

УДК 541.64:536.4

СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С АМОРФНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2000 г. А. И. Суворова, И. С. Тюкова, А. Х. Хасанова, А. Л. Надольский

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

Поступила в редакцию 10.02.99 г.
Принята в печать 30.06.99 г.

Получены фазовые диаграммы для четырех систем ПЭО–аморфные поликарилаты и полиметакрилаты в широком диапазоне составов и температур. По величине понижения температуры плавления ПЭО в его смесях рассчитаны параметры сродства компонентов χ_{12} . На фазовое равновесие и температуру плавления ПЭО в смесях оказывает влияние химическое строение аморфного компонента (наличие α -метильной группы в звене цепи полимера, тип алкильного радикала эфирной группы). В расплавах систем ПЭО–полиметилакрилат, ПЭО–полибутилакрилат, ПЭО–полибутилметакрилат получены фазовые диаграммы с нижней критической температурой растворения. В системе ПЭО–ПММА в средней области составов смесей обнаружена верхняя критическая температура растворения, лежащая выше их температур стеклования. Показано, что тип фазового разделения в расплавах определяется спецификой химического строения аморфного компонента и корреляцией между температурой плавления кристаллического и температурой стеклования аморфного компонентов.

Широкое использование смесей полимеров для создания новых материалов продолжает оставаться стимулом для исследования фазового равновесия в таких системах. Наименее исследованными на сегодняшний день остаются смеси аморфных и кристаллических полимеров, совместимость которых осложнена возможностью кристаллизации одного из компонентов. К числу наиболее активно исследуемых в последнее время систем такого типа относятся смеси ПЭО с аморфным ПММА [1–5], ПВА [6, 7], ПС [8, 9]. Этот интерес обусловлен практическим применением ПЭО и его смесей в качестве матриц для создания сенсоров, малогабаритных пленочных источников тока и т.д. [10–13], а также тем, что фазовые переходы в смесевых системах на основе ПЭО находятся в удобной для исследования области.

Совместимость ПЭО с акриловыми полимерами, а также фазовое состояние последних изучены различными методами, в основном на примере системы ПЭО–ПММА [1–5, 14]. Однако заключения о состоянии этой системы весьма противоречивы: одни авторы считают, что компоненты смеси совместимы в расплаве [14, 15], другие обнаруживают фазовое разделение в аморфной фа-

зе [5, 16, 17], на сложный характер процессов фазового разделения указывают авторы работы [18]. Обычно фазовое поведение смесей ПЭО с аморфными полимерами изучают вблизи температуры плавления T_m ПЭО в диапазоне составов, обогащенных кристаллическим компонентом. Поведение систем при $T > T_m$ представляет интерес в связи с использованием смесей ПЭО с аморфными полимерами в качестве матриц для “интеллектуальных” материалов (так называемых smart materials), которое часто подразумевает их переход в высокоэластическое или вязкотекучее состояние. Однако, эти вопросы изучены недостаточно, фазовая однородность систем при таких переходах остается невыясненной.

В настоящей работе представлены данные по фазовому равновесию в системах ПЭО–поликарилаты и ПЭО–полиметакрилаты во всем диапазоне составов при температурах, для которых характерно как твердое, так и вязкотекучее состояние изученных систем. Выбор в качестве объектов исследования гомологов ряда акрилатов и метакрилатов позволял проследить влияние особенностей строения звена аморфного компонента на

Таблица 1. Характеристика полимеров

Полимер	M_η	$T_c, ^\circ\text{C}$	$V_m \times 10^3, \text{м}^3/\text{кмоль}$	$\alpha_V \times 10^4, \text{К}^{-1}$ [19]	$\delta_i \times 10^{-6}, (\text{Дж}/\text{м}^3)^{0.5}$ [20]
ПЭО	1×10^6	-67	33.80	4.8	37.6
ПМА	3×10^4	8	80.40	2.9	30.9
ПБА	2×10^5	-54	117.76	3.4	30.7
ПММА	9×10^5	104	84.03	3.2	32.4
ПБМА	1×10^6	20	134.60	2.6	30.1

фазовое состояние системы и параметры совместимости полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные образцы ПЭО и акриловые полимеры: полиметилакрилат (ПМА), полибутилметакрилат (ПБМА), (ПММА), а также полибутилакрилат (ПБА), специально синтезированный нами методом радикальной полимеризации. Все акриловые полимеры очищали переосаждением из растворов в ацетоне, в качестве осадителя использовали дистиллированную воду. Характеристики исследуемых полимеров приведены в табл. 1.

