

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ, ВЫЗВАННЫЕ ВНЕШНИМ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ (ОБЗОР)

© 1997 г. Е. В. Русинова, С. А. Вшивков

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 09.01.97 г.  
Принята в печать 21.05.97 г.

Обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния механических напряжений на фазовые переходы в системах полимер–полимер с нижними и верхними критическими температурами растворения, а также с кристаллическим разделением фаз. Рассмотрен механизм влияния сдвигового и растягивающего полей на положение пограничных кривых (бинодалей, кривых ликвидуса) полимерных систем.

### ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы в полимерных системах во многом определяют их структуру и механические свойства, в связи с чем исследованиям фазовых равновесий уделяется большое внимание [1–6].

В процессе эксплуатации и переработки полимерные системы подвергаются различным механическим воздействиям (деформациям сдвига, растяжения, сжатия и т.д.). Направленное механическое воздействие является основным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Так, молекулярная ориентация, реализующаяся при деформировании расплавов или растворов, зафиксированная фазовым переходом (кристаллизацией), открыла возможность получения высокомодульных волокон.

Согласно предположению Френкеля [7], механическое воздействие должно приводить к смещению бинодалей и кривых ликвидуса. За последние 40 лет опубликовано большое число работ по изучению влияния механических воздействий на фазовые переходы в растворах полимеров. Уже не подлежит сомнению тот факт, что механическое напряжение выступает в качестве самостоятельного термодинамического фактора, определяющего положение бинодалей и кривых ликвидуса [8]. Выявлены основные закономерности влияния гибкости цепи, концентрации и ММ полимера, типа фазового разделения, напряжения и скорости

сдвига на фазовые переходы в растворах полимеров, вызванные механическим полем<sup>1</sup> [8–20].

Для смесей полимеров результаты изучения фазовых переходов, вызванных механическим полем, разрознены и противоречивы. Цель данного обзора – обобщение и анализ экспериментальных и теоретических исследований в этой области, выполненных за последние годы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Системы с аморфным  
разделением фаз

Первое сообщение об улучшении совместимости компонентов в полимерной смеси при течении опубликовано в работе [21] для системы с НКТР ПС–поливинилметиловый эфир (ПВМЭ). Используя вискозиметрический метод для определения температур фазового разделения  $T_{\text{ф.р.}}$ , авторы [21] показали, что сдвиговое поле приводит к повышению  $T_{\text{ф.р.}}$  на 2–7 К, т.е. к расширению гомогенной области. Величина смещения пограничной кривой  $\Delta T$  зависит от эластической энергии  $E_s$ , запасаемой системой при течении, которая,

<sup>1</sup> Под механическим полем понимается поле векторов напряжений, возникающих в системе при ее деформировании.

согласно работе [22], связана с первой разностью нормальных напряжений  $N_1$ :

$$E_s = \frac{3kT}{2} \left( \sum_i n_i \frac{(r^2 - r_0^2)_i}{r_{0i}^2} \right) = \frac{N_1}{2} = J\tau^2,$$

где  $E_s$  – энергия, запасаемая единицей объема системы;  $r, r_0$  – длина сегментов при течении и в статических условиях;  $n_i$  – число  $i$ -х сегментов;  $J$  – податливость;  $\tau$  – напряжение сдвига. Авторы [21] показали, что варьируя  $N_1$ , можно построить семейство фазовых диаграмм данной системы.

Позже для этой же системы было показано [23, 24], что растягивающее течение со скоростью деформирования  $0.5\text{--}3.0\text{ c}^{-1}$  также вызывает гомогенизацию смеси, что проявляется в исчезновении мутности. Прозрачность появляется не мгновенно, а после определенного времени деформирования, зависящего от скорости растяжения и температуры. Просветление системы наблюдается в области наибольшего растяжения. Достигнутое повышение  $T_{\phi, p}$  составило более 10 К. После прекращения течения фазовое разделение восстанавливалось за 20–120 с в зависимости от температуры и предварительно приложенной скорости растяжения. Давление, вызывающее гомогенизацию, составляло 100–200 МПа. Повышение  $T_{\phi, p}$  было обнаружено и при сдвиговом течении.

