

УДК 541.64:532.7

ВЛИЯНИЕ ТЕЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ РАСПЛАВА И РАСТВОРОВ

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

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

Поступила в редакцию 03.02.97 г.

Принята в печать 17.03.97 г.

Изучены фазовые переходы в системе ПЭ-*n*-ксилол в статических условиях и в режиме течения. Для системы с кристаллическим разделением фаз обнаружено качественное изменение формы пограничных кривых в сдвиговом поле. Для системы полимер-растворитель, возмущенной механическим полем, рассчитаны концентрационные зависимости параметра взаимодействия между компонентами с привлечением теории Флори-Хаггинаса.

При различных технологических операциях растворы или расплав полимера подвергаются значительным механическим воздействиям, которые сказываются на структуре и свойствах полимерных изделий. Так, прочность ориентированного ПЭ в 20–30 раз больше, чем неориентированного. Следовательно, молекулярная ориентация, реализующаяся при деформировании расплавов (растворов) и затем зафиксированная фазовым переходом – кристаллизацией, обусловливает возможность получения высокомодульных волокон. При этом необходимо учитывать изменение температуры кристаллизации полимеров, связанное с механическим воздействием [1–5]. Цель настоящей работы – изучение влияния деформации сдвига на кристаллическое разделение фаз в системе ПЭ-*n*-ксилол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ПЭНП ($\bar{M}_n = 2.3 \times 10^5$), очищенный переосаждением из 2%-ного *n*-ксилольного раствора пропанолом [6] при 348 К и высушенный до постоянной массы при 470 К. *n*-Ксилол очищали по методике [7]. Растворы ПЭ готовили при 400 К в течение нескольких суток.

Температуру фазового разделения $T_{\text{ф.р}}$ в статических условиях определяли по методике [8]. Для определения $T_{\text{ф.р}}$ в гидродинамическом поле использовали модифицированный ротационный пластовискозиметр ПВР-2, аналогично тому, как это было сделано в работах [3, 9]. Течение во всех случаях было ламинарным, судя по величине числа Рейнольдса.

Фазовое состояние выделяющихся из растворов полимерных образований изучали методом поляризационной микроскопии с помощью микроскопа МИН-8 и РСТА. Дифрактограммы об-

разцов получали с помощью прибора ДРФ-2.0, CoK_{α} -излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы ПЭ-*n*-ксилол. Видно, что пограничная кривая, отвечающая статическим условиям – это типичная кривая ликвидуса. Аналогичная кривая для системы ПЭ-*n*-ксилол была определена впервые Richards [10].

Наложение механического поля приводит к изменению формы пограничной кривой: появляется участок экстремальной зависимости $T_{\text{ф.р}}$ от состава в диапазоне концентраций ПЭ 20–40%. Предположение о возможности изменения формы пограничной кривой системы полимер-растворитель при течении было высказано в работе [11]. Экспериментально это было показано в работах

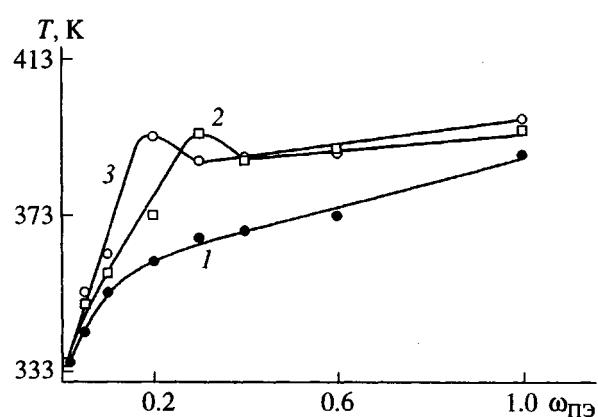


Рис. 1. Пограничные кривые системы ПЭ ($\bar{M}_n = 2.3 \times 10^5$) – *n*-ксилол. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 47 (2) и 246 c^{-1} (3).

