

УДК 541.64:539.3:536.7

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

© 1999 г. Е. В. Русинова, С. А. Вшивков, И. В. Зарудко

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 03.08.98 г.
Принята в печать 26.08.98 г.

С использованием методов точек помутнения, вискозиметрии, поляризационной микроскопии и ДСК изучены фазовые переходы в системах ПЭ–ПВА и ПЭ–ПММА в статических условиях и в сдвиговом поле. Механическое воздействие приводит к ухудшению взаимодействия между компонентами, что проявляется в повышении температур кристаллического разделения фаз. Для системы ПЭ–ПВА обнаружено изменение формы пограничных кривых. Рассчитаны концентрационные зависимости ориентационной энтропии и параметра взаимодействия между компонентами для систем полимер–полимер, возмущенных механическим полем.

Необходимым условием длительной эксплуатации смесей полимеров является термодинамическая совместимость компонентов, сведения о которой дают фазовые диаграммы. Механические воздействия на полимерные системы при эксплуатации и переработке приводят к изменению фазовых диаграмм и смещению бинодалей и кривых ликвидуса. В обзорах [1–4], посвященных этому вопросу, показано, что механическое напряжение может выступать в качестве самостоятельного термодинамического фактора, определяющего положение пограничных кривых растворов [1, 2], гелей [4] и смесей полимеров [3]. Выявлены основные закономерности влияния гибкости цепи, концентрации и ММ полимера, типа фазового разделения, напряжения и скорости сдвига на фазовые переходы в растворах полимеров в условиях деформирования [2]. Однако систематические исследования влияния механического поля на фазовые переходы в смесях полимеров практически отсутствуют. Так, обобщенные в обзоре [3] сведения о фазовом поведении полимерных смесей в условиях деформирования противоречивы и в основном относятся к системам с аморфным расщеплением. Работы, посвященные исследованию

криSTALLического разделения фаз в полимерных смесях при механическом воздействии, малочисленны [3, 5]. Цель настоящей работы – изучение влияния деформации сдвига на кристаллическое разделение фаз в системах ПЭ–ПВА и ПЭ–ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали промышленный ПЭНП ($M_n = 3.4 \times 10^5$), ПВА ($M_n = 1 \times 10^5$), ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$) марки ЛСО-М, полученный эмульсионной полимеризацией и предоставленный Институтом химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина (г. Дзержинск). Образец ПВА получали фракционированием промышленного продукта по методике [6]. Температура плавления образца ПЭНП, равная 378 К, свидетельствует о его достаточно большой разветвленности: ~80 групп CH_3 на 1000 атомов углерода в цепи [7].

Пленки полимеров готовили следующим образом: полимеры смешивали, прогревали при 393 (ПЭ–ПВА) и 440 К (ПЭ–ПММА) в течение 30 мин и прессовали под давлением 15 МПа в течение 30 мин. Затем пленки измельчали, перемешивали, нагревали и снова прессовали. Эту операцию проделывали трижды, чтобы добиться однородности пленок. Толщина полученных пленок со-

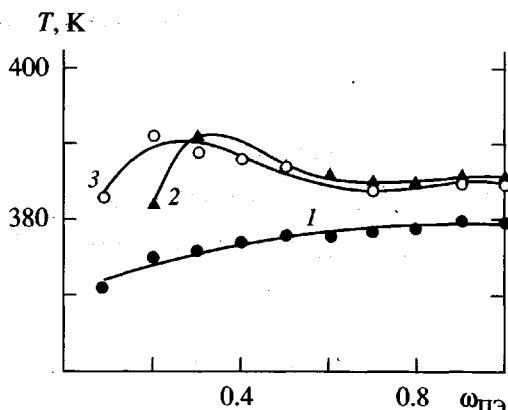


Рис. 1. Пограничные кривые системы ПЭ ($M_\eta = 3.4 \times 10^5$)–ПВА ($M_\eta = 1 \times 10^5$), определенные в статических (1) и динамических условиях при $\dot{\gamma} = 30$ (2) и 150 с^{-1} (3).

