

УДК 541.64:536.7:539.3

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМ СШИТЫЙ
ПОЛИСТИРОЛ — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖИДКОСТИ
В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Вшивков С. А., Лубягин М. Н.

Изучено влияние деформации одноосного растяжения и сжатия на фазовое равновесие систем сшитый полимер — низкомолекулярные жидкости. Результаты сопоставлены с условиями фазового равновесия этих систем в отсутствие механического воздействия.

Направленное механическое воздействие является основным, а в технологической практике единственным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Так, при производстве волокон особое значение для их ориентационного упрочнения имеет одноосное растяжение.

При деформировании в полимерных системах могут происходить фазовые переходы в области температур, при которых в отсутствие механического воздействия они не реализуются. Хорошо известна ориентационная кристаллизация полимеров. Менее изучено влияние механического поля на жидкостное фазовое разделение полимерных систем. В немногочисленных работах [1—5], посвященных этому вопросу, исследовано фазовое равновесие растворов полимеров только в сдвиговом поле и показано, что при деформациях сдвига растворимость компонентов может как улучшаться, так и ухудшаться. Работы по изучению влияния одноосного растяжения (сжатия) на жидкостное разделение фаз полимерных систем практически отсутствуют [6].

Хорошими модельными системами для проведения таких исследований являются студни полимеров, способные к значительным одноосным деформациям в отсутствие течения. В этой связи цель настоящей работы — изучение фазового равновесия систем сшитый ПС — низкомолекулярные жидкости в условиях одноосного растяжения и сжатия.

Исследовали ПС линейного ($\bar{M}_w = 1,03 \cdot 10^5$ и $3,3 \cdot 10^6$) и пространственного строения. В качестве инициаторов полимеризации использовали перекиси бензоила и трет-бутила. Стирол очищали от ингибиторов по методике [7] и перегоняли при 320 К и давлении ~ 260 Па. В качестве сивающего агента применяли дивинилбензол (ДВБ) производства НПО «Карболит», который очищали по используемой на НПО «Биохимреактив» промышленной методике с помощью медноаммиачного комплекса. Содержание мета- и пара-изомеров в ДВБ составляло 2 : 1. Для получения прозрачных образцов сшитого ПС полимеризацию стирола в массе проводили при разных температурах в зависимости от содержания сивающего агента: при увеличении концентрации ДВБ от 0,1 до 3,0% температуру полимеризации понижали от 363 до 323 К.

Для определения параметра сетчатой структуры сшитого ПС M_c , т. е. средней массы отрезка цепи между узлами сетки, использовали способ Флори — Ренера [8]. Для этого весовым методом определяли равновесную степень набухания образцов ПС в циклогексане (ЦГ) при 307 К — θ -температуре данной системы [9]. Величины M_c рассчитывали по уравнению

$$1/(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi_1 \Phi_2^2 + \frac{d_2 V_1}{M_c} \left(\Phi_2^{1/3} - \frac{2\Phi_2}{f} \right) = 0,$$

где Φ_2 — объемная доля полимера в набухшем образце; d_2 — плотность полимера; V_1 — парциальный мольный объем растворителя; f — функциональность сетки; χ_1 — параметр взаимодействия, который при θ -температуре равен 0,5.