Индуцированное растягивающим и сдвиговым течением фазовое разделение смеси ПС–ПВМЭ при температурах, на 4–40 К ниже температур бинодали, определенной в статических условиях, впервые обнаружено в работе [24]. Фазовое разделение происходило тогда, когда нормальные напряжения превышали критическую величину  $\sim 30$  МПа. Появление гетерогенных областей ниже бинодали с НКТР для растворов полимеров в сдвиговом поле было предсказано Вольфом с сотр. [20]. Авторы работы [24] полагают, что деформирование системы приводит к двум процессам: к уменьшению конформационных степеней свободы макромолекул, следовательно, к уменьшению энтропии смешения, что вызывает ухудшение смешиваемости компонентов, и к увеличению числа контактов, обусловленных специфическими взаимодействиями между макромолекулами, что вызывает улучшение совместимости компонентов из-за уменьшения энталпии смешения. Энталпийный вклад преобладает при малых деформациях и высоких температурах, а энтропийный – при высо-

ких деформациях и низких температурах [24]. С увеличением вязкости смесей энтропийный вклад больше.

Авторы работы [25] также обнаружили улучшение растворимости компонентов в смеси ПС–ПВМЭ при течении между параллельными дисками со скоростью деформирования  $\dot{\gamma} = 0.16\text{ c}^{-1}$ . При этом смещение фазовой диаграммы в область более высоких температур увеличивалось с ростом напряжения сдвига от 30 до 1000 Па. Путем изучения флуоресценции было показано [25], что механическое поле разрушает двухфазные домены, что в итоге приводит к смещению на молекулярном уровне. Размер флуктуаций концентраций уменьшается постепенно с  $\dot{\gamma}$ .

Три системы с НКТР (сополимер этилена и винилацетата–хлорированный ПЭ, полизобутил-ацетат–хлорированный ПЭ, ПС–ПВМЭ) были изучены в работе [26], где показано, что в зависимости от интенсивности сдвигового поля может приводить как к снижению, так и к повышению НКТР. При низких скоростях деформирования  $T_{\phi, p}$  уменьшается, при высоких ( $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{kp}$ ) – увеличивается; величина  $\Delta T \sim 30$  К. Авторы работы [27] полагают, что механическое поле разрушает надмолекулярные образования и имеется критическое значение напряжения сдвига  $\tau_{kp}$ , необходимое для гомогенизации смеси.

Существенное понижение НКТР ( $\Delta T \sim 40$  К) при малых  $\dot{\gamma} = 1.5\text{--}4\text{ c}^{-1}$  для системы ПС–ПВМЭ обнаружено в работе [28], авторы которой полагают, что критическим параметром расслаивания является не  $\dot{\gamma}$ , а произведение ( $\dot{\gamma} \cdot \tau$ ), определяющее скорость подвода энергии к единице объема смеси. При 353 К ( $\dot{\gamma} \cdot \tau$ ), необходимое для фазового разделения, больше 30 кПа/с. Вызванное сдвигом фазовое разделение происходит по спинодальному механизму. Однако эти же авторы в другой работе [29] приводят данные об улучшении смешиваемости компонентов системы ПС–ПВМЭ при сдвиговом течении. Увеличение  $T_{\phi, p}$  выше статической температуры спинодали  $\Delta T$  связано со скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$ :  $\Delta T/T_{\phi, p} = (0.015 \pm 0.002)\dot{\gamma}^n$ .

Douglas [30] полагает, что в системе ПС–ПВМЭ  $T_{\phi, p}$  изменяется только в направлении течения, при этом  $\Delta T \sim \dot{\gamma}^{8/15}$ . В направлении, перпендикулярном течению,  $T_{\phi, p}$  не изменяется. Таким образом, в смесях не должно быть значительного смещения  $T_{\phi, p}$ .

В работе [31] измерены вязкость и светорассеяние смесей ПММА с сополимером стирола и акрилонитрила (система с НКТР). Было обнаружено, что белые “молочные” пленки становились

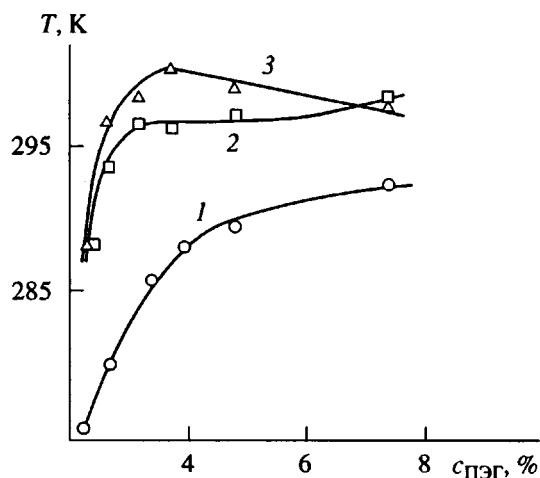


Рис. 1. Пограничные кривые системы ПЭГ ( $\bar{M}_n = 800$ )–ППГ ( $\bar{M}_n = 3100$ ) в статических (1) и динамических (2, 3) условиях.  $\dot{\gamma} = 248$  (2) и  $47 \text{ c}^{-1}$  (3).

