

УДК 541.64:536.7:532.77

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И В РЕЖИМЕ ТЕЧЕНИЯ

Вшивков С. А., Сафонов А. П.

Приведены результаты исследования фазового равновесия систем с верхней и нижней критическими температурами растворения, а также кристаллическим разделением фаз в статических и динамических условиях. Роль гидродинамического поля рассмотрена в зависимости от скорости сдвига, концентрации и поверхностной энергии компонентов.

При формировании волокон и пленок раствор или расплав полимера подвергают значительным механическим воздействиям. Это приводит к существенному изменению структуры системы и в некоторых случаях к фазовым переходам — кристаллическому или аморфному разделению фаз, которое в статических условиях при этих температурах не наблюдается.

В настоящее время установлены основные закономерности влияния механического поля на фазовое равновесие расплавов полимеров [1]. Для систем полимер — растворитель имеющиеся экспериментальные данные малочисленны и противоречивы. Так, для растворов полимеров с аморфным расслаиванием было обнаружено улучшение взаимной растворимости компонентов при течении [2–6], что проявляется в соответствующем смещении температур фазового разделения  $T_{\text{fr}}$  растворов. В работах [7, 8] показано, что взаимная растворимость компонентов в сдвиговом поле меньше, чем в статических условиях. Что касается растворов с кристаллическим разделением фаз, то фазовое равновесие в режиме течения изучено только для одной системы [9].

В этой связи необходимы новые экспериментальные данные о влиянии механического поля на фазовое равновесие растворов полимеров. Задача настоящей работы — изучение фазового равновесия в сдвиговом поле систем с аморфным (ПС — ди-(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), диацетат целлюлозы (ДАЦ) — ацетон — вода) и кристаллическим (ПЭ — *n*-ксилол) разделением фаз, что позволило выявить с учетом уже известных экспериментальных данных некоторые общие закономерности влияния механического поля на фазовое равновесие растворов полимеров.

Исследовали ПЭНП ( $M_n=2,3 \cdot 10^5$ ), очищенный переосаждением из 2%-ного *n*-ксилольного раствора пропанолом при 348 К [10] и высущенный при 360–370 К до постоянного веса; ПС ( $M_w=3,33 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n=1,06$ ); ДАЦ ( $M_n=6,9 \cdot 10^4$ ), переосажденный из ацетонового раствора и высущенный при 350 К. Пропент ацетатных групп, определенный по методике [11], составил 52,1%. Растворители очищали как в работе [12]. Растворы ПЭ в ксилоле готовили при 370–380 К, ДАЦ в смешанном растворителе ацетон — вода (весовое соотношение 1,6/1,0) — при 290 К, ПС в ДЭГФ — при 360 К в течение нескольких суток.

Температуру фазового разделения  $T_{\text{fr}}$  в статических условиях определяли по методике [13]. Для определения  $T_{\text{fr}}$  в гидродинамическом поле использовали модифицированный ротационный пластовискозиметр ПВР-2. Рабочий узел прибора представлял собой два коаксиальных цилиндра, в зазор (~5 мм) между которыми помещали исследуемый раствор. Внутренний цилиндр соединяли с электродвигателем прибора, внешний закрепляли на подъемном столике, соединенном стойкой с основанием, и закрывали крышкой. В дне внешнего цилиндра и крышке находились расположенные друг над другом смотровые окна, через которые в зазор между цилиндрами направляли модулированный с частотой ~120 Гц луч света от Не — Не лазера. Прощедший свет фиксировали германием фотосопротивлением, соединенным с милливольтметром переменного тока В-3-б с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-5}$  В/деление.

ние. Для контроля временной зависимости интенсивности света лазерного пучка на его пути помещали стеклянную пластинку, отбрасывающую часть света на фотосопротивление, соединенное с микроамперметром М-1635. К внешнему цилинду припаивали термостатирующую рубашку, позволяющую проводить измерения в диапазоне 280–430 К. Температуру фотосопротивлений поддерживали постоянной и равной 293 К.

Раствор или расплав полимера помещали в нагретый рабочий узел прибора, задавали требуемую скорость вращения внутреннего цилиндра при неподвижно закреплением внешнем. Скорость охлаждения составляла 5 град/ч. Измеряли температурную зависимость интенсивности прошедшего через раствор (расплав) света. Температуру, начиная с которой наблюдалось резкое уменьшение светопропускания, обусловленное помутнением системы, принимали за  $T_{\text{fr}}$ . Течение во всех случаях было ламинарным, о чем судили по величине числа Рейнольдса.