ставляла ~ 0.1 мм. Фазовые состояния смесей изучали методом поляризационной микроскопии и методом ДСК с помощью микрокалориметра ДСМ-ЗА. Теплоту плавления ПЭ рассчитывали по площади пика плавления на кривой зависимости термоЭДС от температуры. Скорость изменения температуры при термохимических исследованиях составляла 16 град/мин. Степень кристалличности ПЭНП X рассчитывали по формуле $X = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*$, где $\Delta H_{\text{пл}}$ – экспериментально определенная энталпия плавления ПЭ, $\Delta H_{\text{пл}}^*$ – равновесная энталпия плавления совершенного кристалла ПЭ, равная 4.2 кДж/моль [7]. Температуры фазового разделения $T_{\text{ф.р}}$ в статических условиях и в сдвиговом поле определяли методом точек помутнения и вискозиметрическим методом [8]. Измерения проводили при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 30$ и 150 с^{-1} с использованием модифицированного пластовискозиметра ПВР-2. Скорость охлаждения расплавов смесей составляла 0.4 град/мин. За $T_{\text{ф.р}}$ в статических условиях принимали температуру начала помутнения пленок, в динамических – температуру резкого возрастания вязкости, что обусловлено кристаллизацией ПЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система ПЭ–ПВА

На рис. 1 приведены пограничные кривые, определенные как в статических условиях, так и при разных скоростях сдвига. Видно, что сдвиговое поле значительно повышает температуру кристаллического разделения фаз. Зависимость $\Delta T =$

$= (T_{\text{ф.р}}^{\text{дин}} - T_{\text{ф.р}}^{\text{стат}})$ от $\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом. Это свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации ПЭ от $\dot{\gamma}$. Аналогичные зависимости были обнаружены для систем поликапроамид–капролактам [9], ПЭ–ксилол [10], ПЭГ–полипропиленгликоль [5], ПЭО–ПВА [5]. Это явление связывают [2, 11] с протеканием в системе двух противоположных процессов – ориентацией макромолекул при течении (что способствует кристаллизации и повышает $T_{\text{ф.р}}$) и разрушением механическим полем зародышей новой фазы (что препятствует кристаллизации и понижает $T_{\text{ф.р}}$). В изученном диапазоне концентраций и $\dot{\gamma}$ процессы ориентации преобладают, поэтому $\Delta T > 0$.

Сдвиговое поле приводит к изменению формы пограничных кривых: появляется участок экстремальной зависимости $T_{\text{ф.р}}$ от состава в диапазоне концентраций $0.2 < \omega_{\text{ПЭ}} < 0.4$. С увеличением скорости сдвига максимум сдвигается в область меньших концентраций кристаллизующегося полимера. Предположение о возможности изменения формы пограничной кривой системы полимер–растворитель при течении было высказано в работе [12]. Экспериментально это было показано для растворов [10, 13] и смесей [5] некоторых полимеров.

Обычно такую форму пограничной кривой в статических условиях связывают с наличием в системе двух типов фазового разделения: аморфного и кристаллического [8, 14]. Возможно, что в системе ПЭ–ПВА действительно реализуется аморфное расслаивание в сдвиговом поле. Так, смеси с $\omega_{\text{ПЭ}} < 0.4$ после деформирования и охлаждения представляли собой две отдельные фазы, одна из которых (аморфная) была обогащена ПВА, другая состояла в основном из кристаллического ПЭ. Смеси с содержанием ПЭ $\omega_{\text{ПЭ}} > 0.4$, охлажденные после деформирования, представляли собой цельные таблетки, состоящие из ПВА и закристаллизовавшегося ПЭ.

Ориентация макромолекул при течении [2, 11] приводит к уменьшению конформационной энтропии на величину $\Delta S_{\text{оп}}$, которую рассчитывали по уравнению [5]

$$|\Delta S_{\text{оп}}| = \frac{|\Delta S_{\text{кр}}|}{1 + (T_{\text{ф.р}} / \Delta T)}, \quad (1)$$

где $T_{\text{ф.р}}$ – температура кристаллического разделения фаз, $\Delta S_{\text{кр}}$ – энтропия кристаллизации ПЭ, рав-

ная – 18.8 Дж/моль К [15], ΔT – изменение $T_{\text{ф.р.}}$, вызванное сдвиговым полем.