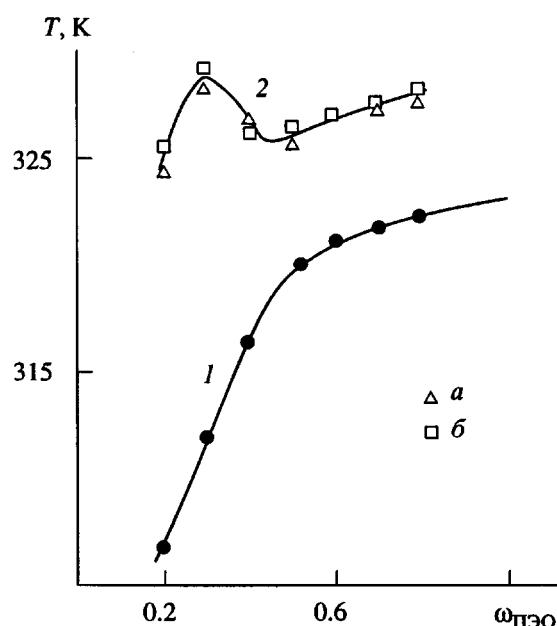


Рис. 2. Пограничные кривые системы ПЭО ( $\bar{M}_w = 3 \times 10^4$ )–ПВА ( $\bar{M}_n = 1 \times 10^5$ ), определенные в статических (1) и динамических (2) условиях:  $\dot{\gamma} = 150$  (а),  $30 \text{ c}^{-1}$  (б).

прозрачными при высоких  $\dot{\gamma}$ , т.е. наблюдалось повышение НКТР. Для  $\Delta T \sim 32$  К гомогенизация реализуется при критическом  $\tau_{kp} = (0.8-1.0) \times 10^5$  Па. По реологическим данным этот переход имеет место при несколько больших  $\tau_{kp}$ , чем по дан-

ным помутнения. После прекращения деформирования смеси становились гетерогенными со структурой, отвечающей спинодальному распаду.

Hashimoto с сотр. [32, 33] изучили с помощью неупругого рассеяния света молекулярный механизм гомогенизации системы полибутилен–сополимер стирола с бутиленом (ВКТР более  $400^\circ\text{C}$ ), вызванный одноосным сжатием. Авторы показали, что размер флюктуаций концентрации в направлении, параллельном оси сжатия, уменьшается, а в перпендикулярном направлении – увеличивается. В целом механическое воздействие приводит к уменьшению флюктуаций концентрации, и мутные пленки становятся прозрачными. Система с ВКТР (полистирол–полизобутилен) была изучена и в работе [34], в которой авторы также обнаружили гомогенизацию смесей в сдвиговом поле. Улучшение совместимости обнаружено и для системы сополимер стирола с акрилонитрилом–поликарбонат при очень высоких  $\dot{\gamma} \sim 10^7 \text{ c}^{-1}$  [35].

Ухудшение взаимной растворимости компонентов в полимерных смесях в сдвиговом поле обнаружено в работах [36–38]. Спинодальный распад, вызванный растяжением пленок ПС–дегидрированный ПС, был изучен методом рассеяния нейтронов в работе [39]. Этому же вопросу посвящены работы [40–48].

#### Системы с кристаллическим разделением фаз

Работы по изучению влияния механического поля на положение кривых ликвидуса полимерных систем практически отсутствуют. На сегодняшний день изучены только две системы: ПЭГ–полиоксипропиленгликоль (ППГ) [14] и ПЭО–ПВА [49] в сдвиговом поле. Обнаружено существенное повышение температуры кристаллического фазового разделения ( $\Delta T \sim 10-16$  К) (рис. 1, 2). При этом зависимости  $\Delta T-\dot{\gamma}$  описываются кривой с максимумом. Данное явление связывают [7, 13] с протеканием в системе двух противоположных процессов – ориентации макромолекул при течении, что способствует кристаллизации, и разрушения механическим полем зародышей новой фазы, что ей препятствует. Зависимость  $\Delta T$  от состава смеси также описывается кривой с максимумом; это обусловлено образованием флюктуационной сетки зацеплений с участием молекул кристаллизующегося полимера. Увеличение плотности такой сетки с ростом концентрации кристаллизующегося полимера начинает препятствовать протеканию ориентационных процессов и уменьшению  $\Delta T$ .

Следует отметить, что сдвиговое поле приводит к изменению формы пограничных кривых, что было предсказано Barham и Keller [50] для растворов полимеров: на кривой ликвидуса появляется плоский участок или участок, выпуклый кверху.

