

УДК 541.64:536.7:547.458.82

С. А. Вшивков, Л. А. Пастухова, Р. В. Титов

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭФИРОВ И СИСТЕМЫ ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — АЦЕТОН — ВОДА

В сдвиговом поле и статических условиях изучено фазовое равновесие систем полиэтиленгликоль — полипропиленгликоль и диацетат целлюлозы — ацетон — вода. Добавление воды к ацетону при высоких температурах повышает, а при низких — понижает его растворяющую способность по отношению к диацетату целлюлозы. Механическое поле приводит к ухудшению совместимости полиэфиров и улучшению растворимости ацетата целлюлозы в водно-ацетоновых смесях.

При эксплуатации и переработке полимерные смеси и растворы подвергаются разнообразным механическим воздействиям, которые могут способствовать изменению взаимной растворимости компонентов, что наиболее явно проявляется вблизи фазового разделения [1—7]. Это может привести к нежелательным изменениям физико-механических свойств полимерных систем. Для прогнозирования таких изменений необходимы сведения о влиянии механического поля на положение пограничных кристаллических, характеризующих кристаллическое и аморфное разделение фаз. В настоящей работе в сдвиговом поле и в статистических условиях изучено фазовое равновесие промышленной волокнообразующей системы диацетат целлюлозы (ДАЦ) — ацетон — вода, а также смесей полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полиоксипропиленгликоля (ППГ), моделирующих поведение полимерных компонентов в механическом поле.

Исследовали ДАЦ ($\bar{M}_n=7,8 \cdot 10^5$), ПЭГ ($\bar{M}_n=800$) и ППГ ($\bar{M}_n=3100$) [8]. ДАЦ переосаждали из ацетонового раствора и сушили при 350 К. Процент ацетатных групп, определенный по методике [9], составил 52,1%. Дистиллированную воду и ацетон очищали перегонкой. Растворы ДАЦ в водно-ацетоновых смесях и ПЭГ в ППГ готовили при 320—340 и 360 К соответственно в течение нескольких суток.

Температуры фазового разделения $T_{\text{ф}}$ в статических и динамических условиях определяли по методикам [6, 8]. Скорость изменения температуры растворов составляла 10 град/ч. Фазовое состояние выделяющихся из растворов полимерных образований изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа МИН-8.

Система ПЭГ — ППГ. На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы в статических условиях. Видно, что для смесей полиэфиров характерно сочетание аморфного и кристаллического разделения фаз, что согласуется с результатами работы [10]. В диапазоне концентраций ПЭГ 15% < c < 90% реализуется жидкостное расслаивание при охлаждении, т. е. система обладает верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной 355 К. Ниже температуры плавления ПЭГ ($T_{\text{пп}}=310$ К [11]) наблюдается кристаллическое разделение фаз при концентрациях ПЭГ < 15% и > 90%.

Расслаивание системы ПЭГ — ППГ может быть обусловлено следующими причинами. Установлено [12], что для взаимной растворимости полимеров необходимо соблюдение следующих условий: полимеры должны образовывать совместные структуры; полимеры должны энергетически сильнее взаимодействовать друг с другом, чем с себе подобными макромолекулами. Образование совместных структур ПЭГ — ППГ маловероят-

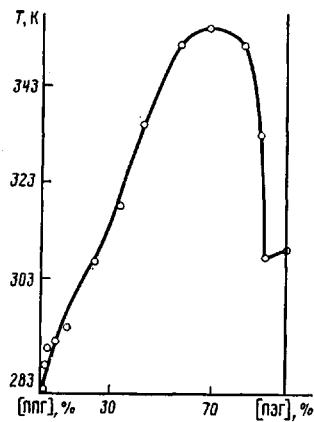


Рис. 1

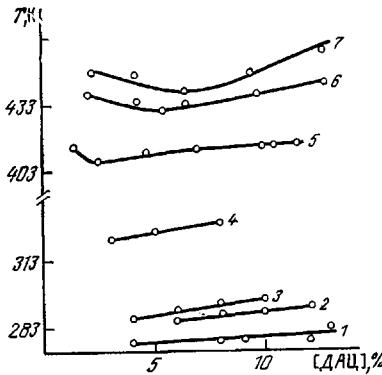


Рис. 3

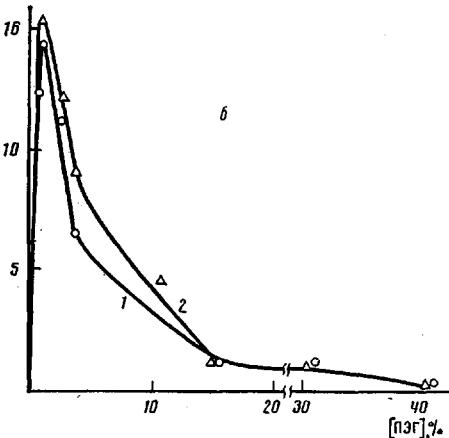
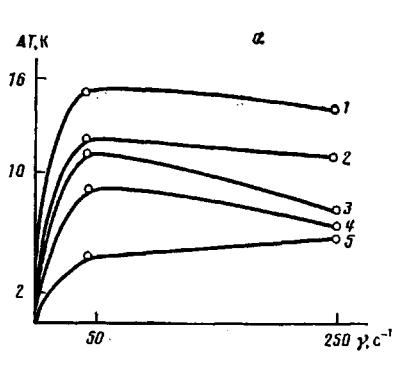


