

УДК 541.64:539.3

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ СМЕШЕНИЯ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВНЕШНИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

© 1999 г. Э. В. Прут, Н. А. Ерина

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 23.06.98 г.  
Принята в печать 04.11.98 г.

На основе обобщенных результатов экспериментальных исследований проведен анализ особенностей термодинамики смешения изотактического ПП и ПЭВП методами упруго-деформационного воздействия и пластического течения под высоким давлением. В терминах межкомпонентного взаимодействия дана качественная оценка влияния условий смешения (давления и деформации сдвига) и ММ компонентов на изменение термодинамического потенциала Гиббса.

Изучение взаимосвязи между фазовой структурой полимерных смесей и их физическими свойствами привело к обнаружению новых принципов межкомпонентного взаимодействия, особенно в теории совместимости [1]. Согласно термодинамическим представлениям, большинство полимеров при нормальных условиях несовместимо. Но при воздействии интенсивных механических полей ситуация существенно меняется вплоть до смешения в ту или другую сторону бинодалей и кривых ликвидуса на фазовых диаграммах [2]. Основные закономерности влияния гибкости цепи, концентрации и ММ полимера, напряжения и скорости сдвига на фазовые переходы, вызванные воздействием механических полей, были подробно исследованы для растворов полимеров [3]. Однако для смесей, полученных в отсутствие растворителя, результаты исследований фазовых переходов разрознены и противоречивы. До сих пор неизвестны случаи образования общей кристаллической решетки при смешении двух полимеров различного химического строения даже при воздействии экстремальных механических нагрузок. Только в работе [4] наблюдали образование сокристаллов в смеси ПЭ и дейтерированного ПЭ при воздействии деформации сдвига под высоким давлением. В работе [5] при изучении фазовых переходов при воздействии сдвиговых деформаций на смеси таких кристаллических полимеров, как ПЭГ-полипропиленгликоль и ПЭО-ПВА показано, что деформация сдвига приводит даже к ухудшению взаимодействия между компонентами.

Это проявляется в повышении температур кристаллического разделения фаз  $\Delta T$  и изменении формы пограничных кривых. Поэтому понятие совместимости в смесях частично кристаллических полимеров связывают прежде всего с совместностью в аморфных областях.

В работах [6, 7] было обнаружено, что при воздействии на смесь термодинамически несовместимых полимеров, находящихся в твердом состоянии, интенсивных сдвиговых деформаций в сочетании с высокими давлениями на наковальнях Бриджмена [8] происходит образование гомогенных по аморфной фазе систем. По всей вероятности, среди всех существующих в настоящее время методов механического воздействия данный способ позволяет деформировать полимеры до максимально возможной степени и открывает перспективу получения материалов с уникальными свойствами [9]. Такая жесткая обработка приводит к тому, что в полимерных материалах протекают процессы деструкции [10, 11]. Известно, что чем ниже ММ компонентов, тем выше их совместимость [12]. Однако оценить влияние механического воздействия (давления, деформации сдвига) и ММ на изменение величины термодинамического потенциала Гиббса  $\Delta G$  ранее не пытались.

В связи с этим в настоящей работе на основе уже опубликованных результатов экспериментальных исследований [13–16] обсуждено влияние концентрации и ММ полимеров и интенсивности механического воздействия на величину  $\Delta G$

при смешении изотактического ПИ и ПЭВП. Смешение проводили следующими способами.

1. Твердофазное смешение компонентов (высокое давление + деформация сдвига) осуществляли при комнатной температуре на наковальнях Бриджмена при одновременном воздействии высоких давлений (1 ГПа) и деформаций сдвига (угол поворота наковальни равен  $720^\circ$ ). Необходимо отметить, что несмотря на то, что смешение проводили при комнатной температуре, аморфные фазы полимеров находились в застеклованном состоянии, поскольку повышение давления на каждый ГПа дает возрастание  $T_c$  на 100–150°C [17].

2. Смешение компонентов при упруго-деформационном воздействии, при котором сначала происходит смешение в расплаве, а затем – в процессе кристаллизации последнего при одновременном воздействии резкого охлаждения и значительных сдвиговых деформаций, реализуемых в узком кольцевом зазоре специально сконструированной фильтры. В момент охлаждения расплава резко увеличивается общая вязкость системы  $\eta$ , что приводит и к возрастанию напряжения сдвига  $\dot{\gamma}$ ; при этом величина скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , по нашим оценкам, достигает величины порядка 85  $\text{с}^{-1}$  [18, 19]. Следует отметить, что несмотря на довольно большие сдвиговые деформации, существенного уменьшения ММ полимеров после упруго-деформационного воздействия не наблюдали [15].