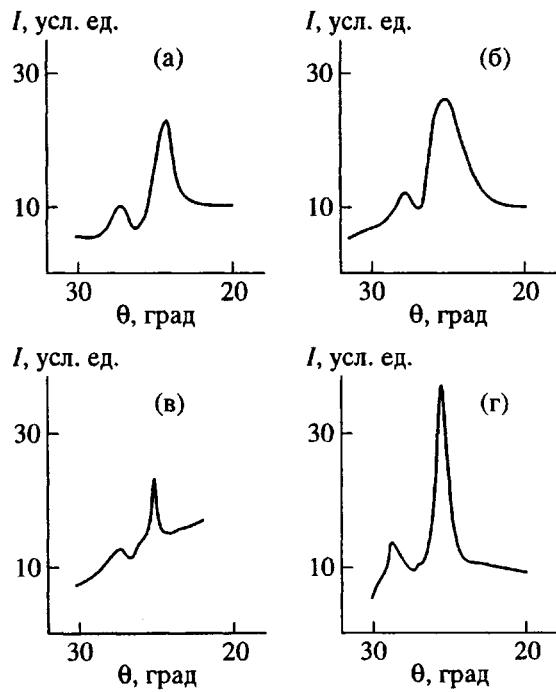


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПЭ, полученных из ксильтольных растворов. а: $\omega_2 = 0.285$, $\dot{\gamma} = 0$; б: $\omega_2 = 0.285$, $\dot{\gamma} = 246 \text{ с}^{-1}$; в: $\omega_2 = 0.048$, $\dot{\gamma} = 47 \text{ с}^{-1}$; г: $\omega_2 = 0.580$, $\dot{\gamma} = 47 \text{ с}^{-1}$.

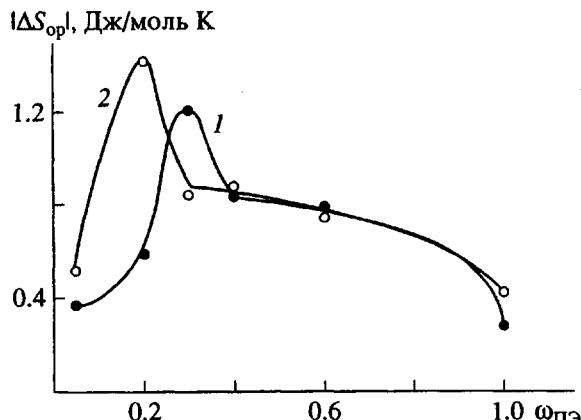


Рис. 3. Концентрационная зависимость $|\Delta S_{op}|$ для системы ПЭ-*n*-ксиол. 1 – $\dot{\gamma} = 47 \text{ с}^{-1}$, 2 – $\dot{\gamma} = 246 \text{ с}^{-1}$.

[2, 12] для систем с кристаллическим и жидкостным разделением фаз. Обычно наблюдаемую форму (рис. 1) пограничной кривой в статических условиях связывают с наличием в системе двух типов фазового разделения: аморфного и кристаллического [8, 13]. Однако в данной системе при течении тип фазового разделения остается неизменным – кристаллическим. Об этом свиде-

тельствует анизотропия выделяющихся из растворов полимерных образований, обнаруженная методом поляризационной микроскопии, а также наличие пиков на дифрактограммах образцов ПЭ, выделяющихся из текущих растворов (рис. 2). Выделение сферолитов и кристаллов ПЭ из текущих растворов в ксиоле наблюдали в работе [14].

Определенные при течении растворов и расплава ПЭ значения $T_{\phi,p}$ оказались на 15–35 К выше, чем в статических условиях. Только для разбавленных растворов ($c < 1\%$) изменений $T_{\phi,p}$ в исследуемом интервале скоростей сдвига обнаружено не было.

Согласно теоретическим представлениям [15, 16], повышение $T_{\phi,p}$ при течении обусловлено разворачиванием макромолекул и их ориентацией, что приводит к уменьшению конформационной энтропии на величину ΔS_{op} и, следовательно, к повышению T_{pl} полимера.

Мы попытались оценить ΔS_{op} с использованием уравнения [15]

$$\Delta S_{op} = \frac{\gamma}{1 + (T_{pl}/\Delta T)},$$

где $\Delta T \equiv T_{\phi,p}^{\text{дин}} - T_{\phi,p}^{\text{стат}}$. В первом приближении это уравнение можно переписать следующим образом:

$$\Delta S_{op} = \frac{|\Delta S_{kp}|}{1 + (T_{\phi,p}^{\text{стат}}/\Delta T)}$$

При расчете использовали значение $\Delta S_{pl} = -\Delta S_{kp} = 18.8 \text{ Дж/моль}$ [17]. Рассчитанные значения $|\Delta S_{op}|$, приведенные на рис. 3, по порядку величины совпадают с величинами $|\Delta S_{op}|$, для системы поликапроамид-капролактам [2]. Из рис. 4 видно, что зависимость $|\Delta S_{op}| = f(c)$ экстремальна. При этом максимальные значения $|\Delta S_{op}|$ наблюдаются для умеренно концентрированных растворов. С увеличением скорости сдвига максимум смещается в область меньшей концентрации ПЭ.

