

УДК 541.64:536.7:539.3

## КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ, ВЫЗВАННОЕ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

© 1997 г. Е. В. Русинова, С. А. Вшивков, И. В. Зарудко, А. Л. Надольский

Уральский государственный университет. Химический факультет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 02.04.97 г.  
Принята в печать 23.04.97 г.

С использованием методов точек помутнения, вискозиметрии, поляризационной микроскопии и РСА изучены фазовые переходы в системах полиэтиленгликоль–полипропиленгликоль и ПЭО–ПВА в статическом состоянии и при наложении сдвигового поля. Сдвиг приводит к ухудшению взаимодействия между компонентами, что проявляется в повышении температур кристаллического разделения фаз. При этом наблюдается изменение формы пограничных кривых. Рассчитаны концентрационные зависимости параметра взаимодействия между компонентами в системах полимер–полимер, возмущенных механическим полем.

При эксплуатации и переработке полимерные смеси подвергаются разнообразным механическим воздействиям, которые могут привести к изменению взаимной растворимости компонентов. Это проявляется в смещении бинодалей и кривых ликвидуса [1–5]. Для растворов полимеров экспериментально обнаружено [6], что механическое воздействие приводит не только к количественному, но и к качественному изменению пограничных кривых, что согласуется с предположением, выдвинутым в работе [7]. Однако для смесей полимеров такого рода данные отсутствуют. Цель настоящей работы – изучение влияния деформации сдвига на фазовое поведение смесей полимеров с кристаллическим разделением фаз.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали системы полиэтиленгликоль (ПЭГ,  $\bar{M}_n = 800$ )–полипропиленгликоль (ППГ,  $\bar{M}_n = 3100$ ) и ПЭО ( $\bar{M}_n = 3 \times 10^4$ )–ПВА ( $\bar{M}_w = 1 \times 10^5$ ).

Образец ПВА получали фракционированием промышленного продукта по методике [8]. ППГ очищали по методике [9]. Для этого в него вводили активированный уголь, через 2 суток профильтированный полизефир пропускали через колонку с прокаленной окисью алюминия, снова фильтровали через фильтр Шотта № 4 и сушили при  $\sim 100$  Па до постоянной массы. Методами поляризационной микроскопии и РСА показано, что ПЭГ и ПЭО при комнатной температуре находятся в кристаллическом фазовом состоянии. Рентгенограммы снимали на приборе УРС-55 ( $\text{Cr}K_\alpha$ -излучение), дифрактограммы – с помощью аппарата ДРФ-2.0 ( $\text{Co}K_\alpha$ -излучение).

Растворы ПЭГ в ППГ готовили в течение нескольких суток при 360 К. Пленки смесей ПВА–ПЭО получали в общем растворителе – ацетонитриле, сливая растворы отдельных полимеров в определенных соотношениях с последующим испарением растворителя при 298 К и вакуумированием до постоянной массы. Толщина пленок, определенная с помощью оптиметра ИКВ-6 составляла 150 мкм. Температуру фазового разделения  $T_{\phi, p}$  в статических условиях и в режиме течения определяли методом точек помутнения и вискозиметрическим методом [10]. Измерения проводили при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 30, 47, 150$  и  $248 \text{ с}^{-1}$  с использованием модифицированного пластовикозиметра ПВР-2. Скорость охлаждения систем составляла 10 град/ч. Фазовое состояние смесей и выделяющихся из растворов полимерных образований изучали методами поляризационной микроскопии и РСА.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Система ПЭГ–ППГ

На рис. 1 приведены пограничные кривые, определенные в статических условиях и при разных скоростях сдвига. Видно, что сдвиговое поле существенно повышает температуру кристаллического разделения фаз ( $\Delta T = T_{\phi, p}^{\text{дин}} - T_{\phi, p}^{\text{стат}} \sim 10-16 \text{ K}$ ). При этом зависимость  $\Delta T(\dot{\gamma})$  экстремальна, а следовательно экстремальна и зависимость скорости кристаллизации от  $\dot{\gamma}$ . Аналогичную зависимость