Ранее [20] методом РСА было показано, что при упруго-деформационном воздействии на полимер, в частности на индивидуальные ПП и ПЭВП, удается разрушить исходную кристаллическую структуру. Из-за довольно больших сдвиговых деформаций в системе конкурируют два противоположных процесса: ориентация макромолекул при течении, что способствует кристаллизации, и разрушение механическим полем зародышей новой фазы. Очевидно, что подобный механизм характерен и для упруго-деформационного воздействия на смеси ПП–ПЭВП. Вследствие этого при малом содержании ПЭВП (до 5 мас. %) в ПП-матрице кристаллические рефлексы ПЭВП не регистрируются [21]. Видимо, в данной области концентраций, когда реализуется наилучшее взаимодействие между компонентами смеси, что подтверждалось ранее многочисленными экспериментальными данными [13–16], кристаллизация ПЭВП либо подавляется из-за разрушения зародышей кристаллизации, либо кристаллиты все же образуются, затем дробятся до 2–4 нм, что лежит за пределом чувствительности метода РСА.

По результатам исследований методом РТЛ межкристаллитных областей в смесях ПП–ПЭВП происходит образование общей для обоих компонентов гомогенной аморфной фазы, характеризующейся единой  $T_c$  и имеющей более плотную упаковку, чем при смешении ПП и ПЭВП в расплаве [16]. Эти существенные структурные изменения приводят к росту модуля упругости и предельной величины прочности [15]. Следовательно, механическое воздействие, если оно и не сопровождается механодеструкцией и уменьшением ММ, может улучшать гомогенизацию при смешении даже термодинамически несовместимых полимеров, таких как ПП и ПЭВП при определенном их соотношении.

При воздействии высокого давления и деформации сдвига граница гомогенности для этих же смесей смещается до содержания 20 мас. % того компонента, который является дисперсной фазой [14], что совпадает с верхней границей образования и гомогенной аморфной фазы [16]. В отличие от упруго-деформационного воздействия, когда ММ не изменяется, при механическом воздействии на наковальнях Бриджмена наблюдается существенное снижение ММ [22].

Попытаемся сравнить эти два способа смешения с термодинамической точки зрения, рассматривая модель смешения полимеров при пластическом течении.

Термодинамический потенциал Гиббса  $\Delta G$  в данном случае можно записать как сумму двух вкладов [23]

$$\Delta G = \Delta G_{\text{см}} + \Delta G_{\text{эл}} \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое передает изменение  $G$  при смешении в статических условиях, второе отражает изменение  $G$ , обусловленное наложением внешнего поля. В нашем случае внешнее воздействие складывается из двух составляющих – давления и деформации сдвига. В связи с тем, что в обоих способах смешения давление постоянно, его влияние на изменение  $\Delta G$  будем учитывать в первом слагаемом уравнения (1), а вклад деформации сдвига – во втором.

Для смеси двух полимеров со степенями полимеризации  $P_1$  и  $P_2$  и объемными долями  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  ( $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ ) термодинамический потенциал

Гиббса в приближении Флори–Хаггинса [1, 8, 10] запишется в виде

$$\frac{\Delta G_{\text{см}}}{RT} = \frac{\Phi_1}{P_1} \ln \Phi_1 + \frac{(1 - \Phi_1)}{P_2} \ln (1 - \Phi_1) + \Gamma(p, T, \Phi_1), \quad (2)$$

где  $R$  – газовая постоянная. Отклонение от идеально комбинаториальной энтропии смешения учитывает последний член в формуле (2), который представим в следующей форме:

$$\Gamma(p, T, \Phi_1) = \chi \Phi_1 (1 - \Phi_1) \quad (3)$$

Здесь параметр взаимодействия  $\chi$  состоит из двух слагаемых

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (4)$$

( $\chi_H$  и  $\chi_S$  – энтальпийный и энтропийный параметры взаимодействия соответственно).

Допустим, что энтальпийный параметр взаимодействия  $\chi_H$  не зависит от давления  $p$ , а энтропийный  $\chi_S$  увеличивается с повышением давления из-за изменения свободного объема. Таким образом, третье слагаемое в формуле (2) возрастает с повышением давления. Постоянство  $\chi_H$  и увеличение  $\chi_S$  с ростом давления наблюдали в работе [24].

Необходимо также отметить, что уменьшение ММ компонентов приводит к повышению  $\Delta G_{\text{см}}$ .

Рассмотрим теперь изменение термодинамического потенциала  $\Delta G_{\text{эл}}$ , обусловленное деформацией сдвига, в предположении, что аморфные области полимерной смеси имеют сетчатую структуру с низкой концентрацией узлов, образованных зацеплениями макромолекул. Тогда в пренебрежении энергетической составляющей [25]

$$\Delta G_{\text{эл}} = \frac{NRT}{2} [(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) - \ln(\lambda_x \lambda_y \lambda_z)], \quad (5)$$

где  $N$  – число зацеплений в единице объема;  $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$  – относительные деформации образца по трем осям координат;  $\lambda_i = L_i / L_{oi}$  ( $L_{oi}$  и  $L_i$  – длина образца до и после деформации соответственно).