Экстремальная концентрационная зависимость $|\Delta S_{op}|$ свидетельствует об экстремальной зависимости коэффициента молекулярного растяжения α , связанного с ΔS_{op} соотношением [15]

$$\alpha = 1 + K|\Delta S_{op}|,$$

где K – постоянная величина для данной системы. Действительно, в разбавленных растворах при повышении концентрации полимера происходит более сильное разворачивание макромолекул в механическом поле. Это связано с образованием флуктуационной сетки зацеплений, которая приводит к увеличению межцепочечного взаимодействия, но еще не препятствует процессам ориентации при течении. Но в концентрированных растворах возрастает частота сетки, которая начинает препятствовать разворачиванию макромолекул и их

ориентации. Последнее проявляется в уменьшении $|\Delta S_{\text{оп}}|$. О возможном снижении молекулярной ориентации в расплаве ПЭ в результате образования пространственной флюктуационной сетки зацеплений говорится в работе [18]. С увеличением скорости сдвига флюктуационная сетка зацеплений образуется при меньших концентрациях полимера, что вызывает смещение максимума $|\Delta S_{\text{оп}}|$.

Для расчета параметра взаимодействия между полимерами χ , использовали уравнение Флори-Хаггинса [19]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^{\circ}} = \frac{R \bar{V}_2}{\Delta H_2 \bar{V}_1} [(1 - \phi_2) - \chi(1 - \phi_2)^2], \quad (1)$$

где R – газовая постоянная; \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – парциальные мольные объемы растворителя и звеньев ПЭ, равные 123.1×10^{-6} и $30.3 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ [20, 21]; $\Delta H_2 = 4 \text{ кДж/моль}$ – теплота плавления ПЭ в расчете на 1 моль звеньев [20]; ϕ_2 – объемная доля полимера. Для расчета ϕ_2 использовали следующие значения плотностей компонентов: $\rho_2 = 0.925 \times 10^3$ [20] и $\rho_1 = 0.8611 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ (*n*-ксилол) [21]; $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}^{\circ}$ – температуры плавления чистого полимера и раствора полимера.

Можно предположить, что для процесса кристаллизации из раствора уравнение (1) также справедливо, и тогда его можно записать в виде

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} - \frac{1}{T_{\text{кр}}^{\circ}} = \frac{R \bar{V}_2}{\Delta H_2 \bar{V}_1} [(1 - \phi_2) - \chi(1 - \phi_2)^2],$$

где $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{кр}}^{\circ}$ – температуры кристаллизации ПЭ из раствора и расплава соответственно.

Рассчитанные концентрационные зависимости χ при разных скоростях сдвига приведены на рис. 4. Значение χ для разбавленных растворов ПЭ в статических условиях хорошо согласуются с литературными данными [20]. С увеличением концентрации полимера величина χ возрастает, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами.

Механическое поле приводит к неоднозначному изменению взаимодействия между компонентами (рис. 4 и 5). Для разбавленных растворов ПЭ ($\phi_2 < 0.045$) сдвиговое течение способствует улучшению взаимодействия между компонентами (χ уменьшается). Однако это не вызывает понижения $T_{\text{ф.р}}$ разбавленных растворов, поскольку температура плавления самого ПЭ повышается на 6–9 К. В растворах с $\phi_2 = 0.048$ параметр χ практически не зависит от скорости сдвига, хотя $T_{\text{ф.р}}$ растворов различаются на 7–10 К. Для более концентрированных растворов механическое воздействие значительно ухудшает взаимодействие между компонентами и увеличивает $T_{\text{ф.р}}$.

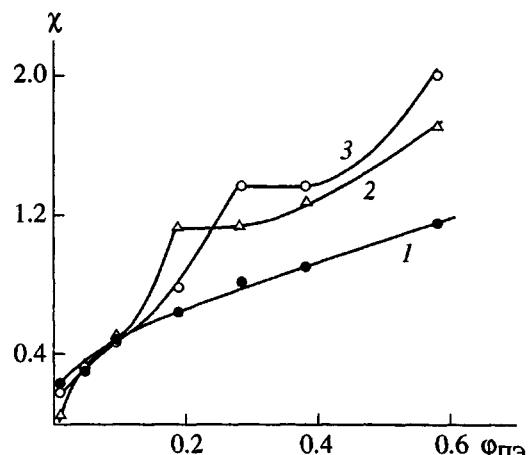


Рис. 4. Концентрационная зависимость χ для системы ПЭ-*n*-ксилол. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 246 (2) и 47 с^{-1} (3).