Рассчитанные значения $|\Delta S_{\text{оп}}|$ (рис. 2) для данной системы по порядку величины совпадают с величинами $|\Delta S_{\text{оп}}|$ для других полимерных систем [5, 10]. Из рис. 2 следует, что зависимость $|\Delta S_{\text{оп}}|$ от $\omega_{\text{ПЭ}}$ описывается кривой с максимумом. С ростом скорости сдвига максимум сдвигается в область меньших концентраций ПЭ. В отсутствие кристаллического компонента ($\omega_{\text{ПЭ}} \rightarrow 0$) $\Delta T = 0$ и в соответствии с уравнением (1) $\Delta S_{\text{оп}} \rightarrow 0$. С повышением содержания кристаллизующегося компонента в смеси увеличивается взаимодействие между макромолекулами ПЭ, и механическое поле оказывает более сильное влияние на температуру его кристаллизации. Однако при $\omega_{\text{ПЭ}} > 0.3$ образование флюктуационной сетки зацеплений макромолекулами ПЭ препятствует протеканию ориентационных процессов, что приводит к ослаблению влияния механического поля и к уменьшению ΔT и $\Delta S_{\text{оп}}$. Чем больше $\dot{\gamma}$, тем при меньших концентрациях ПЭ начинает проявляться влияние флюктуационной сетки зацеплений на поведение системы.

Для расчета параметра взаимодействия между полимерами использовали уравнение [16]

$$\frac{1}{T_{\text{кр}}} - \frac{1}{T_{\text{кр}}^0} = -\frac{RV_2}{\Delta H_2^0 V_1} \chi (1 - \Phi_2)^2, \quad (2)$$

где V_1 и V_2 – мольные объемы звеньев ПВА и ПЭ, равные 72.27 и 30.43 см³/моль соответственно; $T_{\text{кр}}^0$ и $T_{\text{кр}}$ – температуры кристаллизации чистого ПЭ и ПЭ в смеси; ΔH_2^0 – экспериментально определенная энталпия плавления ПЭ в расчете на 1 моль звеньев (1.7 кДж/моль); Φ_2 – объемная доля ПЭ.

Критическое значение $\chi_{\text{кр}}$ смешения полимеров рассчитывали по уравнению [17]

$$\chi_{\text{кр}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1^{1/2}} + \frac{1}{m_2^{1/2}} \right)^2$$

Здесь m_i – степень полимеризации i -го компонента.

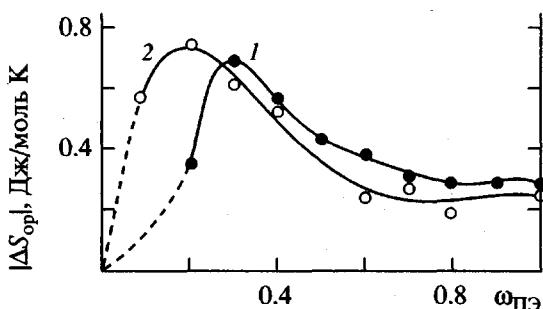


Рис. 2. Концентрационные зависимости $|\Delta S_{\text{оп}}|$ для системы ПЭ ($M_{\eta} = 3.4 \times 10^5$)-ПВА ($M_{\eta} = 1 \times 10^5$). $\dot{\gamma} = 30$ (1) и 150 с⁻¹ (2).

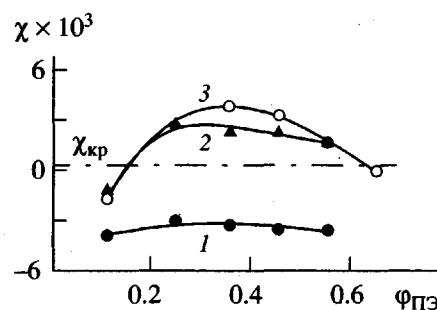


Рис. 3. Концентрационные зависимости χ для системы ПЭ ($M_{\eta} = 3.4 \times 10^5$)-ПВА ($M_{\eta} = 1 \times 10^5$). $\dot{\gamma} = 0$ (1), 150 (2) и 30 с⁻¹ (3).

Результаты приведены на рис. 3. Видно, что механическое поле приводит к увеличению χ , что свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами. В сдвиговом поле в диапазоне составов $0.14 < \omega_{\text{ПЭ}} < 0.67$ χ становится больше $\chi_{\text{кр}} = 7.4 \times 10^{-4}$, это указывает на несовместимость полимеров в расплаве. С увеличением скорости (напряжения) сдвига область несовместимости возрастает, что согласуется с фазовой диаграммой системы (рис. 1). В статических условиях $\chi < \chi_{\text{кр}}$, что свидетельствует о совместности полимеров в расплаве.