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПЭГ – ППГ

Рис. 2. Зависимость ΔT растворов ПЭГ в ППГ от скорости сдвига (а) и концентрации (б). а: значение $c=1,10$ (1); 2,60 (2); 3,51 (3); 5,42 (4) и 10,8% (5). б: значение $\dot{\gamma}=248$ (1) и 47 с^{-1} (2)

Рис. 3. Концентрационные зависимости $T_{\text{ф}}^{\text{р}}$ растворов ДАЦ в смешанных растворителях ацетон:вода = 65 : 35 (1), 62 : 38 (2), 60 : 40 (3), 58 : 42 (4), 100 : 0 (5), 90 : 10 (6) и 85 : 15 вес.% (7)

но из-за наличия в цепи ППГ боковых групп CH_3 . Известно также, что ПЭГ очень склонен к самоассоциации [13], т. е. его макромолекулы хорошо взаимодействуют друг с другом, что приводит к кристаллизации при понижении температуры. Поэтому при низких температурах ПЭГ не растворяется в ППГ.

Исследование фазового равновесия этой системы в динамических условиях показали, что сдвиговое поле существенно повышает температуры кристаллического разделения фаз ($\Delta T \sim 10-16$ К) и практически не влияет на жидкостное расслаивание. На рис. 2 приведены зависимости ΔT от концентрации раствора и от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Видно, что зависимость $\Delta T - \dot{\gamma}$ экстремальна. Это свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации от $\dot{\gamma}$. Аналогичную зависимость наблюдали для систем поликаапропилен – капролактам [4] и ПЭ – *n*-ксилол [6]. Это явление связывают [4, 6] с протеканием в системе двух противоположных процессов: ориентации макромолекул при течении, что способствует кристаллизации; разрушением механическим полем зародышей новой фазы, что препятствует кристаллизации. Для исследуемой системы при $\dot{\gamma} \sim 200-250 \text{ с}^{-1}$ уже проявляется влияние процесса разрушения зародышей новой

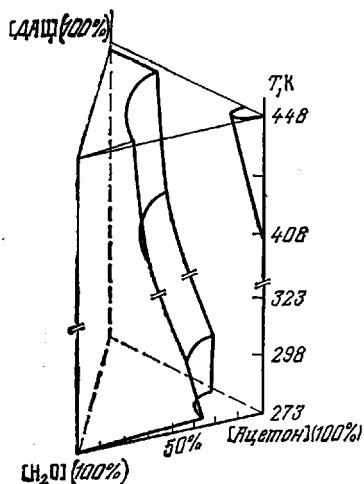


Рис. 4

Рис. 4. Объемная диаграмма состояния системы ДАЦ – ацетон – вода

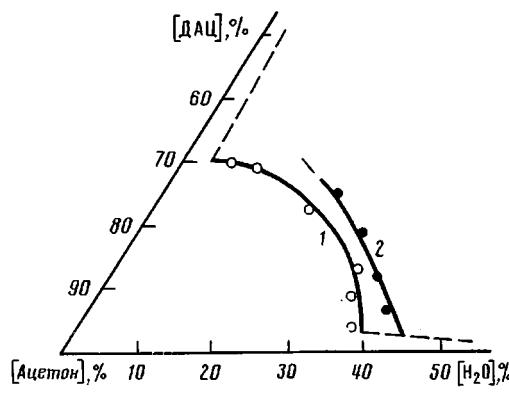


Рис. 5

Рис. 5. Пограничные кривые системы ДАЦ – ацетон – вода при 298 К в статических (1) и динамических (2) условиях. $\dot{\gamma}=105 \text{ с}^{-1}$

фазы (ΔT уменьшается), однако в целом в изучаемом диапазоне скоростей сдвига превалируют процессы ориентации, и поэтому $\Delta T > 0$.

Из рис. 2, б следует, что зависимость $\Delta T - c$ имеет экстремальный характер. Аналогичное явление наблюдали в работе [6], где это явление было связано с образованием в растворах флюктуационной сетки зацеплений. Однако в отличие от результатов работы [6] для системы ПЭГ – ППГ максимум смещен в область очень малых концентраций ПЭГ (~1%). Представляется, что такое поведение системы связано с тем, что в качестве растворителя использована не низкомолекулярная жидкость, как в работе [6], а олигомер.