Изменение формы пограничной кривой может быть связано с изменением механизма фазового распада систем, индуцированного сдвиговым полем [51].

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

De Gennes с сотр. [52] одними из первых предположили, что в системах, подвергаемых механическому воздействию, необходимо учитывать дополнительное взаимодействие между компонентами, зависящее от ориентации. К такому же выводу пришли авторы работы [53].

Авторы работы [54] предложили модель перехода от двух фаз к одной для полимерной смеси, подвергнутой сдвиговому течению, и предсказали необходимость критического напряжения сдвига  $\tau_{kp}$  для такого перехода. Отсюда следует возможность использования механического напряжения для приготовления совместимых пленок при температурах, при которых невозмущенный расплав был бы внутри спинодали выше НКТР. После прекращения деформирования в результате спинодального распада образуется та же структура пленки, что и при переводе смеси в спинодальную область вследствие резкого изменения температуры. Таким образом,  $\tau$  и  $T$  могут быть взаимозаменяемыми параметрами, определяющими термодинамическую устойчивость и структуру полимерных смесей.

Свои расчеты авторы работы [54] проверили экспериментально, изучив увеличение совместимости при сдвиговом течении для системы ПММА–сополимер стирола и акрилонитрила. Получено выражение для  $\tau_{kp}$  и рассчитанные значения  $\tau_{kp}$  совпали с экспериментальными [55].

Свободная энергия образования закрытой системы из двух компонентов без течения определяется температурой, давлением и составом. Согласно работе [56], при невысоких температурах

$$(\mu_A - \mu_A^0) = RT \left[ \frac{1}{\bar{X}_A} \ln \varphi_A + \left( \frac{1}{\bar{X}_A} - \frac{1}{\bar{X}_B} \right) \varphi_B + \chi \varphi_B^2 \right],$$

где  $\mu_A$  – химический потенциал моля звеньев полимера A в смеси;  $\mu_A^0$  – химический потенциал моля звеньев чистого компонента A;  $\bar{X}_A, \bar{X}_B$  – степень

полимеризации A и B;  $\varphi_A, \varphi_B$  – объемные доли полимеров A и B;  $\chi$  – параметр Флори–Хаггинса.

При течении свободная энергия образования системы  $\Delta G$  состоит из двух вкладов [54]:

$$\Delta G = \Delta G_{cm} + \Delta G_{el}$$

Здесь  $\Delta G_{cm}$  – свободная энергия смешения в статических условиях,  $\Delta G_{el}$  – вклад эластической энергии, обусловленный механическим полем.

Таким образом, используется то же предположение, что и для текущих растворов полимеров [9, 18, 19]. В работе [57] предложено уравнение

$$\Delta G_{el} = \frac{NRT}{2} (\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2),$$

где  $\alpha_i$  – кратность вытяжки цепей макромолекул между узлами зацеплений вдоль главных осей эллипсоидов, которыми моделируются макромолекулы,  $N$  – плотность узлов зацеплений. Изменение химического компонента при сдвиге, обусловленное эластическими свойствами макромолекул, может быть записано [54] следующим образом:

$$\Delta \mu_{el A} = -\frac{a^2 \rho^2 M_A H^2 M_c \tau^2}{2 c^4 R T}$$

Здесь  $M_A$  – ММ звена A (дискретной фазы); все остальные символы для фазы B:  $a$  – коэффициент термического расширения,  $\rho$  – плотность полимера,  $M_c$  – критическая ММ, начиная с которой показатель степени в уравнении  $\eta = KM^b$  изменяется от 1 до 3.5;  $H = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ ;  $c$  – концентрация полимера.

Сопоставляя  $\Delta \mu_A$  и  $\Delta \mu_{el A}$  авторы [54] пришли к выводу, что гомогенизация системы в сдвиговом поле начинается с некоторого критического значения напряжения сдвига  $\tau_{kp}$

$$\tau_{kp}^2 = QRT^2 \left\{ \frac{1}{\bar{X}_A} \ln \varphi_A + \left( \frac{1}{\bar{X}_A} - \frac{1}{\bar{X}_B} \right) \varphi_B + \chi \varphi_B^2 \right\}$$

$$Q = 0.035 \frac{\rho_B^2 R}{M_A M_C H_B^2}$$

Рассчитанное для смеси ПММА–сополимер стирола и акрилонитрила значение  $\tau_{kp} \sim (0.5–1.2) \times 10^5$  Па хорошо согласуется с экспериментальным  $\tau_{kp} \sim (0.8–1.0) \times 10^5$  Па.

