

(рисунок 6, спектры 2 и 3 соответственно со спектрами соответствующих жидкостей (спектры 4 и 5 соответственно), обе среды входят в полимер под давлением. Физические, теплофизические и механические свойства этих образцов также самые низкие среди всех остальных образцов. Низкая степень кристалличности, низкие температура и теплота плавления образца 8 свидетельствуют о том, что образец имеет преимущественно кристаллы со сложенными цепями. Таким образом, вазелиновое масло препятствует образованию кристаллов с выпрямленными цепями (**КВЦ**) в ПЭ, так же как и другие растворители [4]. Глицерин тоже препятствует, правда, в меньшей степени, образованию КВЦ, поскольку на термограмме плавления образца 7 кроме основного пика плавления КВЦ при 419,7 К имеется дополнительный пик плавления кристаллов со сложенными цепями при 409 К.

Таким образом, структура, теплофизические и механические свойства полимеров при отжиге под высоким давлением в наименьшей степени подвержены влиянию передающих давление сред, не входящих в полимер и не взаимодействующих с ним. Лучшей из них является сплав Вуда, который не взаимодействует, по-видимому, с поверхностью образца при отжиге, чего нельзя исключить для силикатного клея, воды и ПФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Чеголя А. С.// Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2327.
2. Словохотова Н. А., Зубов Ю. А., Сухов Ф. Ф., Ильчева З. Ф., Данченко С. В., Борзов С. М.// Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 153.
3. Bassett D. C., Carder D. R.// Phil. Mag. 1973. V. 28. № 3. P. 513.
4. Treiber G., Mellilo L., Wunderlich B.// J. Polymer. Sci. Polymer Letters Ed. 1973. V. 11. № 7. P. 435.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
01.08.90

УДК 541.64 : 536.7 : 539.3

© 1991 г. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, Г. К. Шамболова

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Приведены результаты изучения влияния условий деформирования на положение температуры фазового разделения растворов поливинил-ацетата в этиловом спирте.

Реологические свойства полимерных растворов чувствительны к изменению их фазового состояния [1]. Однако при исследовании реологических характеристик растворов полимеров возникает самостоятельная проблема, касающаяся влияния способа измерения на положение линий фазовых переходов. Это обусловлено тем, что практически любое измерение реологических свойств, и прежде всего вязкости, связано с наложением внешнего механического воздействия на систему полимер – растворитель. Подобная проблема не возникает для смесей низкомолекулярных жидкостей, поскольку сдвиговое течение (по крайней мере в разумном диапазоне скоростей) не влияет на их термодинамическое состояние. Для растворов полимеров, напротив, течение приводит к изменению термодинамических функций состояния, которые, таким образом, оказываются

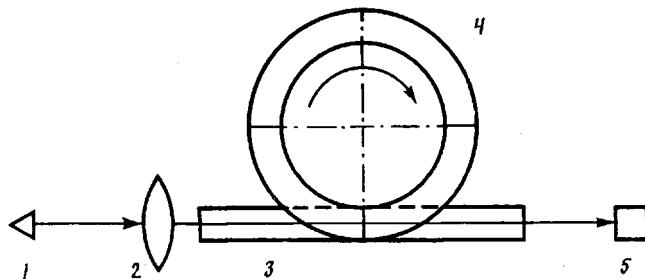


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – источник света, 2 – линза, 3 – оптическая трубка, 4 – рабочий узел цилиндр – цилиндр, 5 – фотоэлемент

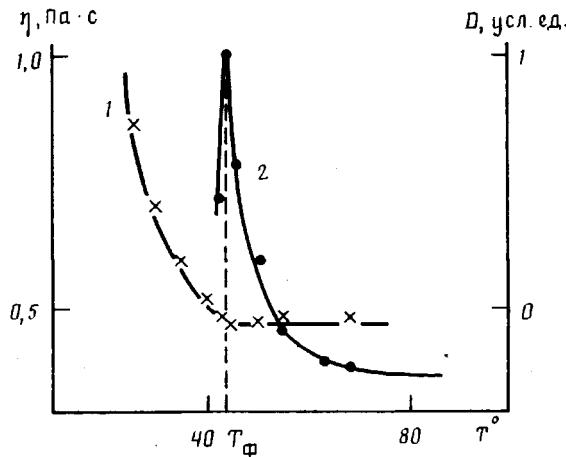


Рис. 2. Температурная зависимость оптической плотности (1) и вязкости 15%-ного раствора ПВА в этаноле (2) при $\dot{\gamma}=27 \text{ с}^{-1}$

