLUENCE OF MOLECULAR MASS OF COMPONENTS ON PHASE EQUILIBRIUM OF POLYETHYLENE – POLYDIMETHYLSILOXANE SYSTEM

Chalykh A. Ye., Avdeev N. N.

Summary

Phase diagrams of PE – PDMS systems above the melting point of PE have been determined. For systems under study the diagrams have the UCST. The change of mutual solubility of components with the change of their MM was studied. The values of critical MM of PDMC were found above which the components are practically incompatible. The results are discussed from the view-point of the Flory-Huggins-Scott theory. The parameter of interaction in PE – PDMS system is a function of temperature and concentration. The method of calculation of the concentrational dependence of the parameter of interaction from bimodal curves is proposed.