

УДК 541.64.532.72.547.262

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАН-ТОЛУОЛ-ЭТАНОЛ¹

© 1996 г. А. Я. Малкин*, С. Г. Куличихин, Е. Е. Карпов**, Ю. М. Лотменцев**

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

** Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 19.06.95 г.

Исследовано влияние сдвигового деформирования на фазовую устойчивость растворов полидиметилсилоксана в бинарном растворителе. Наряду с температурой и концентрацией, положение фазовых переходов в деформируемых растворах определяется в существенной степени величиной приложенного напряжения сдвига. Точка фазового перехода может смещаться на десятки градусов при относительно небольших напряжениях. Температура фазового перехода с увеличением напряжения сдвига изменяется экстремально.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия в растворах полимеров представляют собой одну из фундаментальных проблем в физике полимеров, изучавшихся многими десятками исследователей и продолжающую давать новые содержательные результаты. Проблема фазовых переходов по своему смыслу относится к физике равновесных явлений, и в этом отношении ни фактор времени, ни наложение динамических (или диссипативных) воздействий, казалось бы, не могут включаться в круг эффектов, анализируемых в связи с рассмотрением фазовых равновесий. Между тем, уже довольно давно известно, что механическое воздействие в принципе может приводить к значительному смещению кривых фазового равновесия [1–4]. При этом было показано, что фазовые переходы, вызванные наложением механических полей, происходят не только при одноосном растяжении, когда обсуждаемое явление может быть связано с переходом клубок – ориентированная цепь [1, 3], но и при сдвиговом течении [2]. Более того, если при одноосном растяжении действительно имеет место скачкообразный переход при некоторой критической скорости деформации [5], то при сдвиге смещение точки фазового перехода происходит плавно с ростом скорости деформации.

Интересно также отметить, что деформирование при изотермических условиях может оказывать различное влияние на положение точек фазовых переходов в растворах полимеров и приводить как к фазовому расслоению [2, 4, 6], так и к

улучшению совместимости компонентов [7, 8]. Впрочем, последний аспект можно связать с тем, что деформирование способствует перемещиванию компонентов и приводит к "дроблению" частиц, диспергированных в другой фазе. Однако в работе [9], видимо, впервые наблюдали суперпозицию обоих эффектов при неизменности состава системы – увеличение скорости сдвига приводило сначала к ускорению, а затем к замедлению фазового перехода (кристаллизации) в растворе.

Таким образом, исключение из рассмотрения роли механического поля при анализе фазового состояния растворов полимеров не позволяет дать полную физическую картину явления и может приводить к ошибочным результатам при прогнозировании поведения полимерных растворов в процессах их получения, переработки и эксплуатации.

В настоящее время не существует общего подхода, объясняющего различные аспекты влияния механического поля на фазовую устойчивость полимерных систем. Одной из причин этого, вероятно, является ограниченность круга объектов, изучаемых в данной области. Основное внимание, как общее правило, уделяли жесткоцепным полимерам. Причина этого, очевидно, связана с четкостью фазового перехода клубок – вытянутая цепь при одноосном растяжении таких полимеров. Между тем, было бы интересно обратить внимание на другой крайний случай – гибкоцепные полимеры. В настоящей работе в качестве основного объекта был взят предельно гибкоцепной полимер – ПДМС и было изучено влияние сдвигового деформирования на фазовое состояние его растворов в смесевом (бинарном) растворителе.

¹ А. Я. Малкин благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09782) и Международный научный фонд (грант MFB 300) за финансовую поддержку настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали растворы ПДМС в смеси толуол–этанол. Использованный образец ПДМС имел $M = 7 \times 10^4$. Соотношение толуол : этанол составляло 2 : 1. Содержание полимера варьировали в пределах 3–15%.

