

УДК 541.64.536.7:532.135

## МЕТОД КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ-ОСАДИТЕЛЬ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ЕЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ<sup>1</sup>

© 1996 г. С. Г. Куличихин, Ю. П. Чернов\*, Г. П. Андрианова\*\*,  
Т. В. Михайлова\*\*, С. И. Пахомов\*\*, А. Я. Малкин\*

\* Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова  
111024 Москва, Перовский пр., 35

\*\* Московская государственная академия легкой промышленности  
113806 Москва, ул. Осипенко, 33

Поступила в редакцию 20.06.95 г.

Разработана методика изучения фазового состояния и кинетики структурных превращений в трехкомпонентной системе полимер-растворитель-осадитель, основанная на слежении за изменениями реологических (вязкоупругих) свойств этой системы методом свободно-затухающих колебаний на торсионном маятнике. На примере сверхвысокомолекулярного полиэтилена получены зависимости модуля упругости и тангенса угла механических потерь от длительности экспозиции в растворителе и осадителе. Предложена трактовка полученных зависимостей, основанная на анализе фазового состояния и структуры исследованной системы.

Одним из наиболее интересных и перспективных направлений в получении пористых полимерных материалов является метод так называемой гель-технологии [1 - 3]. Принцип этого метода состоит в последовательном набухании полимера с образованием геля и последующим разделением фаз путем добавления нерастворителя (осадителя) к гелю или понижения температуры. Характерным примером в этом отношении является высокотемпературная обработка линейного сверхвысокомолекулярного полиэтилена (**СВМПЭ**) органическими растворителями (*o*-ксилол) с последующей экспозицией образовавшегося геля в среде нерастворителя (**ДМФА**) при температуре, исключающей возможность кристаллизации полимера. Дальнейшее охлаждение в низкокипящем осадителе позволяет создать высокоразвитую пористую структуру полимера, характеризующуюся минимальной дефектностью и усадкой [1, 2].

Понимание механизма процесса порообразования и характера влияния условий получения пористых материалов на образующуюся структуру полимера может быть достигнуто путем изучения фазовых диаграмм тройных систем полимер-растворитель-осадитель. Возможный подход к изучению фазового состояния системы основан на наблюдении за изменением вязкоупругих свойств образца в процессе последовательных превращений – гелеобразования и жидкофазного разделе-

ния. Фазовые диаграммы рассматриваемых тройных систем были построены ранее [3]. Однако интерес представляет не только равновесное состояние системы, но и кинетика превращений. В связи с этим была выполнена настоящая работа, посвященная изучению изменений реологических характеристик системы полимер-растворитель-осадитель. В свою очередь это позволяет оценить кинетику физико-химических (фазовых и релаксационных) превращений в системе.

Основной конкретной задачей настоящей работы было прежде всего решение методических проблем, а именно, создание устройства, позволяющего производить кинетические измерения вязкоупругих свойств многокомпонентных систем на основе СВМПЭ с помощью крутильного маятника.

Многочисленные публикации [4 - 10] свидетельствуют о существенных достоинствах реологических методов применительно к наблюдению за кинетикой протекания химических процессов и фазовых превращений в полимерных системах. Применение этих методов предполагает два подхода – измерение динамических характеристик методом свободно-затухающих колебаний и вискозиметрию. В данном случае наиболее приемлемым представляется использование первого подхода, получившего широкое распространение как для определения механических характеристик стабильных материалов, так и для наблюдения за изменениями свойств полимерных материалов в процессе химических и физико-химических превращений [4, 5]. К преимуществам метода свобод-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09782).

но-затухающих колебаний следует отнести возможность полного описания изменений реологических параметров системы в течение всего процесса фазового перехода. Это было показано при исследовании кинетики кристаллизации [6], а также процессов синтеза олигомеров [5, 7 - 9] и вулканизации эластомеров [10].

Метод наблюдения за изменениями динамических характеристик полимерной системы в процессе жидкостного разделения основан на модификации рабочего узла серийного крутильного маятника. Схема рабочего узла маятника представлена на рис. 1, где показаны его основные особенности: наличие герметичной проточной камеры и установка колебательной системы в газовый подшипник, исключающий потери на трение. Предлагаемая схема используемого устройства позволяет осуществлять измерения вязкоупругих характеристик материала в жидких средах, а также производить непрерывную замену состава жидкости, моделируя тем самым реальный физико-химический процесс получения пористых материалов.