Kammer с сотр. [58, 59] предложили учитывать вклад эластической свободной энергии, используя первую разность нормальных напряжений  $N_1$  [60, 61]

$$\Delta G_{\text{эл}} = (1/2)VN_1$$

( $V$  – мольный объем системы).

Введя параметры приведения температуры  $T^*$ , давления  $p^*$  и объема  $V^*$ , используемые в теории Флори [62], авторы [58, 59] получили уравнение

$$\frac{\Delta G_{\text{эл}}}{RT} = \frac{V^* p^* \tilde{V} \tilde{N}_1}{2RT^* \tilde{T}},$$

где  $\tilde{N}_1 = N_1/p^*$ ;  $\tilde{T} = T/T^*$ ;  $\tilde{V} = V/V^*$  (методы их расчета описаны в книге [4]).

Зависимость приведенной разности нормальных напряжений от состава смеси имеет вид

$$\tilde{N}_1 = \tilde{N}_{1A}\phi_A + \tilde{N}_{1B}\phi_B + \Delta\tilde{N}_1\phi_A\phi_B$$

Здесь  $\phi_i$  – объемная доля  $i$ -го компонента,  $\tilde{N}_{1i}$  – приведенная разность нормальных напряжений  $i$ -го компонента,  $\Delta\tilde{N}_1$  – величина, учитывающая отклонение разности нормальных напряжений от аддитивности и зависящая от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

Эластическая энергия, вызванная течением, представляется в виде

$$\frac{\Delta G_{\text{эл}}}{RT} = \frac{V_A^* p_A^* \tilde{V}_A}{2RT_A^* \tilde{T}_A} \Delta\tilde{N}_1 \phi_A \phi_B, \quad (1)$$

а энергия смешения Гиббса в отсутствие течения

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_A}{r_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{r_B} \ln \phi_B + X \phi_A \phi_B,$$

где  $r_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента, параметр свободной энергии

$$X = -\frac{U_A}{RT} 2X_{AB} + \frac{C_{vA}}{R} \frac{7}{8} \Gamma^2, \quad (2)$$

$C_{vA}$  – мольная теплоемкость,  $U_A$  – мольная конфигурационная энергия,  $X_{AB}$  и  $\Gamma$  отражают вклады взаимодействия и свободного объема соответственно.

С учетом эластической энергии

$$X = -\frac{U_A}{RT} \left( 2X_{AB} + \frac{1}{2} \Delta\tilde{N}_1 \tilde{V}_A^2 \right) + \frac{C_{vA}}{R} \frac{7}{8} \Gamma^2$$

Высокомолекулярные полимеры совместимы при  $X < 0$ . Вклад свободного объема всегда положителен.

Изменение температуры спинодали, вызванное течением, представляется как

$$\Delta T^{\text{сп}} = \Delta G_{\text{эл}}^{\text{сп}} / \Delta S^{\text{сп}},$$

где

$$\Delta G_{\text{эл}}^{\text{сп}} = -p_A^* V_A^* \tilde{V}_A \Delta\tilde{N}_1,$$

$$\text{а } \Delta S^{\text{сп}} = 2R\tilde{T}^{\text{сп}} (\partial X / \partial \tilde{T})_{T^{\text{сп}}}$$

Для систем с НКТР параметр свободной энергии растет с температурой:  $(dX/dT) > 0$ . Следовательно, знак  $\Delta T$  определяется только знаком  $\Delta\tilde{N}_1$ . Для  $\Delta\tilde{N}_1 < 0$   $\Delta T > 0$  и наоборот. Для систем с ВКТР  $(dX/dT) < 0$ . Следовательно,  $\Delta T > 0$  при  $\Delta\tilde{N}_1 > 0$ . Уравнения (1) и (2) можно использовать для расчета бинодалей в статических условиях и в сдвиговом поле.

Экспериментально обнаружено повышение  $T_{\Phi,p}$  системы ПММА–сополимер стирола и акрилонитрила на  $\sim 15$  К при увеличении скорости сдвига от 0 до  $4 \text{ с}^{-1}$ . Сдвиг подавляет фазовое разделение и увеличивает область гомогенности.

