

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАН-МЕТИЛЭТИЛКЕТОН, ВЫЗВАННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ<sup>1</sup>

© 1996 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, В. Н. Дубчак, Г. Б. Зарубин

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 15.02.95 г.

Изучены вызванные механическим полем фазовые переходы в системе ПДМС-МЭК, имеющей верхнюю критическую температуру растворения. Обнаружена инверсия влияния скорости сдвига на фазовые переходы: при малых скоростях сдвига взаимная растворимость компонентов улучшается, а при больших ухудшается. Показано, что сдвиговое поле приводит к качественному изменению пограничных кривых, свидетельствующему об изменении механизма фазового распада растворов.

К настоящему времени накоплен достаточно большой экспериментальный материал об индуцированных механическим воздействием фазовых переходах в полимерных системах [1–9]. Уже не подлежит сомнению тот факт, что механическое напряжение может выступать в качестве самостоятельного термодинамического фактора, определяющего положение пограничных кривых (бинодалей, кривых ликвидуса). Смещение пограничных кривых, вызванное механическим полем, определяется соотношением термодинамических и гидродинамических параметров [5]. Изменение свободной энергии смешения при течении растворов, проявляющееся в изменении их температуры фазового разделения, связывают как с увеличением жесткости молекулярных цепей вследствие их разворачивания в потоке [5, 10, 11], так и с энергией, запасаемой растворами, благодаря их вязкоупругим свойствам [5, 9, 11–13]. Авторы [14] полагают, что при течении растворов происходит адсорбция макромолекул на стенах капилляра. Адсорбционные слои, образующиеся в плохих растворителях при высоких скоростях сдвига, могут привести к появлению гелеподобных надмолекулярных частиц, т.е. к фазовому разделению.

В работе [11] высказано предположение, что механическое воздействие может вызвать не только количественное, но и качественное изменение пограничных кривых. Для проверки этого предположения в данной работе изучено влияние скорости сдвига и концентрации полимера на фазовые переходы в системе ПДМС-МЭК.

ПДМС, предоставленный Уральским институтом резины (г. Екатеринбург), очищали пересаждением из толуольных растворов в этанол.

Молекулярная масса ПДМС  $M_n$ , определенная вискозиметрически с использованием констант  $K = 0.11 \times 10^{-4}$  и  $\alpha = 0.92$  [15], составляет  $2.7 \times 10^5$ . В качестве растворителя использовали МЭК квалификации х. ч., о чистоте которого судили по показателю преломления. Растворы готовили при 313 К в течение 3–5 суток. Температуру фазового разделения  $T_f$  в статических условиях и в режиме течения находили методом точек помутнения и вискозиметрически [16]. Измерения проводили при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 17, 68, 200, 300, 340 \text{ с}^{-1}$  с использованием модифицированного пластовискозиметра ПВР-2. Для определения критической концентрации ампулы с раствором выдерживали при температуре на 0.5 К ниже их температуры фазового разделения до тех пор, пока мениск поверхности раздела фаз не прекращал смещаться, и измеряли отношение объемов существующих фаз [17].

На рис. 1 приведены пограничные кривые для системы ПДМС-МЭК, определенные в статических условиях и при разной скорости сдвига. Верхняя критическая температура растворения (ВКТР) равна  $291 \pm 0.1$  К, что согласуется с литературными данными [18]. Результаты измерения объемов существующих фаз даны на рис. 2. Согласно Коновалову [19], критической является концентрация раствора, который расслаивается на две фазы равного объема. Из рис. 2 следует, что для данной системы  $c_{kp} = 5.5 \pm 0.1$  г/дл.

Наложение механического поля приводит к неоднозначному изменению положения пограничных кривых (рис. 1): при малой скорости сдвига взаимная растворимость компонентов улучшается, что проявляется в понижении  $T_f$  растворов. При больших  $\dot{\gamma}$  смешиваемость компонентов ухудшается, что проявляется в повышении  $T_f$ .

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-08973а).