зависящими от режима (скорости и напряжения сдвига) установленного течения.

Этот факт был, видимо, впервые отмечен в работе [2], а в работе [3] поставлена проблема о влиянии сдвигового течения на условия фазового равновесия раствора; очевидно, последнее есть следствие зависимости термодинамического состояния от условий деформирования. Позднее данная проблема рассматривалась в ряде работ [4–6], однако, как общее правило, на уровне качественных наблюдений. В настоящей работе будут приведены количественные результаты изучения влияния условий деформирования на положение температуры фазового разделения раствора, причем существенно, что речь будет идти об однородных полях по скорости (напряжению) сдвига.

Исследовали растворы поливинилацетата (ПВА) в этиловом спирте. Содержание полимера составляло 10, 15, 20 или 30 вес. %. Использованный образец ПВА имел характеристическую вязкость $[\eta]$ в ацетоне 0,39 дл/г. ММ рассчитывали по формуле $[\eta]=0,99 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ [7], что дает значение $M=6,3 \cdot 10^4$.

Экспериментальная установка представляла собой сочетание ротационного вискозиметра типа цилиндр – цилиндр с ячейкой для определения мутности раствора. Она показана схематически на рис. 1 и была собрана на базе серийного вискозиметра «Реотест 2», в котором наружный цилиндр выполнен из стекла, что позволяло регистрировать оптические характеристики раствора непосредственно в зазоре рабочего узла вискозиметра. Вязкостные свойства растворов измеряли в неизотермических

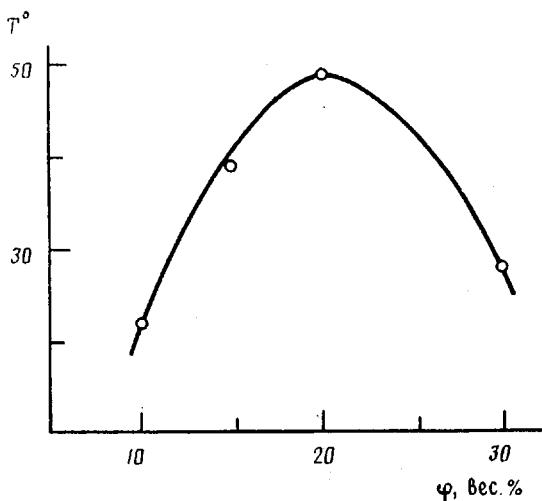


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы ПВА – этанол

условиях при варьировании температуры ($20\text{--}70^{\circ}$) и при сдвиговом течении раствора между двумя цилиндрами в диапазоне скоростей сдвига $0,01\text{--}1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Отношение радиусов цилиндров составляло 1,24. Для построения фазовой диаграммы раствора ПВА в этаноле при отсутствии деформирования оптическую плотность определяли с помощью спектрофотометра «Спекол II» с термостатируемой ячейкой при длине волны 500 нм.

В процессе охлаждения (со скоростью $0,25 \text{ К/мин}$) раствора имеется температура, по достижении которой начинается интенсивный рост оптической плотности. Эта температура совпадает с максимумом вязкости, как показано на рис. 2 для одного типичного случая. Увеличение оптической плотности (т. е. помутнение раствора) связано с образованием новой фазы. Следствием разделения на фазы является резкое уменьшение вязкости, поскольку из раствора выделяется фаза, обогащенная полимером, и сопротивление деформированию при течении определяется вязкостью дисперсионной среды, представляющей собой сравнительно маловязкий раствор в низкомолекулярном растворителе. Критическая температура T_{ϕ} , определенная таким образом (по максимуму вязкости), соответствует точке фазового перехода из гомогенного раствора в гетерогенную систему — суспензию выделившегося полимера в этиловом спирте.

