

УДК 541.64:536.7:532.72

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСТВОРАХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НАЛОЖЕНИИ СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ¹

© 1996 г. А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин, В. А. Кожина

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова

111024 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 03.08.95 г.

Исследовано влияние сдвигового деформирования (при варьировании скорости сдвига в широких пределах) на фазовое состояние трех полимерных систем: растворов ПС с различной ММ в смеси циклогексанов: толуол = 58 : 42, ПБ в смеси толуол : этиловый спирт = 70 : 30 и ПВА в этиловом спирте. Для низкомолекулярных ПС влияние деформирования на фазовое состояние системы не обнаружено. Во всех остальных случаях наложение механического поля способствует фазовому расслоению, причем рост температуры аморфного расслоения может составлять до 30 К. Однако при очень больших скоростях сдвига наблюдается тенденция к уменьшению смещения температуры фазового перехода и в некоторых случаях даже улучшение совместимости. Таким образом, для одного и того же раствора в зависимости от уровня действующих напряжений (скоростей сдвига) наблюдается как ухудшение, так и улучшение совместимости компонент.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из принципиальных особенностей полимерных молекул является их способность сравнительно легко изменять конформации под воздействием силовых полей различной природы. Наиболее ярко и многообразно такой эффект проявляется в поведении полимеров и их растворов в механических полях. Вполне естественно, что воздействие механического поля связывают прежде всего с развитием ориентационных процессов в макромолекулярных средах при наложении деформирования, способного изменять конформационный набор макромолекул [1]. При этом речь идет не только об очевидном случае одноосного растяжения, но и о сдвиговых деформациях. Возможность ориентации при сдвиге, видимо, обусловлена тем, что, как следует из фундаментальных геометрических соображений, при простом сдвиге также присутствует нормальная компонента напряжений [2], вызывающая ориентацию.

Ориентация приводит к изменению характера и степени межмолекулярного взаимодействия как макромолекул между собой, так и полимерных молекул с растворителем. Это сказывается на термодинамическом состоянии системы и в конечном счете может привести к изменению фазового состояния двухкомпонентного материала (раствора или смеси двух полимеров) при сохранении постоянной температуры.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09782) и Международного научного фонда (грант MFB 300).

Совокупность литературных данных (см. обзор [3]) свидетельствует о том, что сдвиговое деформирование может оказывать принципиально различное воздействие на положение фазовых переходов в смесях расплавов и растворах полимеров, а именно приводить как к улучшению, так и к ухудшению совместимости. Определенные соображения по поводу причин влияния сдвиговых деформаций на фазовое состояние многокомпонентных полимерных систем и его принципиальных закономерностей, относящихся к поведению кристаллизующихся полимеров в поле напряжения сдвига, были высказаны ранее [4–6].

Эффект влияния деформирования на фазовое состояние системы полимер–растворитель известен довольно давно, однако особенно активный интерес к этому явлению возник после появления работы [7], в которой было показано, что оно имеет достаточно общий характер, и обзора [8], в котором была предложена общая термодинамическая трактовка обсуждаемого эффекта.

В настоящей работе сопоставлено влияние сдвигового деформирования на аморфное расслоение растворов полимеров различного химического строения. При этом существенно, что речь будет идти о серии гибкоцепных полимеров с небольшой величиной сегмента Куна, которые, казалось бы, не слишком склонны к ориентации в сравнительно несильных механических полях. Будет показано, что и в этом случае сдвиговые деформации приводят к смещению температуры фазового расслоения, причем исследуемый эффект может быть очень значительным.

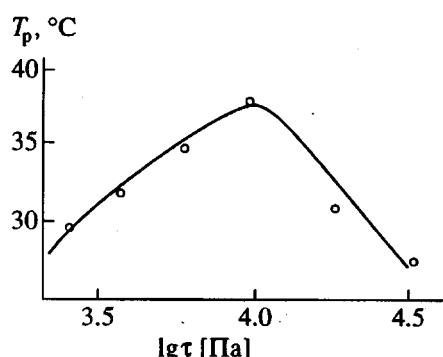


Рис. 1. Зависимость температуры фазового расслоения T_p , определенной по помутнению раствора, от напряжения сдвига для 13%-ного раствора ПС с $M = 3 \times 10^5$ в смеси циклогексанон-этиловый спирт.