Наиболее наглядно это следует из рис. 3 и рис. 4, на которых разность  $\Delta T$  между величинами  $T_f$  в динамических и статических условиях представлена в зависимости от концентрации раствора  $c$  и  $\dot{\gamma}$  соответственно. Таким образом, обнаружена инверсия влияния скорости сдвига на фазовые переходы в данной системе:  $\Delta T$  изменяет знак при переходе от малых  $\dot{\gamma}$  к большим. Аналогичное явление было обнаружено для систем ПС-декалин [9] и ПС-диоктилфталат [4].

Обращает на себя внимание качественное отличие пограничных кривых, полученных при течении растворов, от кривой, отвечающей статическим условиям. При малой скорости сдвига пограничная кривая имеет два максимума. При более высоких  $\dot{\gamma}$  пограничные кривые приобретают вид, типичный для системы с гелеобразованием. Это обнаружено впервые.

Как следует из рис. 1 (кривая 2), наибольшее улучшение растворимости компонентов наблюдается для растворов критического состава. Аналогичное явление было обнаружено Вольфом с сотр. [8] для системы ПС-пред-бутилацетат. Впервые улучшение растворимости компонентов при механическом воздействии было обнаружено Винзором [20], позже Куном и Зильбербергом с сотр. [21–23]. Авторы связывают это явление с разрушением механическим полем зародышей новой фазы, образующейся при охлаждении. Объем капли новой фазы, еще устойчивой при течении определяется соотношением [23]

$$V = (0.74\sigma/\eta\dot{\gamma})^3,$$

где  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия,  $\eta$  – вязкость окружающей каплю фазы.

Следовательно, улучшение растворимости при течении должно наблюдаться для систем, компоненты которых обладают близкими значениями поверхностных энергий. Известно, что ПДМС в растворах существует в виде макромолекулярных клубков, на поверхности которых расположены группы  $\text{CH}_3$  [24]. Такая свернутая структура силоксановой молекулы, которая объясняется склонностью слабых диполей к внутримолекулярной компенсации (в результате того, что каждому диполю  $\text{Si}-\text{O}$  соответствует диполь с другой ориентацией  $\text{O}-\text{Si}$ ), обусловливает слабое межцепное взаимодействие. Поверхностная энергия ПДМС составляет  $24 \times 10^{-3}$  Н/м [25], что практически совпадает с поверхностной энергией МЭК, равной  $24.6 \times 10^{-3}$  Н/м [26]. Поэтому при малой скорости сдвига гидродинамическое поле может разрушать зародыши новой фазы, что улучшает взаимную растворимость компонентов. Этот эффект проявляется в большей степени для раствора с критической концентрацией, потому что составы двух фаз, на которые этот раствор

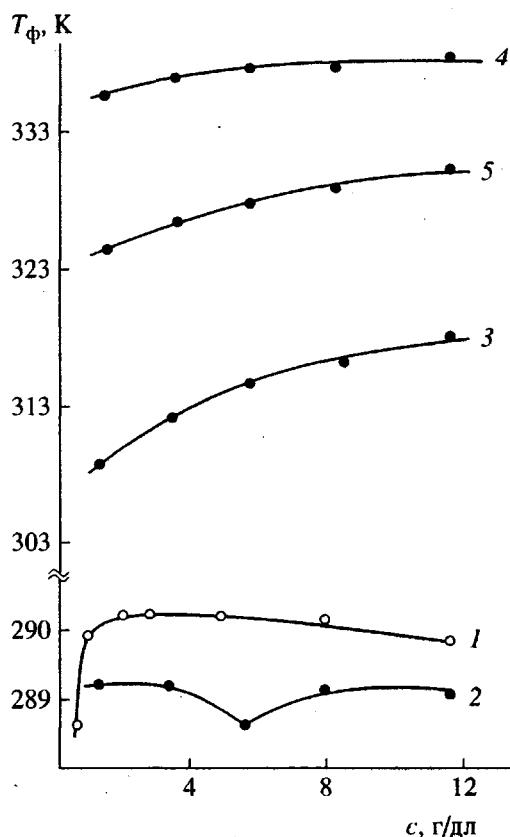


Рис. 1. Температура фазового разделения как функция концентрации раствора  $c$  для системы ПДМС-МЭК в статических (1) и динамических условиях (2–5).  $\dot{\gamma} = 17$  (2), 68 (3), 200 (4) и  $340 \text{ с}^{-1}$  (5).