В качестве характерного примера рассмотрим изменение вязкоупругих свойств при образовании пористого материала на основе СВМПЭ.

Испытуемый образец СВМПЭ ( $M_n = 3 \times 10^6$ ) в виде плоской пластины помещали в прибор таким образом, чтобы он был целиком погружен в растворитель (ксилол). Набухание проводили при  $130^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре, превышающей температуру плавления линейного ПЭ. После этого осуществляли замену растворителя на горячий осадитель (ДМФА) и проводили измерения в системе полимерный гель-осадитель; при этом рабочий узел целиком термостатировали.

Предлагаемая методика позволяет проследить за снижением модуля упругости при набухании ПЭ в растворителе и его последующим изменением при введении осадителя. Типичные результаты представлены на рис. 2.

При обсуждении характерных результатов измерений следует учесть существующие концепции о том, что аморфная фаза ПЭ состоит из проходных цепей и петель макромолекул, которые могут образовывать так называемые межмолекулярные "зацепления" [3]. При экспозиции ПЭ в растворителе происходит плавление кристаллической фазы полимера и набухание аморфной, что должно приводить к снижению числа зацеплений. Этому отвечает снижение модуля упругости полимерной системы (рис. 2, участок I).

Погружение набухшего ПЭ в среду горячего ДМФА сопровождается процессом жидкостного фазового разделения системы на конденсированную фазу и области, заполненные осадителем, являющиеся прообразом будущих пор. Вместе с тем температура осадителя ( $130^\circ\text{C}$ ) исключает

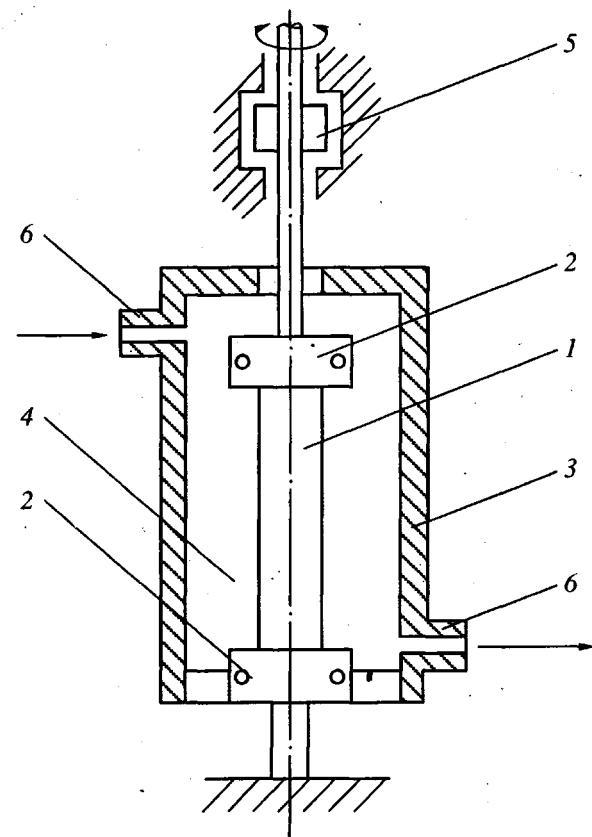


Рис. 1. Принципиальная схема рабочего узла крутильного маятника: 1 – образец, 2 – зажимы, 3 – стальной цилиндр, 4 – жидкость, 5 – газовый подшипник, 6 – штуцера для ввода/вывода жидкости.