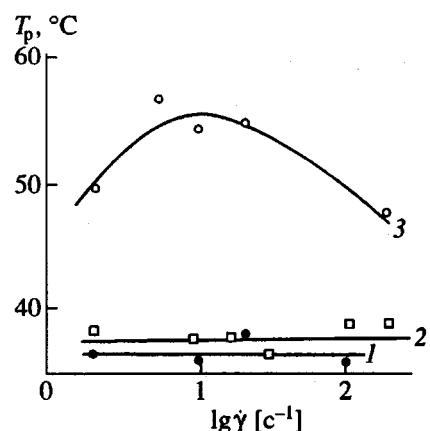


Рис. 2. Зависимость температуры фазового расслоения от напряжения сдвига для 6%-ных растворов ПС с различной ММ в смеси циклогексанон-этиловый спирт. $M = 4 \times 10^4$ (1), 6×10^4 (2) и 3×10^5 (3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали растворы ряда различных полимеров – ПС, ПБ и ПВА.

Использовали промышленные образцы ПС, полученные методом супензионной полимеризации. ММ образцов оценивали по характеристической вязкости, которую измеряли в растворах в хлороформе при 20°C . В работе исследовали три образца ПС со следующими значениями характеристической вязкости: 0.27; 0.295 и 0.98 $\text{дл}/\text{г}$, это отвечает значениям ММ, равным 4×10^4 ; 6×10^4 и 3×10^5 соответственно.

Растворителем служила смесь циклогексанон-этиловый спирт, взятые в соотношении 58 : 42. Содержание полимера в растворе варьировали в пределах 6–25 мас. %.

Опыты проводили с образцом ПБ с узким ММ; полимер получали методом анионной по-

лимеризации. Строение цепи: 87–93% *цис*-1,4-звеньев; 3–8% *транс*-1,4-звеньев; 3–5% *транс*-1,2-звеньев. Значение ММ полимера 5×10^5 .

В качестве растворителя использовали смесь толуол-этанол, взятые в соотношении 70 : 30. Содержание полимера в растворе варьировали в пределах от 3 до 15%.

Исследовали образец ПВА с характеристикой вязкостью, измеренной для раствора в ацетоне при 30°C , равной 0.39 $\text{дл}/\text{г}$, что соответствует $M = 6.3 \times 10^4$.

Растворитель этанол. Опыты проводили с двумя растворами, содержащими 15 и 30% полимера соответственно.

За фазовым состоянием системы следили по изменению мутности по проходящему монохроматическому лучу. За точку перехода принимали такое условие, когда начинается заметный (иногда очень резкий) рост мутности, обусловленный выпадением новой фазы из раствора. Существенно, что образец, подвергаемый наблюдению, находился в однородном поле сдвигового деформирования: рабочая ячейка представляла собой узкий зазор между двумя коаксиальными цилиндрами, которые образовывали рабочую пару ротационного вискозиметра.

Экспериментальная установка и методика исследований подробно описаны в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система ПС-циклогексанон: этанол

Для этой системы была построена диаграмма фазового состояния, которая характеризуется наличием ВКТС, равной 57°C . Сама фазовая диаграмма вполне тривиальна и здесь не приводится.

В отличие от ранее исследованных растворов ПВА в этаноле (см. ниже и в работе [9]) практически в том же диапазоне скоростей сдвига (1 – $1.3 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$) для системы ПС-циклогексанон: этанол наблюдало экстремальное изменение температуры фазового расслоения (рис. 1), т.е. для одной и той же системы удалось обнаружить оба эффекта – ухудшение растворимости (при переходе от стационарного раствора к деформированию с низкими скоростями сдвига) и относительное улучшение совместимости компонентов (в области высоких напряжений и скоростей сдвига).

Обсуждаемый эффект существенно зависит от ММ полимера. Это хорошо видно из рис. 2, откуда следует, что сдвиговое деформирование низкомолекулярных ПС (по крайней мере в исследованном диапазоне скоростей сдвига) не влияет на фазовое состояние системы.

Весьма показательные результаты получаются, если в качестве аргумента использовать не скорость сдвига (как на рис. 2), а напряжение

сдвига. Обобщенные экспериментальные данные для изученной системы представлены на рис. 3 в виде зависимости декремента температуры фазового равновесия ΔT_p от напряжения сдвига τ в широком диапазоне изменения последнего.