Система ПЭ-ПММА

Изучение фазовых переходов в этой системе осложнено тем, что ПММА обладает высокой температурой стеклования $T_c = 373$ К [18], вследствие чего смеси, обогащенные ПММА, при охлаждении переходят в стеклообразное состояние, в котором фазовые переходы не реализуются из-

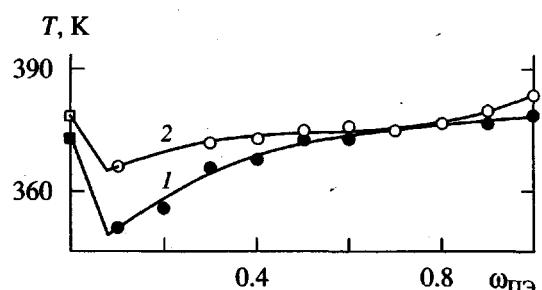


Рис. 4. Пограничные кривые системы ПЭ ($M_\eta = 3.4 \times 10^5$)–ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$), определенные в статических (1) и динамических условиях при $\dot{\gamma} = 150 \text{ с}^{-1}$ (2).

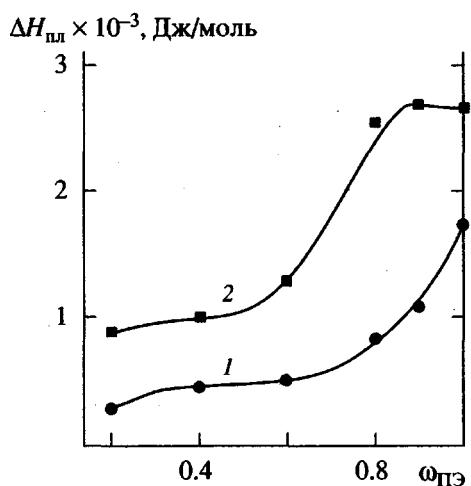


Рис. 5. Концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{пл}}$ для системы ПЭ ($M_\eta = 3.4 \times 10^5$) – ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$) в статических (1) и динамических условиях при $\dot{\gamma} = 150 \text{ с}^{-1}$ (2).

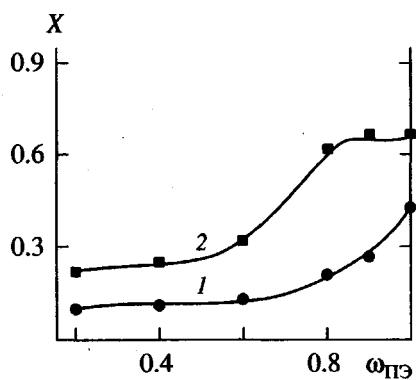


Рис. 6. Концентрационные зависимости степени кристалличности ПЭ X для системы ПЭ ($M_\eta = 3.4 \times 10^5$) – ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$) в статических (1) и динамических условиях при $\dot{\gamma} = 150 \text{ с}^{-1}$ (2).

за большой вязкости систем. На рис. 4 приведены пограничные кривые системы ПЭ–ПММА, определенные в статических и динамических условиях. При увеличении в смеси содержания аморфного ПММА понижается температура кристаллизации ПЭ, его энталпия плавления и степень кристалличности (рис. 5, 6). В смесях с содержанием ПЭ $\omega_{\text{ПЭ}} < 0.1$ кристаллического разделения фаз не происходит из-за стеклования ПММА. Наложение сдвигового поля приводит к повышению температур кристаллизации ПЭ в смесях вследствие ориентации макромолекул, способствующей кристаллизации, и к росту T_c смесей в результате механического стеклования. Ориентация макромолекул ПЭ вызывает повышение его степени кристалличности и энталпии плавления. Полученные данные были использованы для расчета $\Delta S_{\text{оп}}$. Действительно, увеличение энталпии плавления ПЭ после деформирования ($\Delta H_{\text{пл}}^{\text{дин}} - \Delta H_{\text{пл}}^{\text{стат}}$), обусловленное ориентацией его макромолекул, можно связать с $\Delta S_{\text{оп}}$ соотношением

$$|\Delta S_{\text{оп}}| = \frac{|\Delta H_{\text{пл}}^{\text{дин}} - \Delta H_{\text{пл}}^{\text{стат}}|}{T_{\text{пл}}} \quad (3)$$

Рассчитанные по уравнению (3) значения $|\Delta S_{\text{оп}}|$ приведены на рис. 7. Видно, что они удовлетворительно согласуются с величинами $|\Delta S_{\text{оп}}|$, полученными по уравнению (1) с использованием данных об изменении температур кристаллического разделения фаз смесей в сдвиговом поле.