Совокупность точек T_{ϕ} , полученных для различных концентраций раствора при отсутствии деформирования, дает диаграмму фазового состояния системы. Для рассматриваемого случая ПВА — этанол она показана на рис. 3. Диаграмма фазового состояния изученной системы имеет обычный вид, характерный для полимерных систем, расслаивающихся по аморфному механизму [8].

Рассмотрим теперь вопрос о роли механического воздействия на положение температур перехода в полимерных растворах. На рис. 4 построена зависимость критической температуры помутнения T^* от скорости деформации. Наложение деформирования приводит к повышению температуры фазового расслоения, т. е. к ухудшению растворимости ПВА в этаноле. Обращает на себя внимание значительный масштаб этого эффекта — при изменении скорости деформации на четыре десятичных порядка температура перехода меняется на $25\text{--}30^{\circ}$. Увеличение концентрации раствора вызывает усиление зависимости критической температуры T^* от скорости деформации. Это связано, по-видимому, с тем, что основным фактором,

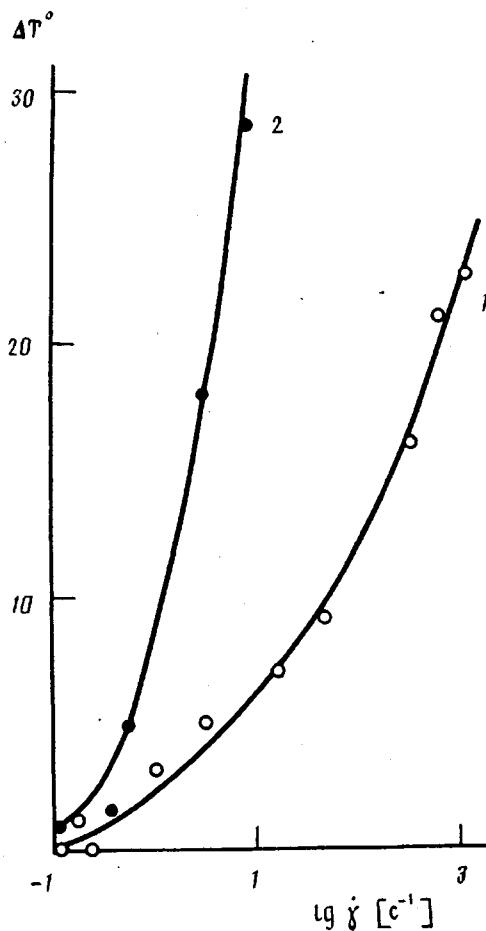


Рис. 4. Зависимость изменения температуры фазового рас-
слоения $\Delta T = T^* - T_f$ (T_f – значение температуры фазового
перехода в отсутствие деформирования) от скорости сдвига
для 15%-ного (1) и 30%-ного растворов ПВА в этаноле (2)

влияющим на положение точки фазового перехода, является напряжение сдвига, увеличивающееся при прочих равных условиях с повышением концентрации. Наблюдаемое влияние механического поля на положение температуры перехода, по всей вероятности, обусловлено ориентацией макромолекул в потоке и, следовательно, уменьшением конформационной энтропии полимерных цепей в растворе [2, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин С. Г., Абдеев Н. Н., Чалых А. Е., Малкин А. Я.// Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 11. С. 842.
2. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Леонов А. И., Шумский В. Ф.// Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1044.
3. Ver Strate J., Philippoff W.// J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1974. V. 12. P. 267.
4. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Chalykh A. E.// Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1373.
5. Вшивков С. А., Сафонов А. П.// Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
6. Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K.// Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. P. 344.
7. Matsumoto Ohyanagi J.// J. Polymer Sci. 1960. V. 46. № 148. P. 441.
8. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971. 363 с.
9. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. 280 с.