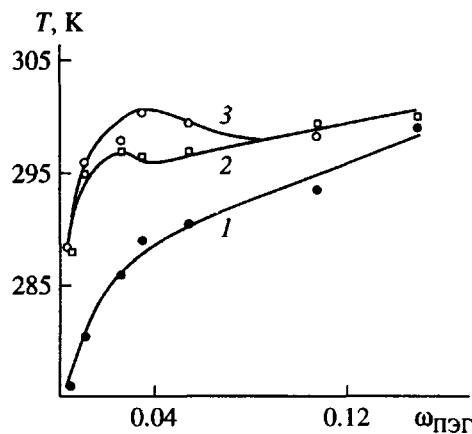


Рис. 1. Пограничные кривые системы ПЭГ ( $\bar{M}_n = 800$ )–ППГ ( $\bar{M}_n = 3100$ ), определенные в статических (1) и динамических (2, 3) условиях.  $\dot{\gamma} = 248$  (2) и  $47 \text{ с}^{-1}$  (3).

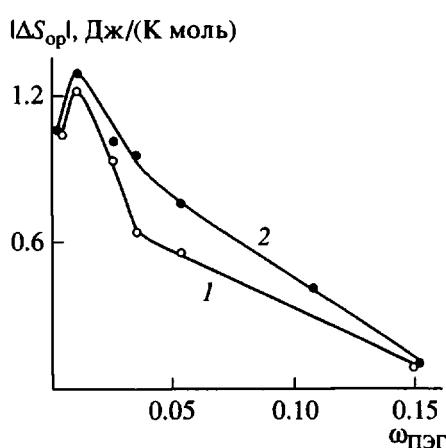


Рис. 2. Концентрационные зависимости  $|\Delta S_{\text{оп}}|$  для системы ПЭГ–ППГ.  $\dot{\gamma} = 248$  (1) и  $47 \text{ с}^{-1}$  (2).

наблюдали для систем поликапроамид–капролактам [11] и ПЭ–*n*-ксилол [12]. Это явление [11, 12] связывают с протеканием в системе двух противоположных процессов – ориентацией макромолекул при течении, что способствует кристаллизации, и разрушением механическим полем зародышей новой фазы, что препятствует кристаллизации. В исследованном диапазоне концентраций и  $\dot{\gamma}$  процессы ориентации преобладают и поэтому  $\Delta T > 0$ .

Из рис. 1 следует, что механическое поле приводит к качественному изменению пограничных кривых: в области  $0 < \omega_2 < 0.051$  появляется выпуклый участок. Такого рода пограничные кривые, определенные в статических условиях, типичны для систем, в которых наблюдается сочетание жидкост-

ного и кристаллического разделения фаз [10]. Однако в данном случае тип фазового разделения остается кристаллическим, о чем свидетельствует оптическая анизотропия выделяющихся из растворов полимерных образований.

Ориентация и разворачивание макромолекул при течении [13] приводят к уменьшению конформационной энтропии на величину  $\Delta S_{\text{оп}}$ , которую можно рассчитать по уравнению [14]

$$\Delta S_{\text{оп}} = \frac{\Delta S_{\text{пл}}}{1 + (T_{\text{пл}}/\Delta T)},$$

где  $\Delta S_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}}$  – энтропия и температура плавления,  $\Delta T$  – изменение температуры плавления ПЭГ, вызванное механическим полем. Поскольку кристаллизация является процессом, обратным плавлению, мы рассчитали изменение энтропии полимера, вызванное ориентацией макромолекул по выражению

$$\Delta S_{\text{оп}} = \frac{\Delta S_{\text{кр}}}{1 + (T_{\text{кр}}/\Delta T)} \quad (1)$$

Здесь  $\Delta S_{\text{пл}} = -\Delta S_{\text{кр}} = 26 \text{ Дж/(моль К)}$  [15],  $T_{\text{кр}}$  – температура кристаллизации ПЭГ,  $\Delta T$  – изменение  $T_{\text{кр}}$ , вызванное сдвиговым полем. Результаты приведены на рис. 2. Рассчитанные значения  $\Delta S_{\text{оп}}$  по порядку величин совпадают с  $|\Delta S_{\text{оп}}|$ , найденными для систем поликапроамид–капролактам [11] и ПЭ – *n*-ксилол [16]. Зависимость  $|\Delta S_{\text{оп}}| - \omega_2$  описывается кривой с максимумом. В разбавленных растворах при повышении концентрации, а следовательно, и вязкости системы, ориентация макромолекул вначале увеличивается. Однако дальнейшее возрастание вязкости с ростом  $\omega_2$  уже препятствует протеканию ориентационных процессов и  $|\Delta S_{\text{оп}}|$  уменьшается.