Отсутствие заметного влияния гидродинамического поля на жидкостное расслаивание растворов ПЭГ обусловлено, по-видимому, его малой ММ, что согласуется с представлениями авторов работы [14].

Система ДАЦ – ацетон – вода. На рис. 3 приведены результаты исследования фазового равновесия растворов ДАЦ в смешанных растворителях. Видно, что эта система расслаивается и при охлаждении, и при нагревании, что согласуется с данными работ [15, 16]. Нижняя критическая температура растворения (НКТР) системы ДАЦ – ацетон составляет 407 К. Из рис. 3 следует также, что добавление воды в области низких температур ухудшает, а в области высоких – улучшает растворяющую способность ацетона по отношению к ДАЦ, что проявляется в соответствующем смещении пограничных кривых. Описанный эффект не является следствием деструкции ДАЦ, для оценки которой определяли вискозиметрическим методом ММ полимера до и после термообработки. Было обнаружено, что при нагревании до 443 К ДАЦ частично деструктирует и уменьшение ММ составляет <10%. Однако степень деструкции ДАЦ одна и та же как в водно-ацетоновых, так и в чисто ацетоновых растворах. Следовательно, повышение растворяющей способности ацетона при добавлении воды в области высоких температур не связано с деструкцией полимера, а может быть вызвано изменением структуры воды. Известно [17], что вода – очень структурированная жидкость, каждая молекула которой может участвовать в образовании четырех водородных связей. Введение такой структурированной жидкости в ацетон ухудшает его растворяющую способность. В области высоких температур исходная структура воды, по-видимому, разрушается и, поскольку молекулы воды способны образовывать водородные связи с ДАЦ и с ацетоном, растворяющая способность ацетоново-водных смесей улучшается.

На рис. 4 приведена объемная диаграмма состояния системы ДАЦ – ацетон – вода. Видно, что при повышении температуры до 407 К область существования гомогенных растворов увеличивается, а выше 407 К образуется дополнительная гетерогенная область, обусловленная расслаиванием растворов ДАЦ в водно-ацетоновых смесях при нагревании.

На рис. 5 приведены результаты исследования фазового равновесия растворов ДАЦ в статических условиях и в сдвиговом поле при 298 К. Видно, что наложение механического поля улучшает смешиваемость компонентов. При этом сдвиговое поле смещает пограничную кривую системы в область более высоких концентраций ДАЦ на 4–8%.

Улучшение взаимной растворимости компонентов при течении связывают [1, 6] с разрушением механическим полем частиц новой фазы. Это возможно в том случае, если величина межфазной поверхностной энергии σ для этой системы составляет $\sim 10^{-4}$ Дж/м². Следовательно, энергии гидродинамического поля может быть достаточно для разрушения зародышей, образовавшихся в этой системе, т. е. для улучшения взаимной растворимости компонентов. Поэтому при деформировании со скоростью сдвига $\dot{\gamma} \sim 10^2$ с⁻¹ могут существовать термодинамически устойчивые растворы ДАЦ, содержащие в 1,4–2 раза больше полимера, чем в отсутствие течения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silberberg A., Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. № 5. P. 450.
2. Ver Strate G., Philippoff W. // Polymer Letters. 1974. V. 12. № 4. P. 267.
3. Вшивков С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
4. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
5. Wolf B. A., Schmidt J. R. // Colloid and Polymer Sci. 1979. V. 257. № 11. P. 1188.
6. Вшивков С. А., Сафонов А. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
7. Wolf B. A., Krämer H. // Makromolek. Chem. 1985. В. 16. № 1. S. 21.
8. Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
9. Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. Т. 1. М., 1963. С. 592.
10. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Коверник Г. П., Гамза Ю. П. // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 1. С. 41.
11. Энциклопедия полимеров. М., 1974. 430 с.
12. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 544.
13. Elias H. G., Lys H. // Makromolek. Chem. 1966. В. 92. № 1. S. 1.
14. Вшивков С. А., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 110.
15. Малофееva И. М., Аверьянова В. М. // Хим. волокна. 1976. № 6. С. 40.
16. Болотникова Л. С., Самсонова Т. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 3. С. 235.
17. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. 264 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
30.12.87

S. A. Vshivkov, L. A. Pastukhova, R. V. Titov

INFLUENCE OF THE MECHANICAL FIELD ON PHASE EQUILIBRIUM OF POLYETHERS MIXTURES AND CELLULOSE DIACETATE – ACETONE – WATER SYSTEM

Summary

Phase equilibrium in polyethylene glycol – polypropylene glycol and cellulose diacetate – acetone – water systems has been studied in the shear field and static conditions. Addition of water to acetone at high temperatures increases and at low ones – decreases its solvating capacity towards cellulose diacetate. The mechanical field decreases the compatibility of polyethers and increases the solubility of cellulose acetate in water-acetone mixtures.