

Как известно, структура воды изменяется как под действием неорганических солей [9], так и под действием макромолекул [10, 11]. В связи с этим можно предположить, что условия фазового расслоения в водной полимерной системе в присутствии добавки неорганической соли определяются суммарным эффектом воздействия соли и фазообразующих полимеров на структуру воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 659.
2. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1983. 300 с.
3. Альбертссон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. М.: Мир, 1974, с. 304.
4. Лук В. В кн.: Вода в полимерах/Под ред. Роуланд С. М.: Мир, 1984, с. 50.
5. Melander W., Horvath C. Arch. Biochem. Biophys., 1977, v. 183, № 1, p. 200.
6. Saito S. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 7, p. 1789.
7. Voelkel J. Polish J. Chem., 1981, v. 55, № 4, p. 445.
8. Bianchi E., Conio G., Ciferrri A. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 13, p. 4563.
9. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984, с. 139.
10. Ueberreiter K. Colloid Polymer Sci., 1982, v. 260, № 1, p. 37.
11. Masimov A. A., Zaslavsky B. Yu., Gasanov A. A., Rogozhin S. V. J. Chromatogr., 1984, v. 284, № 2, p. 337.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

Поступила в редакцию  
4.II.1986

УДК 541.64(64+24):536.7:547.313.1

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ПОЛИЭТИЛЕН — СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Друзь Н. И., Чалых А. Е., Алиев А. Д.

Принципиальное значение для развития представлений о структуре и свойствах, стабильности в различных условиях, специфике фазовой организации имеет накопление экспериментальных данных о фазовых диаграммах.

Цель настоящей работы — изучение фазового равновесия в системах ПЭ — статистические сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), компоненты которых отличаются по ММ и составу сополимерной цепи. Исследование фазовых равновесий представляет значительный практический интерес, поскольку двухслойные полимерные системы используются в качестве адгезионноактивных соединений [1].

Характеристики объектов исследования приведены в табл. 1. Использовали методы электронно-зондового микроанализа и оптической интерферометрии, позволяющие получать информацию о коэффициентах диффузии и фазовых равновесиях по диффузационной зоне контактирования. При использовании метода оптического клина измерения проводили с системами, один из компонентов которых имел ММ не более  $5 \cdot 10^3$ . Все измерения проводили непосредственно в расплавах в режимах ступенчатого повышения температуры. Характер концентрационных профилей не отличался от типичных двухфазных систем с ВКТС. Обработка интерферограмм и построение диаграмм фазового состояния не отличалась от описанных [2].

Для исследования систем с высокой ММ компонентов использовали метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РМА). С целью идентификации распределения компонентов поверхность среза дублированных образцов контрастировали молекулярным бромом с последующим их вакуумированием. Предвари-

тельно было показано, что контрастирование полиолефинов и СЭВА происходит за счет реакции бромирования алифатических фрагментов макромолекул и при постоянных условиях контрастирования количественно характеризует каждый из компонентов [3]. В отличие от интерференционного метода, в котором информацию о растворах компонентов получали непосредственно при заданной температуре эксперимента, при использовании метода РМА дублированные образцы после изотермического отжига резко охлаждались и все последующие операции проводили при нормальных условиях.

Было проведено специальное исследование, в котором один и тот же концентрационный профиль был получен как в результате эксперимента при повышенной температуре, так и при последующем его анализе при нормальных условиях. Совпадение результатов вполне удовлетворительное и связано с тем, что в РМА размеры зоны генерации рентгеновского излучения превышают размеры возможных фазовых выделений. Обработка концентрационных профилей и построение диаграмм фазового состояния для этой группы систем не отличалась от [4].

**Таблица I**  
**Характеристики объектов исследования**

Полимер	ВА, вес. %	$M \cdot 10^3$	$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$	$T_{\text{пл}}, \text{ К}$
ПЭ	—	100	0,918	381
Олигомеры				
ПЭ-2	—	2	—	340
ПЭ-4	—	4	—	377
ПЭ-5	—	5	—	374
Тетракозан $C_{24}H_{50}$	—	0,338	0,779 ( $T_{\text{пл}}$ )	323,7
Сополимеры				
СЭВА-7	6,6	70	0,923	377
СЭВА-12	11,6	56	0,923	365
СЭВА-20	20,5	17,5	0,942	355
СЭВА-29	28,9	15,5	0,951	343
СЭВА-45	45,0	28	0,977	310

На рис. 1 представлены участки бинодальных кривых в интервале температур 393–473 К. Можно видеть, что для всех систем диаграммы фазового состояния асимметричны и смещены в область малых концентраций компонента с большей ММ. Прямые, проведенные через середины под, наклонены к оси ординат тем больше, чем больше разница ММ смешиваемых компонентов. По мере увеличения температуры растворимость компонентов возрастает, что характерно для систем с ВКТС. Как следует из рис. 1, с увеличением ММ полиэтилена, как и с увеличением содержания ВА в макромолекуле сополимеров, растворимость компонентов уменьшается, ВКТС возрастает, и область двухфазного состояния растворов увеличивается.