Параметр взаимодействия между компонентами в статических и динамических условиях рассчитывали по уравнению [15], полученному на основе теории Флори–Хаггинса

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = -\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \times \left[ \frac{\ln \Phi_2}{m_2} + \left( \frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) (1 - \Phi_2) + \chi (1 - \Phi_2)^2 \right]$$

Индекс “2” относится к кристаллическому полимеру, индекс “1” – к высокомолекулярному растворителю;  $V_2$  и  $V_1$  – мольные объемы звеньев, равные  $35.48 \times 10^{-6}$  и  $58.1 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  соответственно;  $\Delta H_2$  – теплота плавления полимера в расчете на моль звеньев, равная  $8650 \text{ Дж/моль}$ ;  $m$  – степень полимеризации [15];  $R$  – газовая постоянная;  $T_{\text{пл}}^0$  и  $T_{\text{пл}}$  – температуры плавления индивидуального

криSTALLического полимера и смеси, которые при расчете заменили на температуры кристаллизации:

$$\frac{1}{T_{kp}} - \frac{1}{T_{kp}^0} = -\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \times \left[ \frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left( \frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) (1 - \phi_2) + \chi (1 - \phi_2)^2 \right]$$

( $T_{kp}^0 = 310$  К).

Рассчитанные концентрационные зависимости  $\chi$  изображены на рис. 3. Видно, что наложение механического поля приводит к ухудшению взаимодействия между компонентами, что проявляется в увеличении  $\chi$ . При этом зависимость  $\chi - \dot{\gamma}$  экстремальна. Следовательно, при увеличении скорости сдвига взаимодействие между компонентами вначале уменьшается, а затем увеличивается.

Рассчитанные значения  $\chi$  использовали для оценки порядка величины второго вириального коэффициента  $A_2$  с помощью уравнения [17]

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} [1/2 - \chi], \quad (2)$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – плотности ППГ и ПЭГ, равные  $0.998 \times 10^3$  и  $1.24 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [18] соответственно,  $M_1 = 3100$ . Результаты приведены на рис. 4. Видно, что значения  $A_2$  не очень велики, т.е. ППГ не является хорошим растворителем ПЭГ, хотя  $\chi < 0$ . При этом зависимость  $A_2 - \dot{\gamma}$  описывается кривой с минимумом, что согласуется с фазовой диаграммой системы (рис. 1).

#### Система ПЭО–ПВА

На рис. 5 представлены пограничные кривые, определенные в статических условиях и при разных скоростях сдвига. Видно, что сдвиговое поле существенно повышает температуры кристаллического разделения фаз ( $\Delta T \sim 5-18$  К), как и для смесей ПЭГ–ППГ. При этом механическое поле также приводит к качественному изменению пограничных кривых: в области  $0.2 < \omega_2 < 0.3$  появляется выпуклый участок. Однако тип фазового разделения остается кристаллическим, о чем свидетельствует максимум на дифрактограммах кристаллических образований ПЭО, образующихся при охлаждении смеси. Согласно данным РСА, сдвиговое поле не вызывает изменения межплоскостных расстояний в кристаллических образованиях ПЭО (положение максимумов не зависит от скорости сдвига).