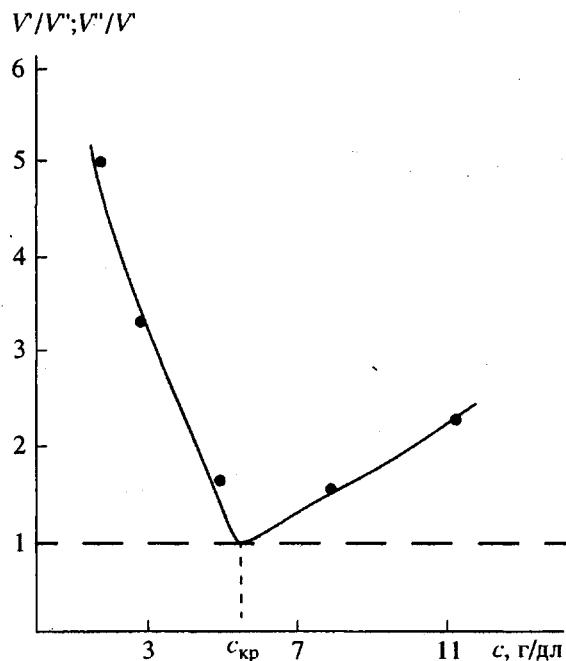


Рис. 2. Концентрационная зависимость отношения объемов  $V'/V''$  существующих фаз для системы ПДМС-МЭК.  $V'$  – объем большей фазы,  $V''$  – объем меньшей фазы.

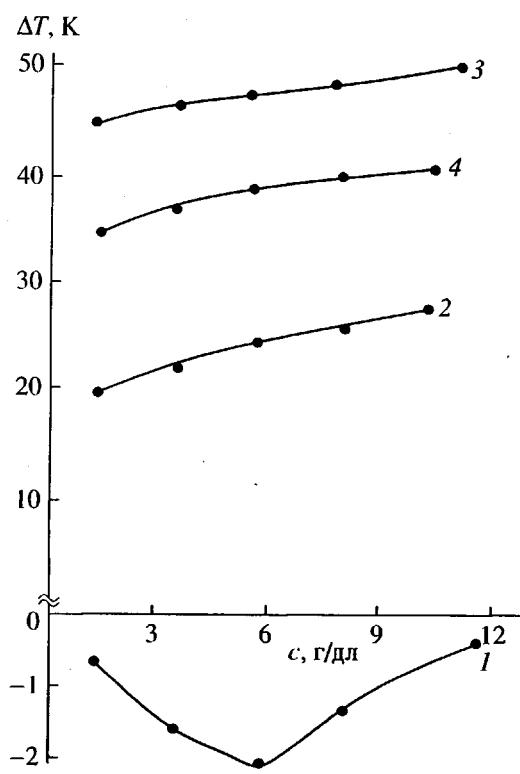


Рис. 3. Концентрационные зависимости величины  $\Delta T$  для системы ПДМС-МЭК, определенные при скоростях сдвига 17 (1), 68 (2), 200 (3) и 340  $\text{с}^{-1}$  (4).

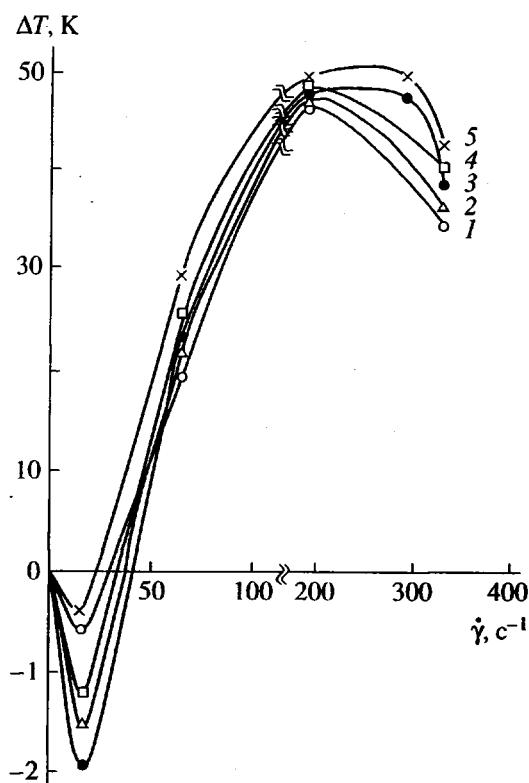


Рис. 4. Зависимость величины  $\Delta T$  от скорости сдвига для системы ПДМС-МЭК:  $c = 1.12$  (1), 3.25 (2), 5.47 (3), 7.83 (4) и 11.5 г/дл (5).