Фазовое равновесие растворов изучали как классическим методом точек помутнения, так и вискозиметрическим методом, предложенным в работе [10]. Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре, работающем в режиме постоянного крутящего момента или напряжения сдвига, с рабочим узлом цилиндр–цилиндр (с ротором диаметром 20 и зазором 1 мм). Величину крутящего момента задавали путем варьирования напряжения питания обмотки управления двухфазного асинхронного двигателя. Заданное напряжение поддерживается постоянным с ошибкой ± 0.01 Па. Вязкостные свойства растворов измеряли в сканирующих неизотермических условиях при варьировании температуры в пределах от 20–70°C (точность поддержания температуры ± 0.5 °C) и при сдвиговом течении в диапазоне напряжений 0.5–40 Па. Скорость уменьшения температуры при сканирующих измерениях 0.1 град/мин. Фазовую диаграмму раствора ПДМС при отсутствии деформирования определяли методом точек помутнения (с ошибкой ± 0.5 °C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные характеристики исследованных растворов представлены на рис. 1 в виде концентрационных зависимостей эффективной вязкости. Как видно, мы имеем дело с типичными растворами гибкоцепных полимеров со сравнительно слабой концентрационной зависимостью вязкости (поскольку ММ полимера и его содержание в растворе невелики) и явно выраженным ньютоновским поведением – резкой зависимостью эффективной вязкости от напряжения сдвига.

Полученные результаты в исследованных диапазонах концентраций и напряжений сдвига описываются уравнением

$$\eta = 87\tau^{-0.27}c^{0.23},$$

где η – вязкость раствора, мПа с; τ – напряжение сдвига, Па; c – концентрация полимера, мас. %. Численный коэффициент относится к температуре 70°C.

Как видно, напряжения и скорости сдвига, при которых проводили исследования, далеки от области ньютоновской наибольшей вязкости, т.е. мы все время имеем дело с состоянием полимера, далеким от квазиравновесия (если даже таковым можно считать область ньютоновского течения).

Изменения вязкости, измеренной в сканирующем температурном режиме, приведены на рис. 2.

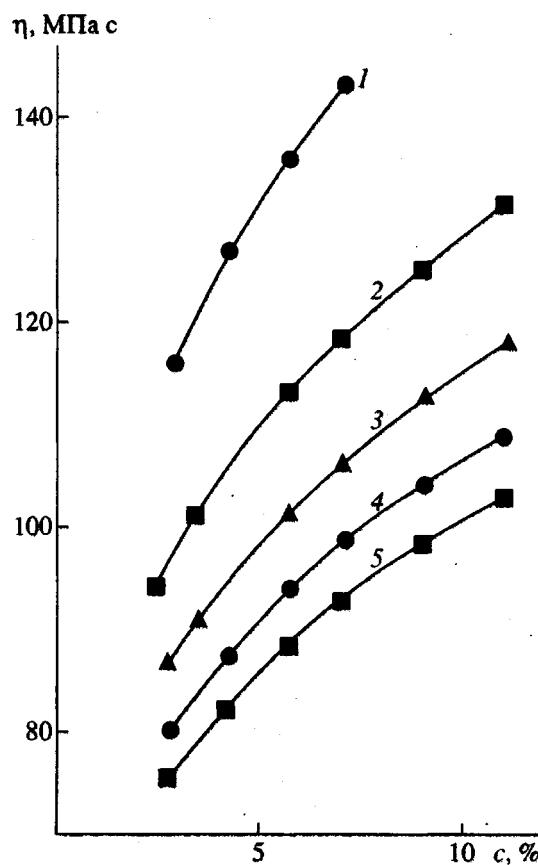


Рис. 1. Концентрационные зависимости вязкости растворов ПДМС при напряжении сдвига 0.8 (1); 1.7 (2); 2.5 (3); 3.4 (4) и 4.2 Па (5). Температура 70°C.

Максимум на этих кривых отвечает точке фазового перехода. Обращает на себя внимание экстремальный ход температурной зависимости вязкости, нехарактерный для однофазных систем (левые ветви кривых представляют эффект падения вязкости с уменьшением температуры). Как показано в работе [10], этот эффект связан с фазовым переходом. Действительно, при фазовом разделении из раствора выделяется фаза, обогащенная полимером. Сопротивление деформированию при течении определяется вязкостью дисперсионной среды, представляющей собой сравнительно маловязкий раствор полимера в низкомолекулярном растворителе. Поэтому температура T_f , определенная таким образом (по максимуму вязкости), соответствует точке фазового перехода из гомогенного раствора в гетерогенную систему – суспензию выделившегося полимера.