На рис. 6 приведена найденная по уравнению (1) концентрационная зависимость  $|\Delta S_{op}|$ . Рассчитанные значения  $\Delta S_{op}$  по порядку величин совпадают

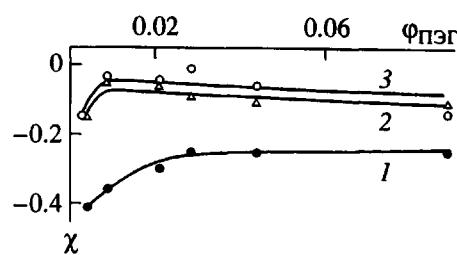


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $\chi$  для системы ПЭГ–ППГ.  $\dot{\gamma} = 0$  (1), 246 (2) и  $47 \text{ c}^{-1}$  (3).

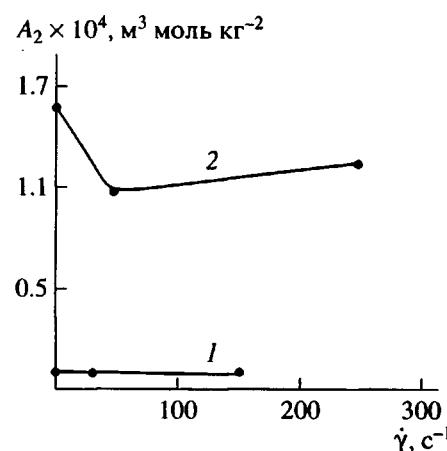


Рис. 4. Зависимости  $A_2 - \dot{\gamma}$  для систем ПЭО–ПВА (1) и ПЭГ–ППГ (2).

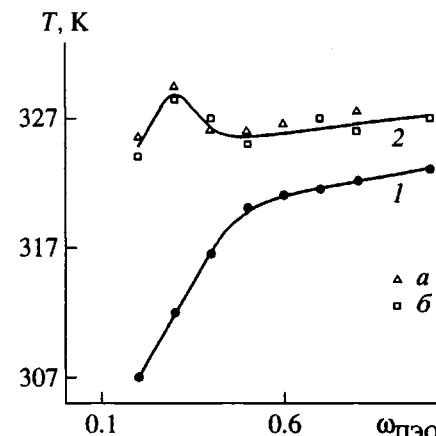


Рис. 5. Пограничные кривые системы ПЭО ( $\bar{M}_n = 3 \times 10^4$ )–ПВА ( $\bar{M}_w = 1 \times 10^5$ ), определенные в статических (1) и динамических (2) условиях.  $\dot{\gamma} = 30$  (а) и  $150 \text{ c}^{-1}$  (б).

с  $\Delta S_{op}$  системы ПЭГ–ППГ и др. [11, 16]. При очень малых содержаниях кристаллического полимера  $\Delta T$  должно стремиться к нулю. Следовательно, в соответствии с уравнением (1) величина  $\Delta S_{op}$

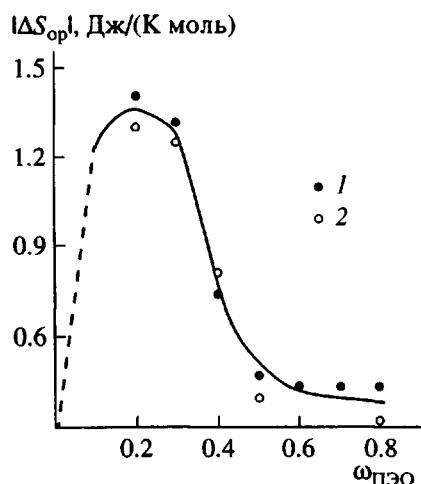


Рис. 6. Концентрационные зависимости  $|\Delta S_{\text{оп}}|$  для системы ПЭО–ПВА.  $\dot{\gamma} = 30$  (1) и  $150 \text{ с}^{-1}$  (2).

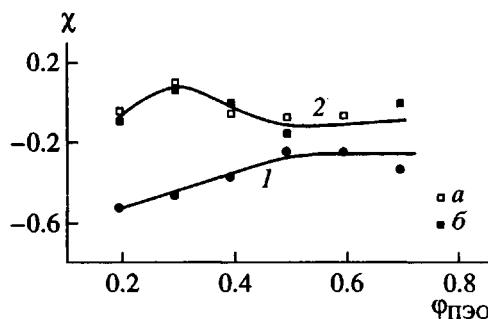


Рис. 7. Концентрационные зависимости  $\chi$  для системы ПЭО–ПВА в статических (1) и динамических (2) условиях.  $\dot{\gamma} = 30$  (а) и  $150 \text{ с}^{-1}$  (б).