Пленки смесей ПЭО-полиакрилаты разного состава толщиной 50–60 мкм готовили методом полива гомогенных 1–3%-ных растворов полимеров и их смесей в хлороформе на тефлоновую подложку. Хлороформ испаряли при 25°C на воздухе, а затем пленки сушили в вакуумном шкафу при остаточном давлении 50 Па до постоянной массы.

Фазовое состояние систем исследовали во всей области составов в диапазоне 25–150°C. Скорость сканирования по температуре составляла 3–7 град/мин.

Температуры фазовых переходов в смесях полимеров определяли методами ДТА и малоуглового анизотропного рассеяния света [5, 21]. Методом ДТА фиксировали $T_{\text{пп}}$ смесей при нагреве и температуру кристаллизации ($T_{\text{кп}}$) – при охлаждении. С помощью метода малоуглового анизотропного рассеяния света одновременно фиксировали изменение интенсивности рассеянного (вертикальной V_v и горизонтальной H_v , составляющих) и прошедшего I светового пучка с повышением температуры. Источником света служил гелий-неоновый лазер ($\lambda = 638$ нм). Измерения вели при

постоянном значении угла (12.6°), при котором интенсивность рассеяния образцами была достаточно велика и сохранялась линейная зависимость между ее величиной и сигналом фотоумножителя прибора. Относительная погрешность измерения интенсивности не превышала 1%. За $T_{\text{пп}}$ смесей принимали температуру, соответствующую минимальному значению интенсивности рассеянного света при H_v -поляризации, обусловленной исчезновением анизотропии структуры образца в расплаве. Температуру, соответствующую экстремуму интенсивности светопропускания при V_v -поляризации, принимали за температуру аморфного фазового разделения системы [22]. Относительная погрешность определения температур переходов составляла $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

Температуры стеклования T_c образцов определяли методом ТМА на термоанализаторе "Mettler-400" при деформирующей нагрузке 0.03 Н.

Степень кристалличности образцов исследуемых систем оценивали методами РСА и ОГХ. Дифрактограммы пленок полимеров получали на приборе БСВ-22, используя СиК α -излучение ($\lambda = 1.542$ Å) в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ$ – 42° . Степень кристалличности рассчитывали как отношение площадей под "кристаллическими" пиками на кривой рассеяния к общей площади под кривой в области $2\theta = 15^\circ$ – 35° за вычетом фонового рассеяния подложки и воздуха. Хроматографические исследования проводили на газовом хроматографе "Chrom-4" с детектором по теплопроводности, используя гелий в качестве газа-носителя. Анализировали диаграммы удерживания метанола индивидуальными полимерами и их смесями, нанесенными на твердый носитель Chromaton n-AW-DMCS из раствора в хлороформе.

Морфологию смесей в тонких пленках исследовали в широкой области температур и составов с помощью поляризационного микроскопа "ПОЛАМ-112" и светового микроскопа типа РНМК с применением температурной и фотоприставок.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Системы ПЭО-полиакрилаты

Микроскопическими исследованиями было обнаружено, что пленки смесей ПЭО с полиакрилатами во всей области составов имеют крупносферолитную структуру. В случае систем ПЭО-ПМА анизотропная фаза наблюдалась даже при малом содержании кристаллического ПЭО в смеси ($w_2 = 0.1$), что наглядно представлено на рис. 1а. Система ПЭО-ПБА также имеет анизотропную структуру сферолитного типа, однако, в области со-

ставов, обогащенных аморфным компонентом ($w_2 < 0.3$), наблюдалось макрорасслаивание. На рис. 1б показана микрофотография пленки ПЭО–ПБА, на которой светлая зона относится к фазе, обогащенной кристаллическим ПЭО, проявляющей двулучепреломление в поляризационном микроскопе; темная зона представляет собой фазу, состоящую из аморфного ПБА.

ПЭО является типичным кристаллическим полимером. Найденные на дифракционных кривых РСА четкие рефлексы при углах $2\theta = 19^\circ$ и 23° , соответствовали литературным данным для кристаллитов ПЭО [23, 24]. Степень кристалличности ПЭО, полученного из растворов в хлороформе, составила 74%, что соответствует данным работы [24].