На рис. 3 приведены кривые фазового равновесия для изучаемой системы ПДМС–толуол/этанол в статических условиях (кривая 1) и в условиях деформирования (кривые 2–8). Диаграмма фазового состояния системы в статических условиях

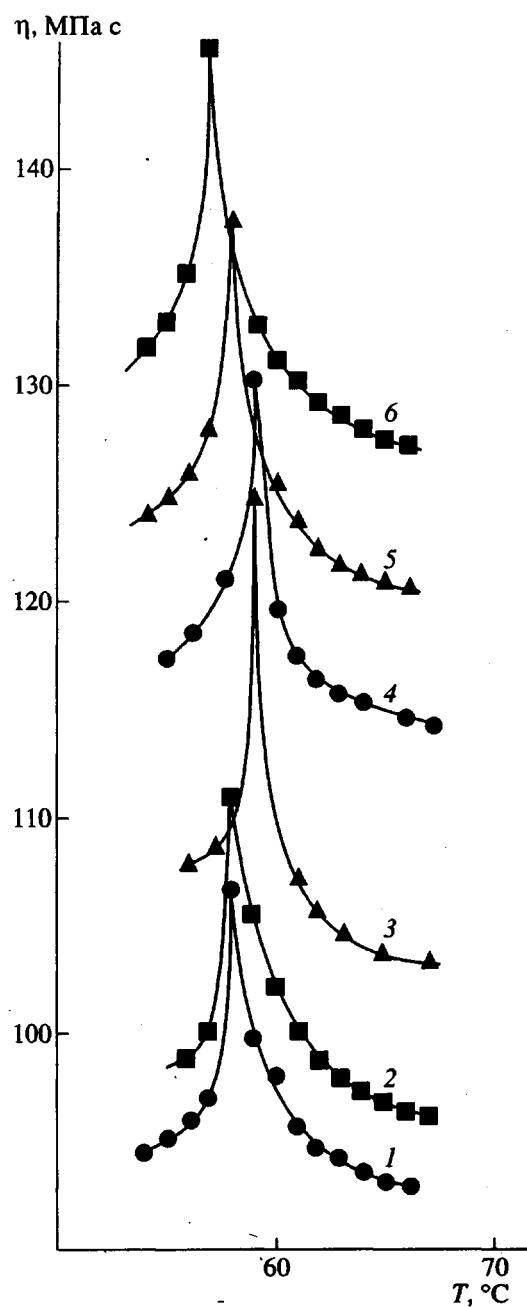


Рис. 2. Определение точек фазового перехода в сканирующем температурном режиме для растворов с концентрацией 2.8 (1); 3.5 (2); 5.7 (3); 7 (4); 9 (5) и 11% (6). Напряжение сдвига при измерении вязкости 2.5 Па. Скорость охлаждения 0.1 град/мин.

имеет обычный вид, характерный для полимерных систем, расслаивающихся по аморфному механизму. Диаграмма характеризуется наличием бинодали с верхней критической температурой растворения, равной 40°C.

Наибольший интерес при рассмотрении экспериментальных данных рис. 3 представляет, конечно, очень резкое смещение температуры фа-

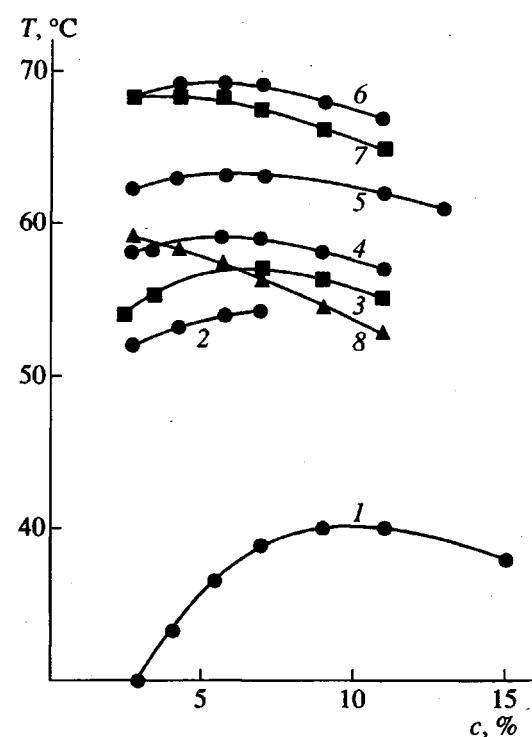


Рис. 3. Диаграммы фазового состояния системы ПДМС-толуол/этанол в равновесном состоянии (1) и при напряжении сдвига 0.8 (2); 1.7 (3); 2.5 (4); 3.4 (5); 4.2 (6); 25.2 (7) и 40 Па (8).