расслаивается ниже ВКТР, близки, и следовательно, межфазная поверхностная энергия мала. Для раствора с концентрацией, не равной критической, составы образующихся при расслаивании фаз отличаются в большей степени. В этом случае межфазная поверхностная энергия больше и явление гомогенизации при течении выражено в меньшей степени.

Ухудшение взаимной растворимости компонентов при высоких  $\dot{\gamma}$  (рис. 1–3) обычно связывают [5, 10, 12] с разворачиванием макромолекулярных клубков в механическом поле, их ориентацией в направлении потока. Это приводит к увеличению степени ассоциации макромолекул и к смещению пограничных кривых в область более высоких температур [1–5, 11]. Кроме такого смещения, нами обнаружено изменение формы пограничной кривой. Бинодаль системы ПДМС-МЭК, имеющая обычную форму в статических условиях, превращается в кривую гелеобразования при течении. Это свидетельствует об изменении механизма фазового разделения раствора. В статических условиях и при малых скоростях сдвига зародышами новой фазы являются ассоциаты макромолекул ПДМС, возникающие в результате больших флуктуаций концентрации после пересечения бинодали при охлаждении системы.

При более высоких скоростях сдвига зародышами новой фазы, как указывает Келлер с сотр. [14], являются адсорбционные слои макромолекул на стенках капилляра (статора). Их рост приводит к образованию гелеподобных надмолекулярных частиц, вызывающих помутнение системы. Явление гелеобразования при течении было обнаружено для растворов ПВС [27], полиметакриловой кислоты [28].

О различном механизме фазового распада растворов ПДМС при малых и больших  $\dot{\gamma}$  свидетельствует также тот факт, что фазовые переходы, реализующиеся при малых скоростях сдвига обратимы; помутнение, вызванное фазовым разделением, исчезало после прекращения действия механического поля. Помутнение же растворов в результате фазового перехода при высоких  $\dot{\gamma}$  было необратимым. Явление необратимого помутнения растворов при течении наблюдали также для растворов полиакриламида и ПЭО [1, 29–31].

Как следует из работ [32–34], значительное разворачивание макромолекулярных клубков при течении растворов начинается с некоторого критического напряжения сдвига  $\tau_{kp} = \eta \dot{\gamma}$ . Чем больше концентрация полимера, тем больше  $\eta$  и, следовательно, разворачивание макромолекул и

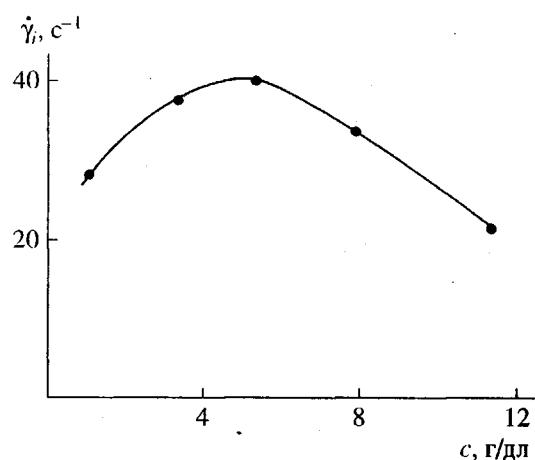


Рис. 5. Концентрационная зависимость скорости сдвига, отвечающей точке инверсии, для системы ПДМС-МЭК.