С введением аморфного компонента положение рефлексов, характерных для ПЭО, не изменилось, но происходило снижение их интенсивности, что свидетельствовало о заметном уменьшении степени кристалличности α смесей. Это наглядно представлено на рис. 2 (кривые 1, 2), где приведены значения α изученных систем, полученных методами ОГХ и РСА. Данные двух методов удовлетворительно коррелируют друг с другом и показывают монотонное уменьшение α с ростом концентрации аморфного компонента. Однако экспериментальные значения α систем выше, чем значения, рассчитанные из условий простого разбавления кристаллического полимера аморфным.

Концентрационные зависимости $T_{\text{пл}}$ систем ПЭО–полиакрилаты, построенные по данным ДТА, приведены на рис. 3 (кривые 1, 3). Они представляют собой линии ликвидуса, ниже которых в системах ПЭО–ПМА и ПЭО–ПБА наблюдается кристаллическое фазовое разделение. Выделившиеся из смеси сферолитные кристаллы легко обнаруживались с помощью поляризационного микроскопа. Во всех изученных смесях сохранялся отрицательный знак сферолитов, присущий ПЭО. Данные рис. 3 показывают, что на $T_{\text{пл}}$ композиций наиболее сильное влияние оказывает ПМА, непрерывно понижающий $T_{\text{пл}}$ системы во всей области составов. ПБА вызывает понижение $T_{\text{пл}}$ лишь в узкой области составов.

Значения температур кристаллизации $T_{\text{кр}}$ смесей, полученные при медленном охлаждении расплавов методом ДТА, а также данные по их $T_{\text{пл}}$, были использованы для оценки равновесной температуры плавления $T_{\text{пл}}^0$ ПЭО [25]. Равновесная $T_{\text{пл}}^0$ ПЭО составила 71.5°C , что хорошо согласуется с литературными данными [26]. Значения

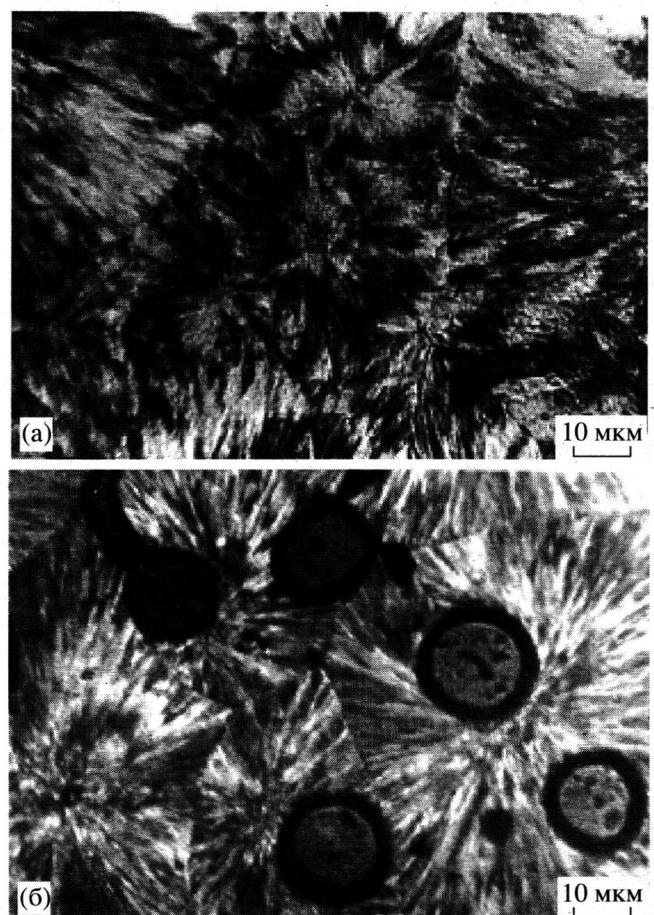


Рис. 1. Микрофотографии смесей ПЭО–ПМА (а), ПЭО–ПБА (б) при содержании ПЭО $w_2 = 0.1$.