Для системы ПММА–сополимер стирола и акрилонитрила

$$\begin{aligned} X_{AB} &= \beta \chi_{\text{ММА/стирол}} + (1 - \beta) \chi_{\text{ММА/акрилонитрил}} - \\ &\quad - \beta(1 - \beta) \chi_{\text{стирол/акрилонитрил}} \\ \Gamma &= \beta \delta_{\text{стирол}} + (1 - \beta) \delta_{\text{акрилонитрил}} - \\ &\quad - 2\beta(1 - \beta) \chi_{\text{стирол/акрилонитрил}}, \end{aligned}$$

где  $\beta$  – мольная доля стирола в указанном сополимере. Параметры индивидуального взаимодействия сегментов (ММА, стирола, акрилонитрила)  $\chi_{\text{ММА/стирол}} = 0.01$ ,  $\chi_{\text{ММА/акрилонитрил}} = 0.05$ ,  $\chi_{\text{стирол/акрилонитрил}} = 0.12$ ,  $\delta_{\text{стирол}} = 0.02$ ,  $\delta_{\text{акрилонитрил}} = 0.13$ .

Wolf с сотр. [63, 64] рассчитали влияние сдвига на фазовые переходы в модельной системе А ( $M = 1.5 \times 10^5$ ) – В ( $M = 2 \times 10^5$ ) с НКТР при предположении  $\Delta G^{\dot{\gamma} > 0} = \Delta G^0 + \Delta G^s$  и показали, что с ростом  $\dot{\gamma}$  область гомогенности сначала расширяется, затем сужается ниже равновесного значения и потом снова увеличивается, т.е. должны быть две точки инверсии, обусловленные влиянием механического поля на смешиваемость компонентов в системе полимер–полимер (для растворов, теоретически, только одна).

В растворах полимеров только один высокомолекулярный компонент запасает энергию, в смесях – оба. В статических условиях ( $\dot{\gamma} = 0$ )

$$\begin{aligned}\Delta\mu_A/(N_A RT) &= \\ &= N_A^{-1} \ln \varphi_A + (N_A^{-1} - N_B^{-1}) \varphi_B + g \varphi_B^2 \\ \Delta\mu_B/(N_B RT) &= \\ &= N_B^{-1} \ln \varphi_B + (N_B^{-1} - N_A^{-1}) \varphi_A + g \varphi_A^2,\end{aligned}$$

где  $N_A$  и  $N_B$  – числа сегментов А и В в полимерах,  $g$  – параметр Флори–Хаггинса, не зависящий от  $\varphi_i$ ,

$$g_{kp} = 0.5(N_A^{0.5} + N_B^{0.5})^2$$

Вблизи НКТР

$$g = g_{kp} + g_1(T - T_{kp}), \quad g_1 = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

Запасенная энергия

$$G^s = (\omega_A V_A + \omega_B V_B) \langle J^0 \rangle \langle \eta \rangle^2 \dot{\gamma}^2 |\langle \eta \rangle \dot{\gamma}|^{-2d^*},$$

где  $V_A$ ,  $V_B$  – мольные объемы компонентов,  $\langle J^0 \rangle$  – стационарная сдвиговая податливость,  $\langle \eta \rangle$  – вязкость гомогенной смеси при скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ ,  $d^* = (d \ln \langle \eta \rangle) / (d \ln \dot{\gamma})$ . Зная вязкость при нулевой скорости сдвига  $\langle \eta_0 \rangle$  и характеристическое время

релаксации  $\langle \tau_0 \rangle$  смеси, можно рассчитать как вязкость при данной  $\dot{\gamma}$ , так и параметр  $d^*$ , используя теорию Graessly [65]

$$\eta/\eta_0 = g^{1.5}(\theta) h(\theta)$$

$$\theta = (\eta/\eta_0)(\dot{\gamma}\tau_0/2)$$

$$g(\theta) = (2/\pi)[\operatorname{arcctg} \theta + \theta/(1+\theta^2)]$$

$$h(\theta) = (2/\pi)[\operatorname{arcctg} \theta + \theta(1-\theta^2)/(1+\theta^2)^2]$$

В стационарном состоянии сдвиговая податливость

$$J^0 = \tau_0/\eta_0.$$

Характеристические вискозиметрические времена релаксации чистых компонентов приравнены временем Rouse [66]

$$\tau_0 = \tau_R = 6\eta_0/(\pi^2 \rho RT)$$

Для расчета вязкости при  $\dot{\gamma} = 0$  использовали уравнение

$$\eta_0 = K[M(\text{кг/моль})]^{3.4}, \quad K = 10^{-3} \text{ Па с}$$

( $\rho$  – плотность расплава,  $K$  – постоянная величина для данной температуры).

Для расчета вязкости и податливости гомогенных смесей из вязкостей и податливостей чистых компонентов применяют соотношения [67]

$$\eta_0^{1/3.4} = \omega_A \eta_{0A}^{1/3.4} + \omega_B \eta_{0B}^{1/3.4}$$

$$J^0 = (\omega_A \eta_{0A}^{4.4/3.4} J_A^0 + \omega_B \eta_{0B}^{4.4/3.4} J_B^0) / \eta_0^{4.4/3.4},$$

где  $\omega_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента.