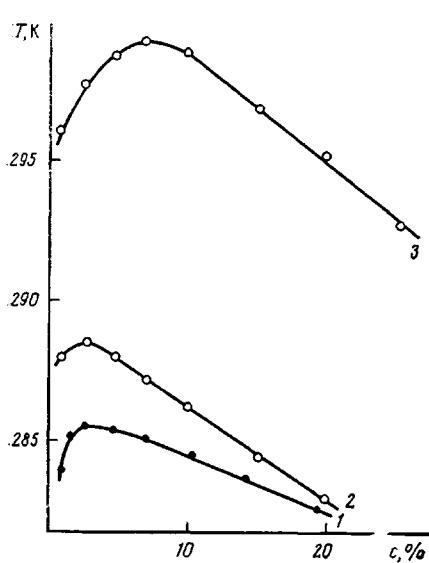


Рис. 1

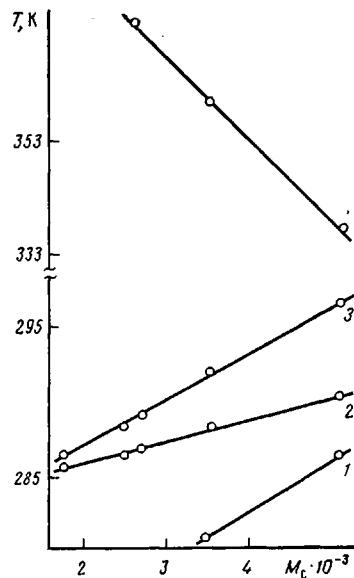


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы состояния систем ПС ($\bar{M}_w=3,3 \cdot 10^8$) – ДОФ (1), ПС ($\bar{M}_w=1,03 \cdot 10^5$) – декалин (2) и ПС ($\bar{M}_w=1,03 \cdot 10^5$) – ЦГ (3)

Рис. 2. Зависимость T_{ϕ} – M_c для систем спицкий ПС – трет-бутилацетат (1, 1'), спицкий ПС – декалин (2) и спицкий ПС – ЦГ (3)

В качестве растворителей кроме ЦГ использовали декалин (12% транс-изомера), трет-бутилацетат (ТБА) и ди(2-этилгексилфталат) (ДОФ), которые очищали по принятым методикам [10].

Для приготовления студней образцы спицкого ПС цилиндрической формы диаметром 3–4 и длиной ~30 мм выдерживали в среде растворителя до достижения равновесной степени набухания при 323–333 К в течение нескольких суток. Было обнаружено, что ПС с содержанием ДВБ >7% практически не набухают, образцы с содержанием ДВБ от 1 до 7% частично набухают, но не обладают эластическими свойствами и только образцы с содержанием ДВБ 0,1–0,9% проявляются эластические свойства.

Температуры фазового разделения T_{ϕ} растворов определяли по методике [11]. Для исследования фазового равновесия в отсутствие механического воздействия студни ПС помещали в ампулы с растворителем, ампулы запаивали и затем нагревали или охлаждали. За T_{ϕ} принимали температуры помутнения студней.

При исследовании фазового равновесия систем в механическом поле использовали две методики. По методике I студни ПС закрепляли в зажимах и в среде растворителя переохлаждали ниже температуры помутнения на величину ΔT_1 . Затем при фиксированной температуре мутные образцы термостатировали в течение 15–20 мин и подвергали деформациям растяжения или сжатия, наблюдая за изменением их оптических свойств. По методике II прозрачные студни ПС подвергали в среде растворителя деформации одноосного растяжения, которую фиксировали, и охлаждали до температур помутнения, которые принимали за T_{ϕ} .

На рис. 1 приведены результаты исследования фазового равновесия растворов образцов линейного ПС в декалине, ЦГ и ДОФ. Видно, что исследованные системы обладают высшей критической температурой растворения (ВКТР), т. е. расслаиваются при охлаждении. Определенные значения ВКТР согласуются с литературными данными [11, 12]. Система ПС – ТБА обладает как ВКТР, так и нижней критической температурой растворения. θ -температуры данной системы составляют 288,7 и 382,7 К соответственно [13].

На рис. 2 представлены результаты исследования студней ПС, невозмущенных механическим полем, в различных растворителях. Видно, что в области низких температур (прямые 1–3) с ростом M_c величины T_{ϕ} увеличиваются, а в области высоких температур (прямая 1') – уменьшаются. Эти результаты согласуются с диаграммами состояния студнеобразующих систем [14], приведенными на рис. 3. При увеличении M_c образ-

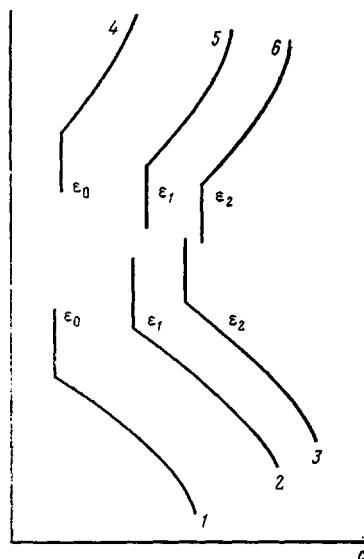


Рис. 3

Рис. 4. Зависимость ΔT_1 (а) и ΔT_2 (б) от ε для систем спицкий ПС – декалин (1–5) и спицкий ПС – ЦГ (1'–5'). $M_c \cdot 10^{-3} = 1,8$ (1, 1'); 2,5 (2, 2'); 2,7 (3, 3'); 3,4 (4, 4') и 5,1 (5, 5')