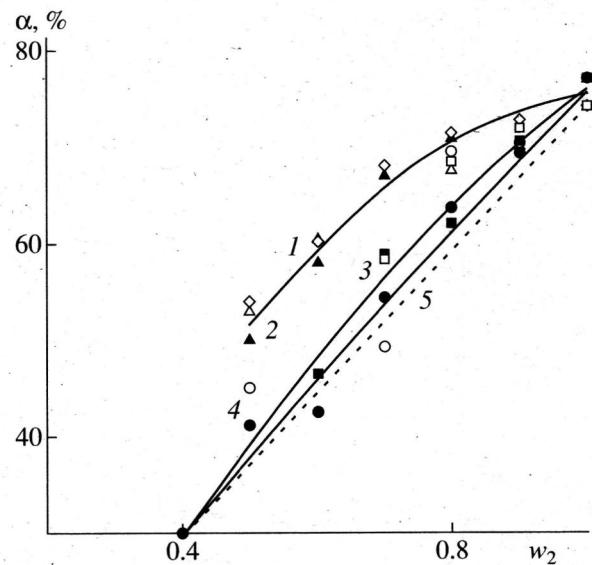


Рис. 2. Изменение степени кристалличности α смесей ПЭО–ПМА (1), ПЭО–ПБА (2), ПЭО–ПБМА (3) и ПЭО–ПММА (4) по данным ОГХ (темные точки) и РСА (светлые); 5 – расчет α по аддитивной схеме.

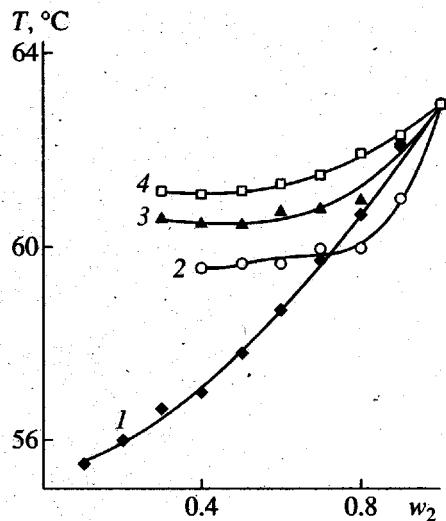


Рис. 3. Концентрационная зависимость $T_{\text{пл}}$ смесей ПЭО-ПМА (1), ПЭО-ПММА (2), ПЭО-ПБА (3) и ПЭО-ПБМА (4).

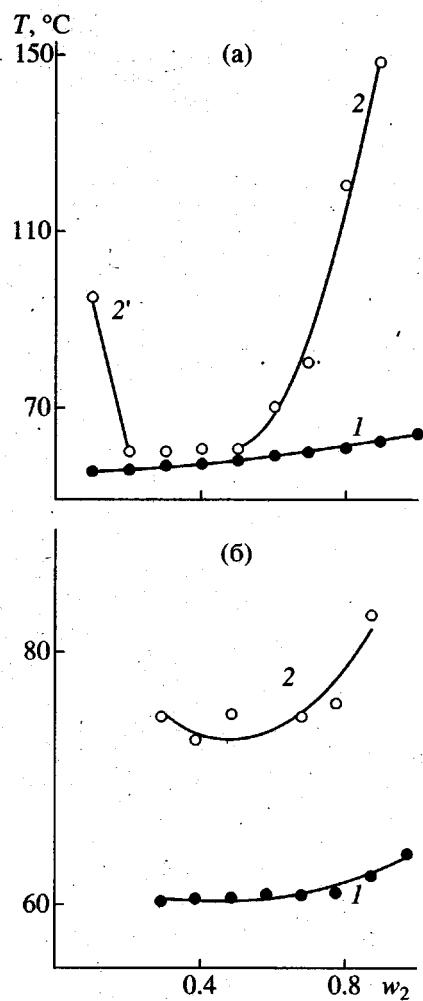


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем ПЭО-ПМА (а) и ПЭО-ПБА (б): I – кривые ликвидуса, 2 и 2' – кривые точек помутнения.

$T_{\text{пл}}^0$, полученные по данным $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ для других систем, отличались не более, чем на 1.5–2%.

Фазовое состояние систем ПЭО-полиакрилаты в расплаве при 65–150°C было подробно исследовано методами малоуглового анизотропного рассеяния света и микроскопии. Полученные полные фазовые диаграммы показаны на рис. 4. Линии 2 и 2' на рис. 4а являются пограничными кривыми, разделяющими области существования гомогенных и гетерогенных расплавов системы ПЭО-ПМА. Определенные методом малоуглового анизотропного рассеяния света области гомогенных прозрачных расплавов соответствовали концентрациям ПЭО $w_2 < 0.2$ и $w_2 > 0.8$, что хорошо согласуется с визуальными наблюдениями. Для всех температур и составов, отвечающих области, ограниченной линией ликвидуса и пограничными кривыми, наблюдали уменьшение светопропускания и увеличение мутности пленок; это свидетельствовало об аморфном фазовом разделении в расплаве.