их ассоциация, приводящая к ухудшению смешиваемости компонентов, начинается при меньших  $\dot{\gamma}$ . Поэтому скорость сдвига в точке инверсии  $\dot{\gamma}_i$ , начиная с которой  $\Delta T > 0$ , должна уменьшаться с ростом концентрации. Такая зависимость обнаружена для системы ПС-диоктилфталат [4]. Однако для системы ПДМС-МЭК зависимость  $\dot{\gamma}_i$  от  $c$  (рис. 5) является иной, поскольку именно в этой области значений  $\dot{\gamma}$  реализуется переход от одного механизма фазового распада к другому. С повышением концентрации адсорбция макромолекул на стенках ротора и статора возрастает, и образование гелеподобных надмолекулярных частиц, вызывающих помутнение системы, должно наблюдаться при меньших  $\dot{\gamma}$ . Однако в растворах с концентрацией, близкой к  $c_{kp}$ , зародыши новой фазы, образующиеся в результате флуктуаций концентраций, разрушаются механическим полем при малых  $\dot{\gamma}$  из-за малой межфазной поверхностной энергии. Следовательно, для разворачивания макромолекулярных клубков, способствующего адсорбции, необходима большая скорость сдвига. Поэтому при  $c_{kp}$  скорость сдвига в точке инверсии максимальна. При  $\dot{\gamma} > 200 \text{ с}^{-1}$  механическое поле уже начинает разрушать гелеподобные надмолекулярные частицы ПДМС, в связи с чем помутнение наблюдается при меньших  $T_f$ , хотя  $\Delta T$  остается положительной. Аналогичное явление наблюдали для растворов ПС и ПЭ [2-4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
2. Вишков С.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
3. Вишков С.А., Пастухова Л.А., Титов Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1408.
4. Вишков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 98.
5. Вишков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993.
6. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 701.
7. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Шамболова Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 3. С. 228.
8. Schmidt J.R., Wolf B.A. // Colloid Polym. Sci. 1979. V. 257. № 11. P. 1188.
9. Kramer-Lucas H., Schenck H., Wolf B.A. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 1627.
10. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 12. С. 920.
11. Vrahopoulos-Gilbert E., McHugh A.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2657.
12. Philippoff W., Ver Strate G. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 267.
13. Rangel-Nafail G., Metzner A.B., Wissbrun K.F. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1187.
14. Barham P.J., Keller A. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 303.
15. Андрианов К.А., Павлова С.А., Твердохлебова И.И., Перцова Н.В., Темниковский В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1816.
16. Вишков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1991.
17. Вишков С.А., Тагер А.А., Гайфулина Н.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 1. С. 25.
18. Flory P.J., Mandelkern L., Kinniger J.B., Shultz W.B. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 12. P. 3364.
19. Коновалов Д.П. // Журн. рус. физ.-хим. об-ва. 1902. Т. 34. С. 738.
20. Winsor P.A. // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. № 6. P. 376.
21. Silberberg A., Kuhn W. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. № 68. P. 21.
22. Burkhardt F., Majer H., Kuhn W. // Helv. Chim. Acta. 1960. V. 43. № 5. P. 1192.
23. Kuhn W., Majer H., Burkhardt F. // Helv. Chim. Acta. 1960. V. 43. № 5. P. 1208.
24. Воронков М.Г., Милешевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. М.: Наука, 1976.
25. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
26. Справочник химика. Л.: Химия, 1971.
27. Тараканова Е.Е., Рябов А.В., Емельянов Д.Н. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 6. С. 786.
28. Ono K., Murakami K. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. № 8. P. 507.
29. Giles W.B. // Nature. 1969. V. 224. № 8. P. 584.
30. Макогон Б.П., Быкова Е.Н., Безрукова М.А., Кленин С.И., Иванюта Ю.Ф., Повх И.Л., Торянник А.И. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49. № 3. С. 378.

31. Кленин В.И., Колниболовчук В.А., Шпакова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 208.
32. Farrel G.J., Keller A., Miller M.J., Pope D.F. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1292.
33. Miles M.J., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1295.
34. Гомлиб Ю.Я., Рыстов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 504.

**Stress-Induced Phase Transitions  
in Polydimethylsiloxane–Methyl Ethyl Ketone System**  
**S. A. Vshivkov, E. V. Rusinova, V. N. Dubchak, and G. B. Zarubin**

*Ural State University  
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia*

**Abstract**—Stress-induced phase transitions in polydimethylsiloxane–methyl ethyl ketone system with the upper critical solution temperature were studied. The inversion of the effect of shear rate on phase transitions was discovered: the miscibility of components increases at low shear rates and decreases at high shear rates. The shear field qualitatively changes the pattern of boundary curves; this suggest that the mechanism of phase separation in solutions changes.