Фазовое состояние выделяющихся из растворов полимерных образований изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа МИН-8 и рентгеноструктурным методом. Дифрактограммы образцов получали с помощью прибора ДРФ-2,0 в излучении Со  $K_{\alpha}$ .

**Системы с аморфным расслаиванием.** На рис. 1, а приведены пограничные кривые системы ПС — ДЭГФ, определенные в статических и динамических условиях. Данная система обладает верхней критической температурой растворения (ВКТР), т. е. расслаивается при охлаждении. Из рис. 1, а видно, что при течении происходит смещение пограничной кривой и ВКТР в область более высоких температур. Это свидетельствует об ухудшении смешиваемости компонентов в режиме течения, что согласуется с результатами работ [7, 8], в которых было обнаружено повышение  $T_{\text{fr}}$  в сдвиговом поле для растворов ПС в ДЭГФ, декалине и циклогексане.

Ухудшение смешиваемости компонентов связывают [7, 14, 15] с разворачиванием макромолекулярных клубков в механическом поле и ориентацией цепей в направлении потока, что увеличивает степень ассоциации макромолекул. Это предположение подтверждается экспериментально. В работах [16, 17] было обнаружено образование ассоциатов макромолекул в текущих растворах ПС. Однако приведенные результаты противоречат данным работ [5, 6], которые на основании исследований фазового равновесия систем ПС — ДЭГФ, ПС — декалин и т. п. пришли к выводу об улучшении смешиваемости компонентов при течении. Вероятно, это связано с тем, что в работах [5, 6] для изучения фазового равновесия в статических условиях использовали оптический метод, а в динамических — вискозиметрический, хотя известно, что характерное возрастание вязкости при фазовом разделении наблюдается в том случае, когда масса образовавшейся новой фазы больше, чем необходимо для помутнения. Следовательно,  $T_{\text{fr}}$ , определенные вискозиметрически, должны быть несколько меньше  $T_{\text{fr}}$ , определенных по помутнению (для систем с ВКТР).

Наряду с ориентационными процессами при течении могут происходить процессы разрушения механическим полем зародышей новых фаз, образующихся перед макрорасслаиванием. Если разрушение преобладает, то возможно улучшение смешиваемости компонентов при течении. Такое явление было обнаружено для системы ДАЦ — ацетон — вода, расслаивающейся при охлаждении.

На рис. 1, б приведены пограничные кривые растворов ДАЦ, определенные в статических и динамических условиях. Видно, что наложение механического поля приводит к понижению  $T_{\text{fr}}$ , т. е. к улучшению смешиваемости компонентов. По-видимому, данное явление связано с тем, что ДАЦ обладает большой кинетической жесткостью. Поэтому при течении не должно наблюдаться значительного дополнительного разворачивания макромолекул ДАЦ. Следовательно, в указанной системе роль гидродинамического поля сводится в основном к разрушению зародышей новой фазы, что приводит к улучшению смешиваемости компонентов.

**Система с кристаллическим разделением фаз.** На рис. 2 приведены концентрационные зависимости  $T_{\text{fr}}$  растворов ПЭ, определенные в статических и динамических условиях. Пограничная кривая, отвечающая статическим условиям, является типичной для системы с кристаллическим фазовым разделением [18]. Наложение механического поля приводит к повышению  $T_{\text{fr}}$  и изменению формы кривой. Однако тип фазового разделения остается таким же, как в статических условиях, т. е. крис-

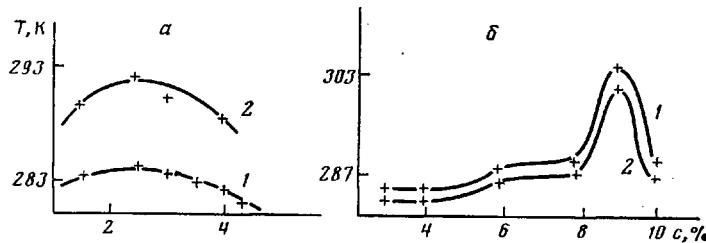


Рис. 1

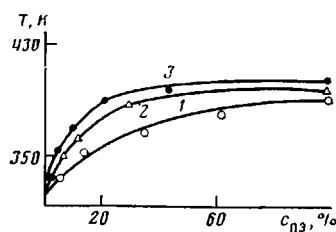


Рис. 2

Рис. 1. Пограничные кривые в статических условиях (1) и режиме течения (2) для систем ПС – ДЭГФ (а) и ДаЦ – ацетон – вода (б). Скорость сдвига  $\dot{\gamma} = 246$  (а) и  $170$   $\text{с}^{-1}$  (б)