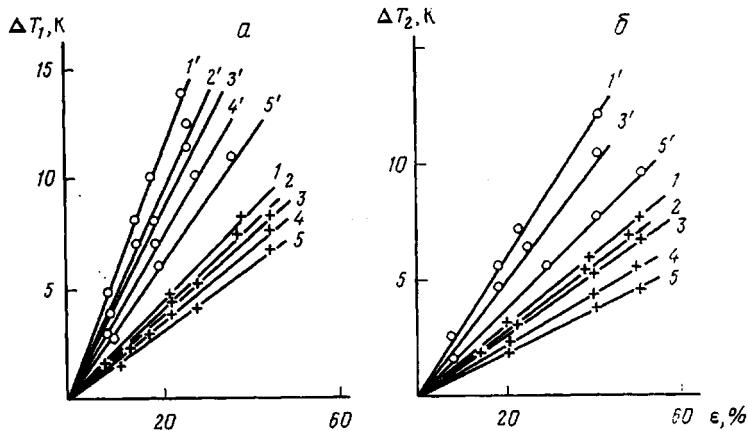


Рис. 4

цы спицкого ПС набухают в растворителях в большей степени, что приводит к уменьшению содержания ПС в студнях. Поэтому для систем, расслаивающихся при охлаждении, увеличение M_c сопровождается возрастанием $T_{\text{фр}}$, а для систем, расслаивающихся при нагревании – понижением.

При деформировании мутных студней ПС во всех исследованных растворителях было обнаружено следующее явление: при одноосном растяжении мутные образцы становились прозрачными и оставались такими >20 мин, пока не было снято напряжение. После прекращения деформирования образцы снова мутнели. Аналогичный эффект наблюдали и при деформации сжатия. Обнаруженное явление полностью обратимо и многократно повторялось при деформациях растяжения или сжатия. Исследование фазового равновесия студней по методике II показало, что деформированные образцы мутнели при более низких температурах, чем недеформированные (для систем, подвергающихся фазовому разделению при охлаждении).

Более детально влияние механического поля на фазовое равновесие полимерных студней было изучено для систем ПС – декалин и ПС – ЦГ. Результаты приведены на рис. 4. Видно, что во всех случаях наблюдается линейная зависимость между относительной деформацией ε и величинами ΔT_1 и ΔT_2 , где ΔT_1 – разность между температурой помутнения недефор-

мированного образца и температурой, при которой образец растягивали до просветления, ΔT_2 – разность между температурами помутнения недеформированного и деформированного образца. При этом ΔT_1 увеличивается с ростом ε в $\sim 1,5$ раза быстрее, чем ΔT_2 .

Явление просветления мутных студней ПС при одноосном растяжении можно объяснить следующим образом. Растворы линейного ПС в ЦГ и декалине при охлаждении расслаиваются на две существующие фазы. В набухшем образце спитого ПС макрорасслаивание невозможно и при охлаждении реализуется только микрорасслаивание, приводящее к помутнению системы. Типичная диаграмма такой системы приведена на рис. 3. В области ниже кривой наблюдается микрорасслаивание недеформированных студней. При растяжении студня происходит выжимание растворителя (вынужденный синерезис [14]), как это имеет место при получении волокон (переход струя – волокно [15]). Это приводит к увеличению концентрации полимера в студне, который в результате оказывается в области концентраций, устойчивой к фазовому разделению, и помутнение исчезает. При снятии напряжения образец снова набухает, этому способствуют упругость студня, возвращающая его к исходным размерам и форме. В итоге содержание полимера в студне уменьшается, и образец снова оказывается в области концентраций, где происходит микрорасслаивание системы, приводящее к ее помутнению.

С повышением плотности сетки (уменьшение M_c) возрастает межцепное взаимодействие в студнях, поэтому механическое поле оказывает более сильное влияние на свойства студней ПС, т. е. явление вынужденного синерезиса при одноосном растяжении данных образцов проявляется в большей степени (при меньших ε).