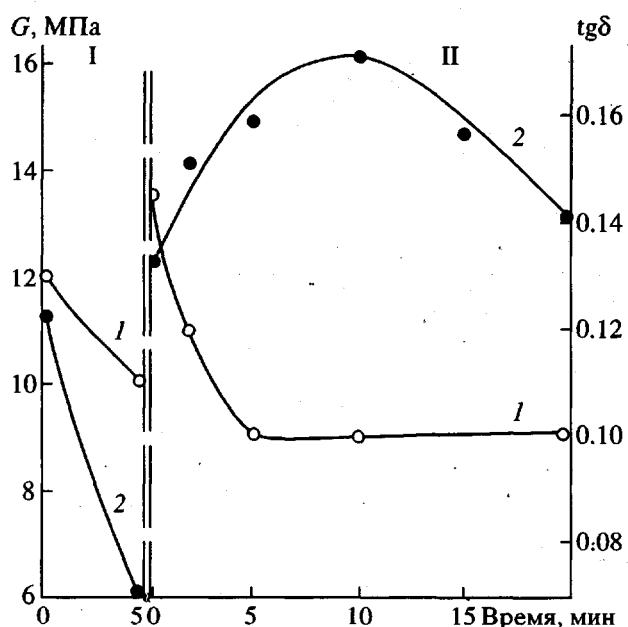


Рис. 2. Зависимости модуля упругости (1) и тангенса механических потерь (2) линейного СВМПЭ от времени набухания в *n*-ксилоле (участок I) и экспозиции в ДМФА (участок II).

возможность кристаллизации полимера. Это позволяет предположить, что наряду с фазовым разделением может протекать процесс восстановления исходных зацеплений между макромолекулами в расплаве. Рассмотренные процессы приводят к росту модуля упругости (начало участка II на рис. 2). Дальнейшее снижение модуля может быть связано с завершением процесса фазового разделения и релаксацией напряжений, возникающих в полимере вследствие того, что процессы фазового разделения неизбежно сопровождаются деформацией макромолекул.

Ход изменения механических потерь,  $\text{tg}\delta$  свидетельствует о том, что при переходе от участка I к участку II (рис. 2) имеет место явно выраженный переход (по-видимому, фазовый), так как здесь  $\text{tg}\delta$  проходит через максимум. Однако интересно отметить, что механические потери оказываются нечувствительными к процессу жидкостного фазового разделения, и  $\text{tg}\delta$  в основной части II участка практически не изменяется.

Таким образом, предложенная методика, в отличие от известного метода термического анализа [4, 11], позволяет изучать вязкоупругие свойства системы на основе гелей СВМПЭ непосредственно в процессе изменения состава и фазового состояния трехкомпонентной системы полимер–растворитель–осадитель.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г.П., Шилов В.В., Пахомов С.И., Гомза Ю.П., Фелин М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 360.
2. Пахомов С.И., Андрианова Г.П., Пустовойт М.В., Щипков О.В. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 10. С. 2327.
3. Пустовойт М.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Московский технологический ин-т легкой пром-сти, 1989.
4. Gillham J.K., Roller M.W. // Polym. Eng. Sci. 1971. V. 11. № 3. P. 259.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
6. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
7. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Батизат В.П., Чернов Ю.П., Климова И.В., Москалева Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2149.
8. Куличихин С.Г., Михалин С.В., Котов Ю.И., Кожина В.А., Шмонина И.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 707.
9. Котон М.М., Френкель С.Я., Панов Ю.Н., Болотникова Л.С., Светличный В.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2425.
10. Донской А.А., Куличихин С.Г., Шершинев В.А., Юловская В.Д., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 62.
11. Stadnicki S.J., Gillham J.K., Hazony Y. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1974. V. 15. № 1. P. 556.

## Monitoring of the State of a Three-Component System Polymer–Solvent–Precipitant by Measuring Viscoelastic Properties

S. G. Kulichikhin<sup>†</sup>, Yu. P. Chernov\*, G. P. Andrianova\*\*, T. V. Mikhailova\*\*,  
S. I. Pakhomov\*\*, and A. Ya. Malkin\*

\* Research Institute of Plastics

Perovskii Pr. 35, Moscow, 111024 Russia

\*\* Moscow State Academy of Light Industry  
ul. Osipenko 33, Moscow, 113806 Russia

**Abstract –** A method is developed for the investigation of phase states and kinetics of structural transformations in a three-component system polymer–solvent–precipitant. The method consists in monitoring of the rheological (viscoelastic) properties of the system by measuring free-damping oscillations of a torsion pendulum. Using this technique, the dependence of the elastic modulus and the mechanical loss tangent on the time of exposure to solvent and precipitant were studied for a super-high-molecular-mass polyethylene. The data are interpreted on the basis of analysis of the phase state and structure of the system.