зового расслоения при наложении сдвига, причем данный эффект выражен даже при весьма небольших напряжениях. Последнее, впрочем, коррелирует с тем фактом, что даже эти небольшие напряжения сдвига отвечают областям неニュー-tonовского течения, т.е. опять-таки в указанных условиях изучаемая система далека от равновесия.

Для целей настоящей работы основной экспериментальный результат представляет зависимость декремента (смещения) температуры фазового разделения ΔT_f от напряжения сдвига (рис. 4). Как видно, зависимость состоит из двух ветвей. При малых напряжениях механическое воздействие приводит к повышению температуры фазового расслоения и, следовательно, к ухудшению совместимости. Однако при достижении некоторого уровня напряжения, вызывающего максимальное смещение температуры фазового перехода, дальнейшее увеличение напряжения приводит к снижению температуры фазового расслоения. Другими словами, механическое воздействие улучшает совместимость по сравнению с состоянием системы, отвечающим наихудшей совместимости компонентов (но не с равновесным состоянием системы).

Таким образом, наблюдаемый экстремальный ход зависимости ΔT_f от напряжения сдвига свидетельствует о том, что наложение стационарных

сдвиговых деформаций на расслаивающиеся системы приводит к конкуренции двух процессов. С одной стороны, повышение степени ориентации (происходящее не только при растяжении, но и при сдвиге) и, как следствие этого, уменьшение энтропии системы способствует ухудшению совместимости. С другой стороны, наблюдается противоположный эффект, который, возможно, объясняется разрушением первичных зародышей и уменьшением скорости и вероятности их роста из-за сокращения длительности контакта макромолекул с ранее образовавшимися зародышами, что препятствует расслоению и улучшает совместимость [9].

В работах [11, 12] указывалось, что деформирование относительно низкомолекулярных полимеров не приводит к изменению температур фазового перехода или же данный эффект выражен незначительно. В настоящей работе использовали ПДМС невысокой ММ и при этом наблюдали весьма значительное по масштабу влияние механического воздействия на фазовое состояние изучаемой системы: при изменении напряжения сдвига всего до 5 Па температура фазового перехода возрастает более чем на 30 К. По-видимому, такой эффект связан с большой гибкостью макромолекул ПДМС и способностью к значительному изменению их конформационного набора при течении.

Возможно также, что резкое возрастание T_f в области низких напряжений сдвига обусловлено полидисперсностью ПДМС, а также присутствием небольших примесей высокомолекулярных фракций. Эти соображения подтверждаются ярко выраженным неньютоновским характером течения исследованных растворов, хотя содержание в них ПДМС невелико и средняя ММ невысока. Такой эффект действительно возможен в присутствии очень небольших количеств высокомолекулярных фракций, с одной стороны, резко повышающих эластичность (т.е. способность к изменению внутренней энергии при сдвиговом течении) растворов [13] и, с другой стороны, приводящих к развитому неньютоновскому течению [14].

Интересно также отметить (и это представляется довольно неожиданным эффектом), что ΔT_f снижается с ростом содержания полимера в растворе при эквивалентных напряжениях сдвига (рис. 5). Это явление может быть связано с тем, что увеличение концентрации полимера препятствует более полному разворачиванию макромолекул и, как следствие, приводит к уменьшению изменения конформационной энтропии полимерных молекул в механическом поле при одном и том же напряжении.