Анализ представленных здесь экспериментальных данных позволяет сделать следующее заключение.

Во-первых, напряжение сдвига (а не скорость деформации) является определяющим параметром, от величины которого зависит смещение температуры фазового расслоения для растворов различных концентраций и образцов полимера различной ММ.

Во-вторых, обсуждаемый эффект практически не проявляется до напряжений сдвига порядка 0.1 МПа. Затем при дальнейшем росте напряжений в области значений τ до 10 МПа сдвиговое деформирование приводит к повышению температуры фазового расслоения и, следовательно, к ухудшению совместимости компонент. Это означает, что в таком диапазоне напряжений сдвига система ПС-циклогексанон: этанол ведет себя так же, как и рассмотренная ранее система ПВА-этанол. Однако при превышении указанного предельного значения напряжения сдвига, вызывающего максимальное смещение температуры фазового перехода, дальнейшее увеличение напряжения приводит к снижению температуры фазового перехода. Другими словами, при высоких напряжениях механическое воздействие улучшает совместимость даже по сравнению с "наиудешим" (но не равновесным) состоянием системы.

Указания на возможность улучшения совместимости при сдвиговом деформировании встречались в литературе [10]. Полная кривая такого типа, как показана на рис. 1 и 3, была описана впервые для кристаллизующегося раствора полимера ПА-б в собственном мономере [6]. Затем аналогичные результаты были получены для другого кристаллизующегося полимера на примере системы ПЭ-ксилол [11]. В настоящей работе впервые полная зависимость (с переходом через максимум) температуры фазового расслоения от скорости сдвига получена для аморфного фазового перехода. Таким образом, можно полагать, что этот эффект имеет общее значение для полимерных растворов, расслаивающихся как по кристаллическому, так и по аморфному механизмам.

Наличие двух ветвей указанной выше зависимости свидетельствует о том, что в общем случае наложение сдвиговых деформаций на двухкомпонентные системы приводит к конкуренции различных процессов. Представляется вполне очевидным, что ухудшение растворимости связано с уменьшением конформационной энтропии системы. Видимо, при высоких скоростях сдвига имеет

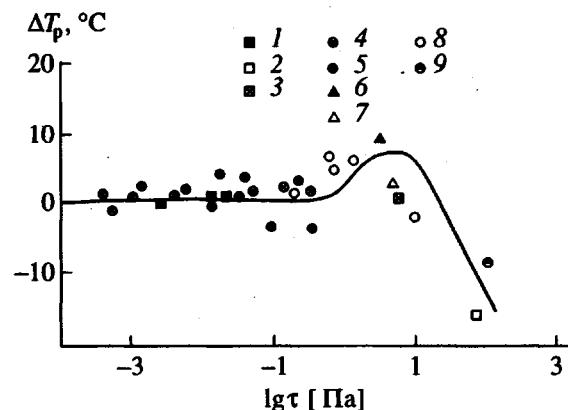


Рис. 3. Зависимость декремента температуры фазового расслоения от напряжения сдвига для системы ПС-циклогексанон: этанол для образцов с $M = 4 \times 10^4$ (1-3), 6×10^4 (4-7) и 3×10^5 (8, 9) и концентрацией 6 (1, 4, 8), 20 (2, 6, 9), 25 (3, 7) и 9 мас. % (5).

место процесс, приводящий к изменению термодинамического потенциала в противоположном направлении; возможно, что здесь определяющую роль начинает играть энергетический фактор.

Система ПБ-толуол: этанол

Для этой системы была построена диаграмма фазового состояния, причем было установлено, что ВКТС составляет 60°C .

В сущности результаты, полученные для этой системы, в целом аналогичны рассмотренным выше для растворов ПС. Действительно, в рассматриваемом случае смещение температуры фазового расслоения в зависимости от напряжения сдвига, как и в случае раствора высокомолекулярного ПС, представляет собой экстремальную зависимость. При очень низких скоростях сдвига, как и в описанном выше случае растворов ПС, смещение температуры перехода незаметно. Но, начиная с некоторого уровня напряжений, наблюдается возрастание температуры фазового расслоения с достижением максимума и последующим ее уменьшением (рис. 4). Это опять-таки связано с наложением двух противодействующих механизмов изменения термодинамического потенциала системы, зависящих от напряжения сдвига.