Выражение для запасенной энергии выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}G^s &= G_A^s + \omega_B (G_B^s - G_A^s - a) + \\ &\quad + a \omega_B^c \exp[b(1 - \omega_B^d)]\end{aligned}$$

( $a, b, c, d$  – постоянные, зависящие от  $\dot{\gamma}$ ).

Авторы работ [58, 59] рассчитали фазовые диаграммы и показали, что зависимость  $\Delta T = T_{\Phi, p}(\dot{\gamma} > 0) - T_{\Phi, p}(\dot{\gamma} = 0)$  от  $\dot{\gamma}$  имеет две точки инверсии, т.е. с ростом  $\dot{\gamma}$  последовательно должны наблюдаться следующие явления, сдвиговое растворение, сдвиговое расслаивание, сдвиговое растворение. С уменьшением ММ полимера эти эффекты начинаются при больших  $\dot{\gamma}$ . Влияние

сдвига, независимо от его знака, больше для смесей, в которых концентрация более высокомолекулярного компонента выше. Теоретическому рассмотрению влияния механического поля на фазовые переходы в смесях полимеров посвящены также работы [30, 68–70].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системах полимер–полимер с аморфным разделением фаз механическое воздействие (деформации сдвига, растяжения и т.п.) приводит к изменению конформаций макромолекул, к изменению взаимодействия между макромолекулами и, в итоге, к фазовому распаду систем. В некоторых случаях механические напряжения улучшают взаимную растворимость компонентов, что проявляется в соответствующем смещении пограничных кривых, понижении ВКТР и повышении НКТР. Улучшение совместимости компонентов в полимерных смесях наблюдается при механических напряжениях, больших некоторого критического значения, величина которого зависит от ММ компонентов. Зависимость  $\Delta T$  – напряжение (скорость) сдвига имеет две точки инверсии, т.е. с ростом  $\tau$  и  $\dot{\gamma}$  взаимная растворимость компонентов вначале улучшается, потом ухудшается и затем снова улучшается.

Для смесей полимеров с кристаллическим разделением фаз улучшение растворимости компонентов при сдвиге не обнаружено. Механическое воздействие приводит только к повышению  $T_{\text{пл}}$  кристаллического компонента в расплаве и смесях. Повышение  $T_{\text{пл}}$  обусловлено уменьшением энтропии системы вследствие ориентации макромолекул при сдвиге. Наибольшее повышение  $T_{\text{пл}}$  наблюдается в области умеренно-концентрированных растворов кристаллизующегося компонента. При этом имеет место изменение формы пограничной кривой, что может быть связано с изменением механизма фазового распада полимерных смесей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
- Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
- Барченев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия в растворах полимеров. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1991. С. 100.
- Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. Санкт-Петербург: Химия, 1992.
- Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 3. С. 362.
- Frenkel S. // Pure. Appl. Chem. 1974. V. 38 № 112. P. 117.
- Вшивков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993.
- Silberberg A., Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. № 5. P. 450.
- Ver Strate G., Philipoff W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. № 4. P. 267.
- Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
- Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 701.
- Вшивков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 603.
- Вшивков С.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
- Вшивков С.А., Пастухова Л.А., Титов Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1408.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 98.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В., Дубчак В.Н., Зарубин Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 844.
- Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2657.
- Rangel-Nafaile C., Metzner A.B., Wissbrun K.F. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1187.
- Wolf B.A. // Rheological Modelling Thermodynamical and Statistical Approache Lecture Notes in Physics. 1991. V. 381. P. 194.
- Mazich K.A., Carr S.H. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 10. P. 5511.
- Bird R.B., Armstrong R., Hassager D. Dynamics of Polymeric Liquids. New York: Wiley, 1977.
- Katsaros J.D., Malone M.F., Winter H.H. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 16. № 1. P. 83.
- Katsaros J.D., Malone M.F., Winter H.H. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 20. P. 1434.
- Cheikh-Larbi F.B., Malone M.F., Winter H.H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3532.
- Hindawi J.A., Higgins J.S., Weiss R.A. // Polymer. 1992. V. 33. № 12. P. 2522.