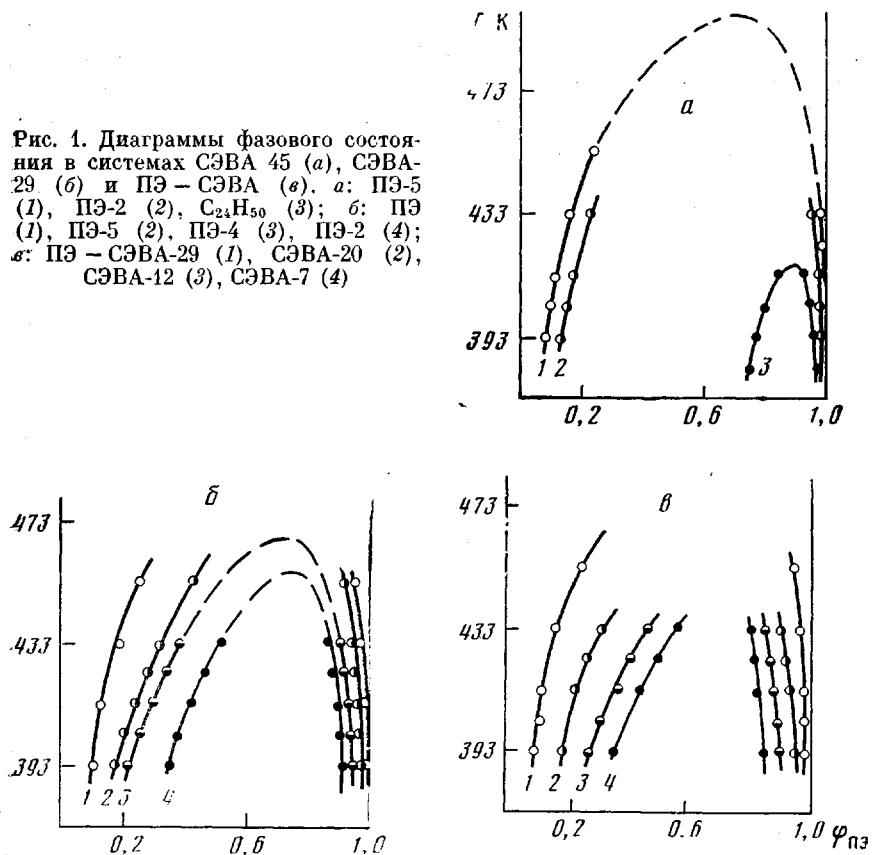
Для всех исследованных систем наблюдается единый характер зависимости составов сосуществующих фаз от ММ полиэтилена, которые можно представить уравнением

$$\varphi_1' = \varphi_{1,\infty}' + k'M^{-1}, \quad \varphi_1'' = \varphi_{1,\infty}'' + k''M^{-1} \quad (1)$$

Экстраполяция этих прямых до пересечения с осью ординат и между собой позволяет определять критические значения ММ и составов при температуре эксперимента, а также предельные растворимости компонентов друг в друге при  $M \rightarrow \infty$  (табл. 2).

На рис. 2 приведены данные по изменению растворимости в зависимости от состава сополимеров в изотермических условиях. Экспериментальные точки в системах ПЭ – СЭВА, характеризующие составы сосуществующих фаз, образуют кривые, имеющие форму, близкую к параболе. При таком построении диаграмм фазового состояния зона расслаивания заключена внутри параболы. При уменьшении содержания ВА в сополимере

Рис. 1. Диаграммы фазового состояния в системах СЭВА-45 (а), СЭВА-29 (б) и ПЭ - СЭВА (в). а: ПЭ-5 (1), ПЭ-2 (2),  $C_{24}H_{50}$  (3); б: ПЭ (1), ПЭ-5 (2), ПЭ-4 (3), ПЭ-2 (4); в: ПЭ - СЭВА-29 (1), СЭВА-20 (2), СЭВА-12 (3), СЭВА-7 (4)



составы сосуществующих фаз сближаются, и при  $\phi_{VA, kp}$  системы полностью совместимы. При 433 К  $\phi_{VA, kp}$  для систем ПЭ - СЭВА составляет 3,5 вес. % ВА. Эта величина близка к оценкам Скотта [5] по растворимости в сополимерных системах, согласно которым совместимость между сополимерами разных составов будет наблюдаться в том случае, когда разница в содержании сополимерных компонентов не превышает 5 вес. %. Заметим, что с понижением температуры  $\phi_{VA, kp}$  уменьшается. Интересно отметить, что растворимость СЭВА-29 в ПЭ при 433 К составляет 18 вес. %, а СЭВА-45 6,2 вес. %. Можно полагать, что при переходе к ПВА  $\phi_{1, \infty} \rightarrow 0$ .