Интересно отметить, что и в этом случае зависимость декремента температуры фазового перехода от напряжения сдвига (но не от скорости сдвига) является единой для растворов различных концентраций.

Фазовый переход приводит к экстремальному ходу температурной зависимости вязкости, причем максимум отвечает температуре фазового

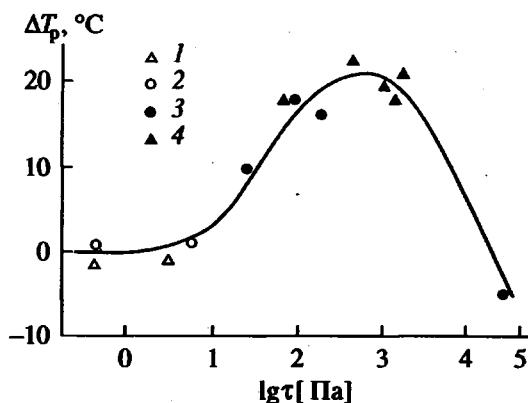


Рис. 4. Зависимость декремента температуры фазового расслоения от напряжений сдвига для системы ПБ–толуол : этанол для образцов с концентрацией 3 (1), 6 (2), 10 (3) и 15 мас. % (4).

расслоения (рис. 5). Падение вязкости после точки фазового расслоения, очевидно, обусловлено выделением полимера из раствора. Вследствие этого вязкость менее концентрированного раствора резко снижается. В соответствии с основными результатами настоящей работы видно, что положение максимума вязкости (т.е. температуры фазового перехода) зависит от наложенной скорости сдвига.

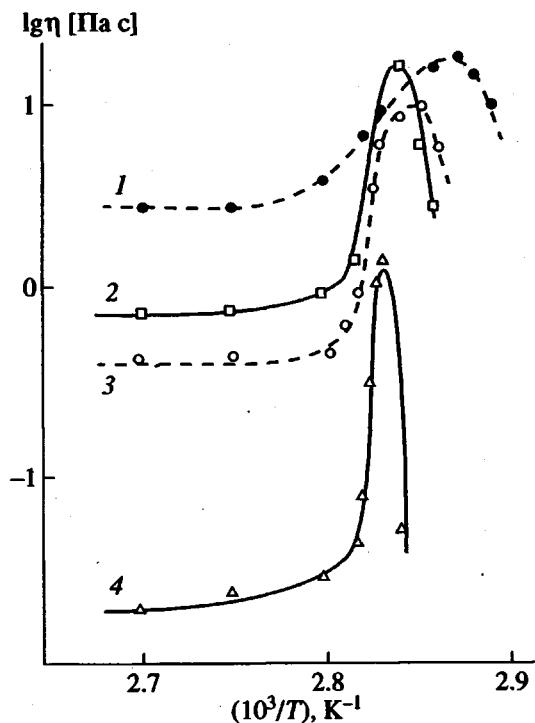


Рис. 5. Температурная зависимость эффективной вязкости 15%-ного раствора ПБ в смеси толуол : этанол при различных скоростях сдвига 27 (1), 40.5 (2), 48.6 (3) и 145.8 с⁻¹ (4).

При дальнейшем обсуждении рассматриваемой проблемы будут также использованы экспериментальные данные, полученные для третьей системы ПВА–этанол, приведенные в работе [9].

Сопоставление трех серий экспериментальных данных показывает, что растворы различных гибкоцепных полимеров (ПВА, ПС и ПБ) качественно характеризуются однотипным поведением в механическом поле. Как показывают полученные данные, зависимость смещения температуры фазового расслоения состоит из трех различных участков, представляющих поведение раствора при наложении сдвиговых напряжений. При малых напряжениях деформирование не вызывает заметного изменения температуры фазового расслоения. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к росту температуры фазового расслоения, т.е. к ухудшению растворимости. После достижения некоторого уровня напряжений сдвига наблюдается относительное улучшение совместимости.