Рис. 2. Пограничные кривые системы ПЭ – *n*-кисилол при  $\dot{\gamma} = 0$  (1), 47 (2) и  $246$   $\text{с}^{-1}$  (3)

таллическим. Об этом свидетельствует анизотропия выделяющихся полимерных образований, обнаруженная методами поляризационной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

На рис. 3 представлены  $T_{\text{ф}}$  расплава и растворов ПЭ в зависимости от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Только для разбавленных растворов ( $c \leq 1\%$ ) в исследованном диапазоне скоростей сдвига изменение  $T_{\text{ф}}$  не обнаружено. Для более концентрированных растворов при увеличении скорости сдвига наблюдается повышение  $T_{\text{ф}}$  на  $10$ – $30$  К. Для растворов с  $c=30$  и  $40\%$  обнаружена экстремальная зависимость  $T_{\text{ф}}$  от  $\dot{\gamma}$ , свидетельствующая об экстремальной зависимости скорости кристаллизации ПЭ от скорости деформации раствора. Аналогичную зависимость наблюдали в работе [9] для системы поликапропиамид – капролактам. По-видимому, это общее явление, связанное, как указано в работе [9], с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разворачивания макромолекул и их ориентации при течении (что способствует кристаллизации) и разрушения механическим полем при высоких скоростях сдвига зародышей новой фазы, что препятствует кристаллизации. Следовательно, можно ожидать в разных диапазонах скоростей сдвига различного влияния гидродинамического поля на смешиваемость компонентов. При небольших скоростях сдвига могут преобладать процессы ориентации, способствующие фазовому разделению, а при больших – процессы разрушения зародышей, что препятствует разделению системы на фазы.

На основании приведенных в настоящей работе и полученных ранее [7, 8] результатов можно выделить и другие особенности в поведении систем в гидродинамическом поле. Хорошо известно, что образование и разрушение зародышей новых фаз во многом определяется величиной их поверхностной энергии. Поэтому этот параметр сопоставили с результатом влияния механического поля на величины  $T_{\text{ф}}$ . Для бинарных систем полимер – растворитель в первом приближении можно принять, что величина межфазной поверхностной энергии пропорциональна разности поверхностных энергий полимера и растворителя  $\sigma_{12}$ , согласно правилу Антонова [19]. Рассчитанные значения  $\sigma_{12}$  с использованием данных работ [20, 21] при температурах, близких к  $T_{\text{ф}}$ , приведены в таблице. Видно, что при  $\sigma_{12} \approx 0,01$ – $0,03$  Дж/м<sup>2</sup> смешиваемость компонентов ухудшается при течении, а при  $\sigma_{12} \approx 10^{-4}$  Дж/м<sup>2</sup> – улучшается. Следовательно, при таких малых различиях поверхностной энергии полимера и растворителя можно ожидать повышения нижней критической температуры растворения (НКТР) и понижения ВКТР систем в режиме течения.

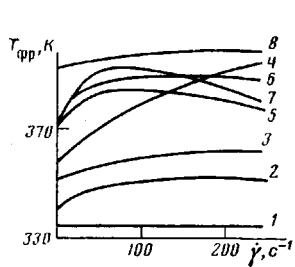


Рис. 3

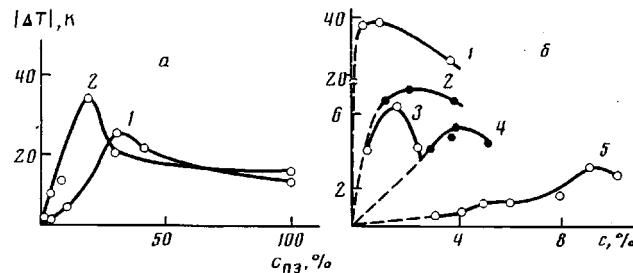


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости  $T_{fp}$  расплава и растворов ПЭ в *n*-ксиоле от скорости сдвига при  $[ПЭ]=1$  (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 40 (5), 60 (6), 30 (7) и 100% (8)

Рис. 4. Концентрационная зависимость  $|\Delta T|$ . а:  $\dot{\gamma}=47$  (1) и 246 с<sup>-1</sup> (2), ПЭ – *n*-ксиол; б: 1 –  $\dot{\gamma}=0,95 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup> [8], ПЭО – вода; 2 –  $\dot{\gamma}=246$  с<sup>-1</sup>, ПС – ДЭГФ; 3 –  $\dot{\gamma}=3 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup> [8], ПММА – бутанол; 4 –  $\dot{\gamma}=2,1 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup> [8], ПС – циклогексан; 5 –  $\dot{\gamma}=170$  с<sup>-1</sup>, ДАЦ – ацетон – вода