По составам сосуществующих фаз и уравнению

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

где  $x_1$  и  $x_2$  — степени полимеризации компонентов, а  $\varphi_1''$ ,  $\varphi_1'$  — концентрации равновесных растворов сосуществующих фаз в объемных долях растворителя, рассчитаны параметры взаимодействия в исследованных системах.

Таблица 2

Параметры уравнения (1)

T, K	$\varphi_{1, \infty}'$	$k'$	$\varphi_{1, \infty}''$	$k''$	$\varphi_{1, \infty}'$	$k'$	$\varphi_{1, \infty}''$	$k''$
	СЭВА-29				СЭВА-45			
393	0,07	0,57	0,006	-0,166	0,013	0,26	0,006	-0,033
433	0,18	0,52	0,036	-0,225	0,062	0,44	0,008	-0,083

Таблица 3

## Характеристики фазового равновесия в системах полимер – олигомер

Система	ВКТС	$\chi_{1,2}^* \cdot 10^2$	$\chi_S \cdot 10^2$	$\chi_H \cdot 10^2$
СЭВА-29 – ПЭ-2	453	5,67	-3,25	8,92
СЭВА-29 – ПЭ-4	461	3,87	-3,75	7,62
СЭВА-29 – ПЭ-5	470	3,51	-3,25	6,76

\* Значения  $\chi_{1,2}$  даны при 393 К.

макс. Найденные таким образом  $\chi_{1,2}$  характеризуют взаимодействие сегментов. Для всех изученных систем наблюдается линейная зависимость  $\chi_{1,2}$  от температуры, по которой были рассчитаны энталпийный  $\chi_H$  и энтропийный  $\chi_S$  вклады в параметры взаимодействия (табл. 3). Значения  $\chi_S$  имеют небольшие отрицательные значения, что свидетельствует об отсутствии ориентационных эффектов при смешении компонентов.

Экстраполяция полученных значений  $\chi_{1,2}$  в область высоких температур к величине  $\chi_{kp}$ , рассчитанной по формуле  $\chi_{kp} = 0,5[(1/x_1)^{1/2} + (1/x_2)^{1/2}]$ , позволила найти ВКТС, удовлетворительно совпадающую с экспериментально найденными значениями.

На основании данных температурной зависимости  $\chi_{1,2}$  и уравнению для свободной энергии смешения компонентов была рассчитана диаграмма фазового состояния системы СЭВА-29 – ПЭ в широком диапазоне температур от 293 К до ВКТС. При температуре плавления принимали, что совместимость компонентов уменьшается пропорционально степени кристалличности полимера. В соответствии с этой диаграммой можно было ожидать, что после

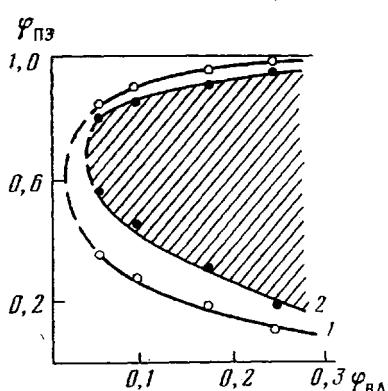


Рис. 2. Зависимость составов существующих фаз от состава сopolимеров в системах ПЭ – СЭВА при 393 (1) и 433 К (2)

охлаждения расплава до нормальных условий образующаяся при этом система должна представлять собой дисперсию частиц соополимера этилена с винилацетатом в ПЭ. Соотношение между компонентами должно быть определено в соответствии с правилом рычага. Однако электронно-микроскопические исследования показывают, что при быстром охлаждении расплава доля выделяющейся дисперсной фазы меньше  $\omega$ , рассчитанной по диаграмме фазового состояния. Отжиг такой системы при повышенной температуре приводит к «облагораживанию» морфологии. Частицы дисперсной фазы приобретают сферическую форму. При этом количество выделившейся фазы приближается к составам существующих фаз, найденным из диаграммы фазового состояния при температуре отжига. Таким образом, формирующаяся при переходе от расплава структура смеси является метастабильной.

## ЛИТЕРАТУРА

- Белый В. А., Довгяло В. А., Юркевич О. Р. Полимерные покрытия. Минск: Наука и техника, 1976. 416 с.
- Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2603.
- Алиев А. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1984. 167 с.
- Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.
- Scott R. L. J. Polymer Sci., 1952, v. 9, № 5, p. 423.  
Институт химии древесины  
АН ЛатвССР  
Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4.II.1986