тоже должна стремиться к нулю. Таким образом, зависимость  $|\Delta S_{\text{оп}}| - \omega_{\text{ПЭО}}$ , как и для системы ПЭГ–ППГ описывается кривой с максимумом.

Поскольку ММ и степень полимеризации ПЭО и ПВА существенно больше ММ ПЭГ и ППГ, для системы ПЭО–ПВА параметр взаимодействия рассчитывали по уравнению [15]

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} - \frac{1}{T_{\text{кр}}^0} = -\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi (1 - \phi_2)^2,$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – мольные объемы звеньев ПЭО и ПВА, равные  $35.48 \times 10^{-6}$  и  $72.27 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  соответственно,  $T_{\text{кр}}^0$  – температура кристаллизации ПЭО в статических условиях, равная 323 К,  $\Delta H_2 = 8650 \text{ Дж/моль}$  [15]. Результаты приведены на рис. 7. Видно, что механическое воздействие ухудшает взаимодействие между компонентами, что

проявляется в увеличении  $\chi$ . Это связано с усилением ориентационных процессов в сдвиговом поле, что способствует кристаллизации ПЭО.

В отличие от систем полимер–растворитель отрицательные значения  $\chi$  для системы ПЭО–ПВА не доказывают, что ПВА действительно хороший растворитель для ПЭО. Об этом свидетельствуют величины  $A_2$  (рис. 4), рассчитанные по уравнению (2) с использованием значений плотностей:  $\rho_{\text{ПЭО}} = 1.24 \times 10^3$  и  $\rho_{\text{ПВА}} = 1.19 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$  [18]. В изученном диапазоне скоростей сдвига  $A_2$  изменяется от  $0.07 \times 10^{-4}$  до  $0.04 \times 10^{-4} (\text{м}^3 \text{ моль})/\text{кг}^2$ . Практически ПВА во всем диапазоне составов является  $\theta$ -растворителем для ПЭО, что согласуется с теоретическими представлениями [19, 20].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mazich K.A., Carr S.H. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 10. P. 5511.
2. Katsaros J.D., Malone M.F., Winter H.H. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 16. № 1. P. 83.
3. Katsaros J.D., Malone M.F., Winter H.H. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 20. P. 1434.
4. Hindawi J.A., Higgins J.S., Weiss R.A. // Polymer. 1992. V. 33. № 12. P. 2522.
5. Вишивков С.А., Пастухова Л.А., Титов Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1408.
6. Вишивков С.А., Русинова Е.В., Дубчак В.Н., Зарубин Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 844.
7. Vrahopoulos-Gilbert E., McHugh A.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2657.
8. Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М., Гумарова Т.Я., Чернокутова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1661.
9. Кузнецов В.Н., Кочан В.Б., Вилесова М.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1330.
10. Вишивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991. С. 100.
11. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
12. Вишивков С.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
13. Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
14. Jeh G.S.J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 298.

15. Wunderlich B. *Macromolecular Physics*. New York: Academic Press, 1980.
16. Вшивков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993.
17. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров*. М.: Химия, 1978.
18. Липатов Ю.С., Несторов А.Я., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. *Справочник по химии полимеров*. Киев: Наукова думка, 1971.
19. De Gennes P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
20. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. *Физика полимеров*. Л.: Химия, 1990.

## Mechanical Field Induced Crystalline Phase Separation in Polymer Blends

E. V. Rusinova, S. A. Vshivkov, I. V. Zarudko, and A. L. Nadol'skii

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

Phase transitions in the poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol) and poly(ethylene oxide)-poly(vinyl acetate) systems in the static state and upon application of a shear stress field were studied using the methods of turbidity points, viscometry, polarization microscopy, and X-ray diffraction. The application of shear stress weakens the interaction between components, which is accompanied by an increase in the temperature of crystalline phase separation and is manifested by a change in the shapes of boundary curves. The concentration dependences of the parameter of interaction between components in the polymer systems perturbed by the mechanical field were calculated.