Принимая, что объем при деформации не меняется<sup>1</sup>, т.е.  $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = \Omega = \text{const}$ , получаем

$$\Delta G_{\text{эл}} = \frac{NRT}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (5a)$$

Для случая чистого сдвига  $\lambda_x = \lambda, \lambda_y = 1/\lambda, \lambda_z = 1$  и формула (5a) запишется в форме

$$\Delta G_{\text{эл}} = \frac{NRT}{2} \left( \lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right) \quad (5b)$$

Если деформацию чистого сдвига  $\gamma$  записать как  $\gamma = \lambda - 1/\lambda$ , то формулу (5b) можно преобразовать к виду

$$\Delta G_{\text{эл}} = NRT\gamma^2/2 \quad (5b)$$

Приращение химического потенциала выражается через  $\Delta \mu_i = \frac{\partial \Delta G}{\partial \Phi_i}$  ( $i = 1, 2$ ). Но чтобы получить формулу  $\Delta \mu$  в явной форме, необходимо знать зависимости  $\chi = \chi(P, \Phi_1)$  и  $\gamma = \gamma(\Phi_1)$ , а это требует принятия некоторых допущений и дальнейшего моделирования. В настоящей работе такой цели не ставили. Однако качественно можно проанализировать вклад каждого члена в формуле (1).

Таким образом, изменение  $\Delta G_{\text{эл}}$  при варьировании состава смеси может привести к следующим результатам.

Если энергия деформации распределяется между компонентами в соответствии с правилом аддитивности, то фазовое поведение не изменится.

Отклонение от правила аддитивности приведет к изменению области совместимости. Знак отклонения определяет увеличение или уменьшение данной области.

При упруго-деформационном воздействии деструкция полимеров практически не проходит и ММ компонентов не уменьшается. Поэтому вклад в изменение  $\Delta G_{\text{см}}$  может быть связан либо с изменением параметра межкомпонентного взаимодействия  $\chi$  вследствие увеличения давления, которое достигает весьма незначительной величины 0.05 ГПа, либо за счет существенного изменения второго члена  $\Delta G_{\text{эл}}$  в уравнении (1). При данном способе смешения в узком кольцевом зазоре действительно развиваются интенсивные сдвиговые

<sup>1</sup> Допущение об изменении объема при деформировании будет учтено в дальнейшей работе при количественном анализе.

деформации, способные вызвать наведенную (ориентационную) кристаллизацию расплава. Очевидно, что при упруго-деформационном воздействии величина  $\Delta G$  определяется преимущественно  $\Delta G_{\text{эл}}$ , и значение предельной концентрации, при которой формируется однородная по аморфной фазе система, не превышает 5 мас. %.

При совместном воздействии на полимерную смесь высокого давления и деформации сдвига основной вклад в изменение  $\Delta G$  вносит первый член  $\Delta G_{\text{см}}$  в уравнении (1) из-за роста параметра  $\chi$  вследствие увеличения давления до нескольких ГПа и падения ММ компонентов смеси. Поэтому верхняя концентрационная граница для получения однородной по аморфной фазе системы при смешении компонентов на наковальнях Бриджмена существенно сдвигается в сторону увеличения содержания второго компонента вплоть до 20 мас. %, по сравнению со смешением по методу упруго-деформационного воздействия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Frenkel S. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 112. P. 117.
3. Русинова Е.В., Вишиков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1602.
4. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118.
5. Русинова Е.В., Вишиков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
6. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 232. № 1. С. 1153.
7. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
8. High-pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by Kovarskii A.L. Boca Raton: CRC Press, 1994. Ch. 7.
9. Utracki L.A. Polymer Alloys and Blends. Munich; Vienna; New York: Hanser Publ., 1989.
10. Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 1643.
11. Крючков А.Н., Жорин В.А., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
12. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
13. 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.
14. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
15. Ерина Н.А., Карпова С.Г., Леднева О.А., Компаниец Л.В., Попов А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1398.
16. Компаниец Л.В., Красоткина И.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Никольский В.Г., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 792.
17. Айбиндер С.Б., Тюнина Э.Л., Циркуле К.И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981.
18. Ерина Н.А., Потапов В.В., Компаниец Л.В., Куняниц М.И., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 32. № 4. С. 766.
19. Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 601.
20. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 262.
21. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Жорин В.А., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 529.
22. Компаниец Л.В., Дубникова И.Л., Ерина Н.А., Купцов С.А., Жаров А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. (в печати).
23. Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 334.
24. An L., Horst R., Wolf B.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 7. P. 2597.
25. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.

## Features of the Thermodynamics of blending of Semicrystalline Polymers under the Action of Applied Mechanical Fields

E. V. Prut and N. A. Erina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—Features of the thermodynamics of blending of isotactic PP and HDPE are analyzed on the basis of generalized experimental data obtained by the methods of elastic-strain action and plastic flow under high pressure. Effect of the blending conditions (pressure and shear deformation) and molecular masses of the components on the thermodynamic Gibbs potential is qualitatively estimated in terms of the interaction between components.