На рис. 8 представлены концентрационные зависимости параметра Флори–Хаггинса χ , рассчитанные по уравнению (2). Видно, что механическое воздействие приводит к ухудшению взаимодействия между компонентами, что проявляется в увеличении χ . Однако в изученном диапазоне $\dot{\gamma}$ значения χ меньше $\chi_{\text{кр}} = 5 \times 10^{-4}$, что свидетельствует о совместимости ПЭ с ПММА в расплаве.

Рассчитанные значения χ использовали для оценки порядка величины второго вириального коэффициента A_2 с помощью уравнения [18]

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right),$$

где M_1 – ММ аморфного полимера ($M_{\text{ПВА}} = 1 \times 10^5$, $M_{\text{ПММА}} = 2 \times 10^5$), M_2 – ММ кристаллизующегося полимера ($M_{\text{ПЭ}} = 3.4 \times 10^5$; d_1 – плотность аморфного

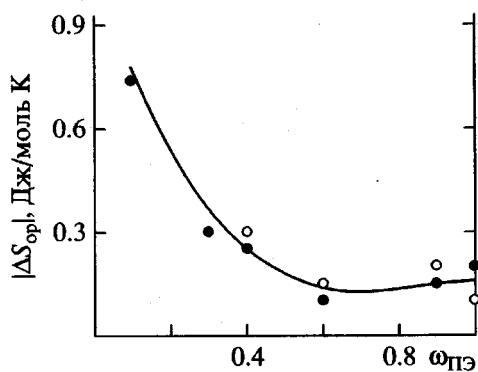


Рис. 7. Зависимость $|\Delta S_{\text{оп}}|$ от $\omega_{\text{ПЭ}}$ для системы ПЭ ($M_{\eta} = 3.4 \times 10^5$)–ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$). $\dot{\gamma} = 150 \text{ с}^{-1}$. Тёмные точки – расчет по уравнению (1), светлые точки – расчет по уравнению (3).

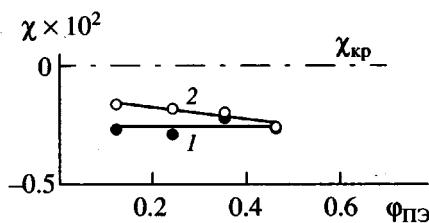


Рис. 8. Концентрационные зависимости χ для системы ПЭ ($M_{\eta} = 3.4 \times 10^5$)–ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$). $\dot{\gamma} = 0$ (1) и 150 с^{-1} (2).

полимера ($d_{\text{ПВА}} = 1.19 \text{ кг/м}^3$, $d_{\text{ПММА}} = 1.18 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ [7]), d_2 – плотность кристаллизующегося полимера ($d_{\text{ПЭ}} = 0.92 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ [7]).

Следует отметить, что, несмотря на отрицательные (в статических условиях) значения χ , свидетельствующие об очень хорошем взаимодействии для систем полимер–растворитель, для систем ПЭ–ПВА и ПЭ–ПММА величины A_2 очень малы по абсолютной величине ($A_2 \sim 10^{-6}$). Практически ПВА и ПММА являются θ -растворителями для ПЭ, что согласуется с теоретическими представлениями [19, 20].

Авторы благодарят А.П. Сафонова за помощь в проведении термохимических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 6. С. 362.
- Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1062.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
- Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
- Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М., Гумарова Т.Я., Черноскутова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1661.
- Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
- Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия в растворах полимеров. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1991.
- Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
- Ельяшевич Г.К., Френкель С.Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкова. М.: Химия, 1980.
- Vrahopoulou-Gibert E., McHugh A.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2657.
- Вшивков С.А., Русинова Е.В., Дубчак В.Н., Зарубин Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 844.
- Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
- Van-Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
- Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
- De Gennes P.J. Scaling Concepts on Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
- Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.

**Effect of Mechanical Field on the Phase Transitions
and Thermodynamic Parameters of Poly(ethylene) Blends
with Poly(vinyl acetate) and Poly(methyl methacrylate)**

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

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—Phase transitions in the PE–PVA and PE–PMMA systems were studied in the static state and upon application of a shear stress field using the methods of cloud points, viscometry, polarization microscopy, and DSC. The application of shear stress weakens the interaction between the components, as manifested by an increase of the temperature of crystalline phase separation. It was shown that, for the PE–PVA system, the shapes of the boundary curves change. The concentration dependences of the orientational entropy and the parameter of interaction between the components of the polymer–polymer systems perturbed by the mechanical field were calculated.