Обобщение всех полученных экспериментальных данных для трех различных исследованных полимеров представлено на рис. 6 в виде зависимости декремента температуры фазового расслоения от напряжения сдвига. Как видно, для всех изученных растворов (полимеров различного строения, разных ММ и концентраций) зависимость смещения температуры фазового расслое-

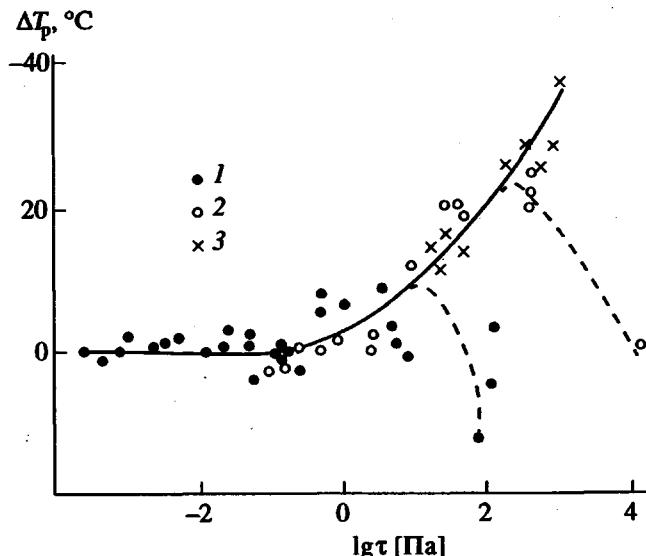


Рис. 6. Обобщенная зависимость декремента температуры фазового расслоения от напряжений сдвига для всех исследованных растворов различных концентраций: 1 – растворы ПС, по рис. 3; 2 – растворы ПБ, по рис. 5; 3 – растворы ПВА, по экспериментальным данным работы [9].

ния от напряжения может быть аппроксимирована единой кривой в области роста декремента температуры фазового перехода. Однако предельно высокое достижимое значение декремента, после которого наблюдается снижение температуры перехода, оказывается различным для сопоставляемых полимеров. По-видимому, подобие зависимостей ΔT_p от напряжения сдвига в области роста ΔT_p обусловлено близкими значениями гибкости макромолекулярной цепи всех трех исследованных полимеров.

В то же время причины перехода к ниспадающей ветви кривой на рис. 6 не так очевидны. При этом нельзя исключить определенного влияния условий эксперимента на снижение декремента температуры перехода, в частности роли геометрической схемы деформирования. Обычно в качестве причины улучшения совместности под влиянием деформирования в области высоких скоростей (напряжений) сдвига выдвигают такие кинетические факторы как разрушение первичных зародышей новой фазы. Однако нельзя исключить и более глубокие чисто термодинамические причины, т.е. изменение знака разности химических потенциалов двух состояний системы в зависимости от напряжения сдвига, как предполагалось в обзоре [3]. Тем не менее представляется, что причины перехода через максимум и снижения температуры фазового расслоения нуждаются в дальнейшем изучении.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Г.К. Шамболовой за предоставленные результаты измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин С.Г., Малкин А.Я. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Папкова С.П., Малкина А.Я. М.: Химия, 1980.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. // Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
3. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
4. Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Chalykh A.E. // Polymer. 1981. V. 22. P. 1373.
5. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 701.
6. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 141.
7. Ver Strate J., Philippoff W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 267.
8. Rangel-Nafaile C., Metzner A.B., Wissburn K.F. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1187.
9. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Шамболова Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 228.
10. Колниболовчук Н.К., Любина С.Я., Солонина Н.А., Курлянкина В.И., Молотков В.А., Кленин В.И., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 354.
11. Вишков С.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.

Phase Separation in Solutions of Flexible-Chain Polymers under the Action of Shear Deformation

A. Ya. Malkin, S. G. Kulichikhin[†], and V. A. Kozhina

Petrov Plastics Institute
Perovskii proezd 35, Moscow, 111024 Russia

Abstract—The effect of shear deformation (in a wide range of variations in shear rate) on the phase state was studied for three polymer systems: for the solutions of PS of different molecular masses in a cyclohexanone/toluene (58 : 42) mixture, for the solutions of PB in a toluene/ethanol (70 : 30) mixture, and for PVA in ethanol. In the case of low-molecular-mass PS, no effect of shear deformation on their phase state was observed. In all other cases, phase separation was shown to be assisted by the action of mechanical field, and an increase in the temperature of amorphous separation may be as high as 30 K. However, at high shear rates, this shift in phase transition temperatures tends to decrease, and in some cases, even the compatibility may be even enhanced. Hence, depending on the magnitude of the applied shear stress (shear rates), the compatibility between the components of the same polymer solution can either decrease or improve.