Одноосное растяжение гомогенных студней, по-видимому, тоже приводит к изменению степени набухания, что проявляется в изменении их $T_{\Phi p}$. При этом, как и для неравновесных двухфазных студней, чем больше плотность сетки, тем сильнее изменяются при деформировании величины $T_{\Phi p}$, т. е. ΔT_2 больше.

Поскольку одноосная деформация студней влияет на взаимодействие между полимером и растворителем, положение пограничных кривых таких систем при наложении механического поля должно изменяться. Сплющенный полимер, подвергнутый предварительно одноосной зафиксированной деформации, будет хуже набухать в растворителе. Поэтому для достижения равновесной степени набухания, отвечающей недеформированному полимеру, требуется либо повысить температуру (для систем, расслаивающихся при охлаждении), либо понизить ее (для систем, расслаивающихся при нагревании) (рис. 3). При очень больших деформациях сплющенный полимер практически не будет набухать даже в хороших растворителях.

Изменение свободной энергии гомогенного студня, обусловленное его растяжением, можно оценить по уравнению

$$\Delta G = \sigma S(l - l_0),$$

где S – площадь поперечного сечения образца, σ – приложенное напряжение, равное $\sigma = \frac{dRT}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2})$ [14] (d – плотность студня, $\lambda = l/l_0$).

Следовательно, изменение свободной энергии студня при его деформировании, отнесенное к единице массы студня m , равно

$$\frac{\Delta G}{m} = \frac{\Delta G}{dSl} = \frac{RT}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2})(1 - \lambda^{-1}) \quad (1)$$

Фазовое разделение деформированного студня будет происходить при температуре, отличающейся от $T_{\Phi p}$ недеформированного на величину ΔT_2 , которую можно связать с изменением свободной энергии системы соотношением

$$\frac{\Delta G}{m} = \left(\frac{\partial \Delta G / m}{\partial T} \right)_p \Delta T_2 \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) получаем

$$\Delta T_2 = \frac{RT(\lambda - \lambda^{-2})(1 - \lambda^{-1})}{M_c(\partial\Delta G/m/\partial T)_p}$$

Для студня ПС в ЦГ с $M_c=1,54 \cdot 10^3$ ($\lambda=1,4$, $T=300$ К) использовали величину $(\partial\Delta G/m/\partial T)_p=4,2$ Дж/г, рассчитанную по результатам работы [16] для раствора ПС в ЦГ с объемной долей полимера $\varphi_2 \approx 0,6$. Рассчитанная величина ΔT_2 составила ~ 10 К, что удовлетворительно согласуется с наблюдаемым значением $\Delta T_2=11,5$ К. Следовательно, зная изменение температуры помутнения деформированного студня, можно количественно оценить изменение свободной энергии студня, вызванное деформацией. Здесь наглядно проявляется принцип температурно-концентрационной эквивалентности, свидетельствующий о том, что для одного и того же изменения свободной энергии системы вблизи пограничной кривой можно изменить либо температуру, либо концентрацию системы.

Авторы благодарят М. Яшина за участие в выполнении экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silberberg A., Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. № 3. P. 450.
2. Ver Strate G., Philippoff W. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1974. V. 12. № 3. P. 267.
3. Вшивков С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
4. Wolf B. A., Schmidt J. R. // Colloid Polymer Sci. 1979. V. 257. № 11. P. 1188.
5. Кулезинев В. Н., Каюрын Л. Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.
6. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.
7. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., 1959. С. 83.
8. Flory P., Renher I. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 4. P. 521.
9. Saeki S., Kuwahara N., Konno S., Kaneko M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. P. 589.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 519 с.
11. Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
12. Tager A. A., Andreeva V. M., Vshivkov S. A., Tjukova I. S. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1977. V. 61. P. 283.
13. Wolf B. A., Adam H.-J. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4121.
14. Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
15. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. М. Концентрированные растворы полимеров. Под ред. Роговина З. А. М., 1970. 448 с.
16. Адамова Л. В. Дис... канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1973. 148 с.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
19.XII.1986

PHASE EQUILIBRIUM OF CROSSLINKED POLYSTYRENE — LOW-MOLECULAR LIQUIDS SYSTEMS IN MECHANICAL FIELD

Vshivkov S. A., Lubyagin M. N.

Summary

Influence of uniaxial stretching and compression strain on phase equilibrium of crosslinked polymer — low-molecular liquids systems has been studied. The results are compared with conditions of phase equilibrium of these systems without mechanical action.