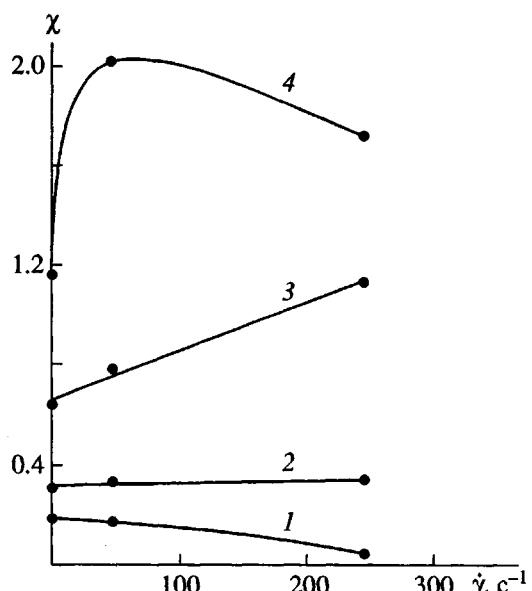


Рис. 5. Зависимость $\chi - \dot{\gamma}$ для системы ПЭ-*n*-ксилол. $\phi_2 = 0.009$ (1), 0.048 (2), 0.189 (3) и $\phi_2 = 0.580$ (4).

Таким образом, как и для растворов полимеров с жидкостным расслаиванием [22], для системы ПЭ-*n*-ксилол наблюдается инверсия влияния механического поля на взаимодействие между компонентами.

Из рис. 4 и 5 также следует, что для растворов с $\phi_2 > 0.25$ зависимости $\chi - \dot{\gamma}$ описываются кривой с максимумом. Вероятно, это связано с протеканием двух противоположных процессов: ориентацией макромолекул при течении (что способствует кристаллизации и вызывает ухудшение взаимодействия *n*-ксилола с ПЭ) и разрушением механическим полем зародышей новой фазы (что

препятствует кристаллизации и вызывает улучшение взаимодействия между полимером и растворителем) [3, 23]. Наличие горизонтальных участков на кривых $\chi - \varphi_2$ в диапазоне составов $0.18 < \varphi_2 < 0.28$ для $\dot{\gamma} = 246 \text{ c}^{-1}$ и $0.28 < \varphi_2 < 0.38$ для $\dot{\gamma} = 47 \text{ c}^{-1}$ обусловлено процессами ориентации макромолекул, которые, видимо, наиболее интенсивно протекают в этих условиях, что и приводит к резкому ухудшению взаимодействия между компонентами и росту χ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
2. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
3. Вшивков С.А., Сафонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.
4. Вшивков С.А., Пастухова Л.А., Титов Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1408.
5. Вшивков С.А., Балашова М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 689.
6. Кантов М. Фракционирование полимеров. М.: Мир, 1971.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иност. лит., 1958.
8. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
9. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Шамболова Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 3. С. 228.
10. Richards R.B. // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. № 1. P. 10.
11. Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A.G. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2657.
12. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Дубчак В.Н., Зарубин Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 844.
13. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
14. McHugh A.G., Vaudhn P., Ejike E. // Polym. Eng. Sci. 1978. V. 16. № 1. P. 6.
15. Jeh G.S.J. // Am. Chem., Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 298.
16. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
17. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
18. Баранов В.Г. // Хим. волокна. 1977. Т. 3. № 1. С. 14.
19. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
20. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
21. Справочник химика / Под ред. Никольского Б.П. М.: Химия, 1971. Т. 1.
22. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 98.
23. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Кожина В.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1403.

Effect of Flow on PE Crystallization from Solutions and Melts

S. A. Vshivkov, E. V. Rusinova, and I. V. Zarudko

Department of Chemistry, Ural State University, pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083

Phase Russia transitions in the PE-*p*-xylene system are studied under static conditions and in the flow regime. A qualitative change of the boundary-curve shape is found for the system with crystal phase separation in a shear stressfield. For the polymer-solvent system under the applied stress field, the concentration dependencies of the interaction parameters of the components are calculated using the Flory-Huggins theory.