27. Hindawi J., Higgins J.S., Galambos A.F., Weiss R.A. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 2. P. 670.
28. Mani S., Malone M.F., Winter H. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 21. P. 5671.
29. Mani S., Malone M.F., Winter H., Halary J.Z., Monnier Z. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 19. P. 5451.
30. Douglas J.F. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 5. P. 1468.
31. Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K. // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. № 5. P. 351.
32. Hashimoto T., Jzumitani T., Takenaka M. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 5. P. 2293.
33. Hashimoto T., Jzumitani T. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1985. V. 26. № 2. P. 66.
34. Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A. // *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1991. V. 32. № 1. P. 513.
35. Takanashi H., Matsuoka T., Ohta T., Fukumori K., Keorauchi T., Kamigaito O. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1988. V. 36. № 7. P. 1821.
36. Masao D., Akira O. // *J. Phys. Sci.* 1992. V. 2 № 8. P. 1631.
37. Organ S.J. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 1. P. 86.
38. Khan M.B., Briscoe B., Richardson S.M. // *Polym.-Mast. Technol. Eng.* 1994. V. 33. № 3. P. 295.
39. Bastide J., Buzier M., Boue F. *Polymer Motions in Dense Systems. Proceedings in Physics*. New York: Springer-Verlag. 1987. V. 29. P. 112.
40. Hindawi J.A., Higgins J.S. // *3rd Eur. Symp. Polym. Blends*. London, 1990.
41. Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A. // *Rev. Sci. Instrum.* 1995. V. 66. № 11. P. 2914.
42. Dront J.K.G. // *Int. J. Thermophysics*. 1994. V. 15. № 8. P. 1157.
43. Ferandez M.L., Higgins J.S., Richardson S.M. // *Polymer*. 1995. V. 36. № 10. P. 931.
44. Jackson C.L., Barnes K.A., Morrison F.A., Mays J.W., Nakatani A.J., Han C.C. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 9. P. 713.
45. Han Ch. C. // *Polym. Prepr.* 1994. V. 35. № 1. P. 58.
46. Kumar-Sanat K. // *Mol. Phys.* 1994. V. 81. № 4. P. 867.
47. Organ S.J. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 1. P. 86.
48. Khan M.B., Briscoe B., Richardson S.M. // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 1994. V. 33. № 3. P. 295.
49. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Zarudko I.V. // *Book Abstrs 2nd Intern. "Symp." Moleculat Order and Mobility in Polymer Systems*. St. Petersburg, 1996. P. 136.
50. Barham P.J., Keller A. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 1. P. 303.
51. Купцов С.А., Жорин В.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 150.
52. Brochard-Wyart F., de Gennes P.-G. // *C. R. Acad. Sci.* 1981. V. 292. № 2. P. 293.
53. Brereton M.G., Vilgis T.A., Boue F. // *Mactomolecules*. 1989. V. 22. № 10. P. 4051.
54. Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K. // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. № 5. P. 344.
55. Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K. // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. № 5. P. 351.
56. Shancher J.C. // *Polymer Blends* // Ed. by Paul D.R. Newman S. New York: Acad. Press., 1978. V. 1. Ch. 3.
57. Treloar L.R.G. // *Proc. Roy. Soc. London. A.* 1976. V. 351. № 2. P. 301.
58. Kammer H.W. // *Acta Polymerica*. 1991. B. 42. № 11. S. 571.
59. Kammer H.W., Kummerloewe C., Kressler J., Melior J.P. // *Polymer*. 1991. V. 32. № 8. P. 1488.
60. Janeschitz-Kriegl H. // *Adv. Polym. Sci.* 1969. V. 6. № 1. P. 170.
61. Marucci G. // *Trans. Soc. Rheol.* 1972. V. 16. № 2. P. 321.
62. Flory P.J. // *Disc. Faraday Soc.* 1970. V. 49. № 1. P. 7.
63. Horst R., Wolf B.A. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 20. P. 5291.
64. Horst R., Wolf B.A. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 21. P. 5676.
65. Graessly W.W. // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 16. № 1. P. 1.
66. Rouse P.E. // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 11. P. 1272.
67. Schuch H. // *Rheol. Acta*. 1988. V. 27. № 2. P. 384.
68. Pistoer N., Binder K. // *Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Fachausschlüiss Polymerphysik*. Berlin, 1987.
69. Bhattacharjee S.M., Fredrickson G.H., Helfand E. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 11. P. 3305.
70. Helfand E., Fredrickson G.H. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. № 12. P. 2468.

**Phase Transitions in Polymer Blends Induced by Mechanical Field****E. V. Rusinova and S. A. Vshivkov***Chemical Faculty, Ural State University,  
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia*

The results of experimental and theoretical investigations of the influence of mechanical stresses on the phase transitions in polymer-polymer systems possessing lower and upper critical solution temperatures and featuring crystalline phase separation are summarized. The mechanism of the effects of shear and tensile stress fields on the position of boundary curves (binodals, liquidus) is considered.