Таким образом, проведенные исследования показали, что механическое напряжение является одним из фундаментальных факторов, опреде-

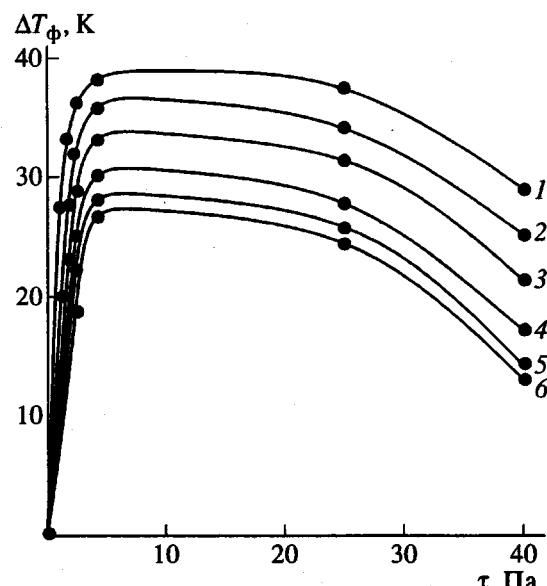


Рис. 4. Смещение температуры фазового перехода в зависимости от напряжения для растворов с концентрацией 2.8 (1); 4.2 (2); 5.7 (3); 7 (4); 9 (5) и 11% (6).

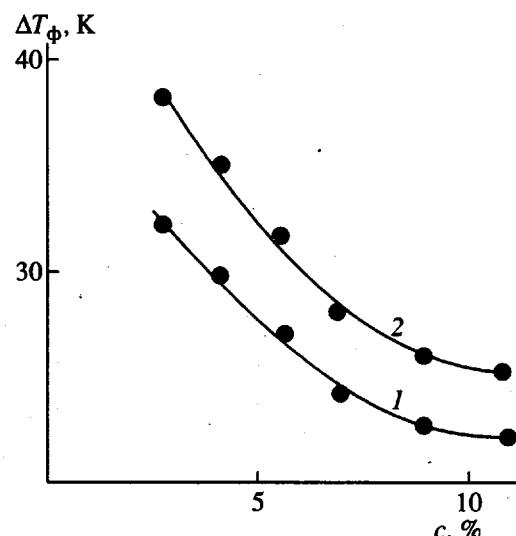


Рис. 5. Концентрационная зависимость декремента температуры фазового перехода ΔT_f при напряжении 3.4 (1) и 25.2 Па (2).

ляющих условия фазовых переходов в деформируемых многокомпонентных полимерных системах, причем это относится не только к жесткоцепным, но и в неменьшей степени к гибкоцепным полимерам. Как показали полученные экспериментальные данные, точка фазового перехода в низкоконцентрированных растворах может смещаться на десятки градусов даже при относительно небольших напряжениях. Повышение температуры фазового расслоения (т.е.

ухудшение совместимости) достигает своего максимального значения при определенном напряжении сдвига, превышение которого приводит к ослаблению обсуждаемого эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. // Теория формования химических волокон. М.: Химия, 1975. С. 91.
2. Ver Strate G., Philippoff W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 267.
3. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
4. Larsen R.G. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. P. 497.
5. Холмуминов А.А., Амрибахшов Д.Х., Меленевская Е.Ю., Бресткин Ю.В., Френкель С.Я., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 29. С. 725.
6. Frenkel S.Ya. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1/2. P. 117.
7. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.
8. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Кандырин Л.Б. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 4. С. 539.
9. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
10. Куличихин С.Г., Авдеев Н.Н., Чалых А.Е., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 11. С. 842.
11. Шамболова Г.К., Куличихин С.Г. // Тез. докл. XV Всесоюз. симп. по реологии. Одесса, 1990. С. 218.
12. Вишвиков С.А., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 110.
13. Малкин А.Я., Жангерева Г.Ж., Забугина М.П., Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 572.
14. Malkin A.Ya., Teishev A.E. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 22. P. 1590.

The Effect of Mechanical Field on Phase Transitions in the Poly(Dimethyl Siloxane)-Toluene-Ethanol System

A. Ya. Malkin, S. G. Kulichikhin[†], E. E. Karpov, and Yu. M. Lotmentsev

Petrov Plastics Institute
Perovskii proezd 35, Moscow, 111024 Russia
Mendeleev University of Chemical Engineering
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract—The effect of shear deformation on phase stability of poly(dimethyl siloxane) solutions in a binary solvent was studied. Phase transitions were shown to be controlled not only by temperature and concentration but also by the applied shear stress. The point of phase transition may be shifted by tens of degrees at comparatively low shear stresses. As the shear stress increases, the phase transition temperature exhibits a well-pronounced maximum.