Воздействие гидродинамического поля на  $T_{fp}$  в зависимости от концентрации носит экстремальный характер. Это видно из рис. 4, на котором представлены данные для ряда систем в координатах  $\Delta T - c$ , где  $\Delta T$  – разность между  $T_{fp}$  в статических и динамических условиях. Максимальный эффект проявляется в области умеренно-концентрированных растворов. Это справедливо как при аморфном, так и при кристаллическом разделении фаз. По-видимому, в разбавленных растворах полимерные цепи более или менее изолированы и могут изменять при течении свои конформации, не взаимодействуя друг с другом. Поэтому механическое поле не влияет на совместимость компонентов.

#### Величины $\sigma_{12}$ и влияние гидродинамического поля на совместимость компонентов

Система	$\sigma_{12} \cdot 10^3$ при 293 К, Дж/м <sup>2</sup>	Растворимость в сдвиговом поле
ПС – ДЭГФ	12,6	Уменьшается
ПС – декалин	15,3 [7]	»
ПС – циклогексан	20,2	»
ПММА – бутанол	30,5	»
ПЭО – вода	32,0 *	»
ДАЦ – ацетон – вода	0,3	Увеличивается

\*  $T=363$  К.

С увеличением концентрации полимера в системе образуется флюктуационная сетка зацеплений, которая еще не затрудняет протекание ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико, что приводит к увеличению вязкости и возрастанию напряжения сдвига при постоянной  $\dot{\gamma}$ , и гидродинамическое поле существенно влияет на величины  $T_{fp}$ . При последующем росте концентрации дальнейшее увеличение частоты сетки препятствует ориентационным процессам. Это ослабляет влияние механического поля на фазовое равновесие. С увеличением скорости сдвига положение максимума сдвигается в область меньших концентраций полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980. 278 с.
- Silberberg A., Kuhn W. Nature, 1952, v. 170, № 5, p. 450.
- Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б. Коллоид. журн., 1969, т. 31, № 2, с. 245.
- Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б., Крохина Л. С., Буканова Е. Ф. Коллоид. журн., 1971, т. 33, № 4, с. 539.
- Wolf B. A. Schmid J. R. Colloid and Polymer Sci., 1979, v. 257, № 11, p. 1188.
- Kramer H., Schmidt J. R., Wolf B. A. In: Internat. Union Pure and Appl. Chem. 28-th Macromolec. Sympos. Amherst, 1982, p. 778.

7. Ver Strate G., Philippoff W. *Polymer Letters*, 1974, v. 12, № 4, p. 267.
8. Вшивков С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 603.
9. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Коллоид. журн., 1979, т. 41, № 1, с. 141.
10. Кантов Б. В. Фракционирование полимеров. М.: Химия, 1966. 385 с.
11. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, т. 1. 592 с.
12. Вайсбергер А., Проккауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.
13. Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 25.
14. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К. В кн.: Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975. 297 с.
15. Frenkel S. *Pure Appl. Chem.*, 1974, v. 38, № 1/2, p. 117.
16. Tjakraatmadja H., Hoseman R., Springer J. *Colloid and Polymer Sci.*, 1980, v. 258, № 10, p. 1145.
17. Pope D. P., Keller A. *Colloid and Polymer Sci.*, 1977, v. 255, № 7, p. 633.
18. Richards R. B. *Trans. Faraday Soc.*, 1946, v. 42, № 1, p. 10.
19. Воюцкий С. С. Коллоидная химия, М.: Химия, 1976, с. 116.
20. Ягнатинская С. М., Каплунова Л. Я., Воюцкий С. С. Журн. физ. химии, 1970, т. 44, № 6, с. 1445.
21. Справочник химика/Под ред. Никольского Б. П. Л.: Химия, 1971, т. 1. 1072 с.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
5.V.1985

## PHASE EQUILIBRIUM OF POLYMER SOLUTIONS IN STATIC CONDITIONS AND IN THE FLOW REGIME

Vshivkov S. A., Safronov A. P.

### S u m m a r y

Phase equilibrium of systems having the upper and lower consolute temperatures and crystalline phase separation has been studied in static and dynamic conditions. The role of hydrodynamic field for various shear rates, concentrations and surface energies of components is discussed.