В смесях ПЭО-ПБА (рис. 4б) выше кривой ликвидуса в области $w_2 > 0.3$ ПЭО обнаружена узкая зона прозрачного расплава, выше которой система снова расслаивалась по типу жидкость-жидкость с НКТР. В области составов, обогащенных аморфным ПБА ($w_2 < 0.3$), макрорасслаивание, наблюдавшееся при комнатной температуре, не исчезало и при нагревании до 150°C. Таким образом, система ПЭО-ПБА при $w_2 < 0.3$ во всем изученном диапазоне температур оставалась гетерогенной.

Системы ПЭО-полиметакрилаты

Пленки смесей ПЭО-ПММА с малым содержанием кристаллического компонента ($w_2 < 0.4$) были визуально прозрачными. Используемыми в работе методами не удалось обнаружить в них анизотропные структуры, характерные для ПЭО, что согласуется с имеющимися в литературе данными о совместимости компонентов в области составов, обогащенных аморфным ПММА [3, 5, 24]. При всех остальных составах этой системы происходило образование мутных пленок с анизотропной структурой. Смеси ПЭО-ПБМА во всем изученном диапазоне составов были мутными и анизотропными. В обогащенных аморфным компонентом смесях ПЭО-ПБМА, как и в системе ПЭО-ПБА ($w_2 < 0.3$), наблюдали макрорасслаивание. Гомогенизация в них не была достигнута даже при нагревании до 150°C.

Изменение степени кристалличности ПЭО при введении в него ПММА и ПБМА показано на

рис. 2 (кривые 3, 4). Видно, что разбавление аморфным компонентом, как и в системе ПЭО-полиакрилаты, уменьшает степень кристалличности. Изменение α близко к аддитивному значению в обоих системах.

Определенные методом ДТА $T_{\text{пл}}$ смесей ПЭО-полиметакрилаты представлены в виде концентрационных зависимостей на рис. 3 (кривые 2, 4). Более сильное влияние на $T_{\text{пл}}$ ПЭО оказывает ПММА по сравнению с ПБМА. Обращает на себя внимание меньшее понижение $T_{\text{пл}}$ ПЭО при введении в него полиметакрилатов по сравнению с соответствующими полиакрилатами.

Полные фазовые диаграммы систем ПЭО-ПММА и ПЭО-ПБМА приведены на рис. 5. Вид диаграммы, полученной для системы ПЭО-ПММА (рис. 5а), подобен опубликованной в работе [5] для аналогичной системы, отличающейся ММ компонентов. Выше линии ликвидуса в области составов, обогащенных ПЭО, лежит зона прозрачных расплавов. Системы с малым содержанием кристаллического компонента ($w_2 < 0.15$) гомогенны во всем диапазоне температур и образуют при формировании прозрачные стекла, а при нагревании – гомогенные расплавы. Кривая 3 на рис. 5а представляет собой полученную методом ТМА концентрационную зависимость T_c системы ПЭО-ПММА. Выше линии T_c – состав на рис. 5а расположены составы, в которых обнаружено аморфное фазовое разделение с ВКТР смесей высокоэластичного ПММА с ПЭО, находящегося при этих температурах в расплаве.

Вид кривой фазового разделения системы ПЭО-ПБМА подобен описанной выше для смесей ПЭО-ПБА. Однако, система ПЭО-ПБМА имеет более широкую зону совместимости в расплаве.

Введение аморфных полиметакрилатов и полиметакрилатов проявляется прежде всего в изменении величины α исследуемых систем. Как видно из данных рис. 2, полиметакрилаты уменьшают α практически пропорционально содержанию аморфного компонента, введенного в ПЭО, в то время как ПМА и ПБА изменяют ее, значительно отклоняясь от аддитивности. Сопоставление данных по α и $T_{\text{пл}}$ системы ПЭО-ПМА (рис. 2, 3) показывает, что ПМА наиболее сильно понижает $T_{\text{пл}}$ системы, действуя в широкой области составов. Однако количественное изменение величины α ПЭО, вносимое аморфным компонентом в данной паре наименьшее. Такой результат можно понять, если учесть, что в этой системе было отмечено значительное изменение соотношения интенсивности пиков рассеяния при углах $2\theta = 19^\circ$ и

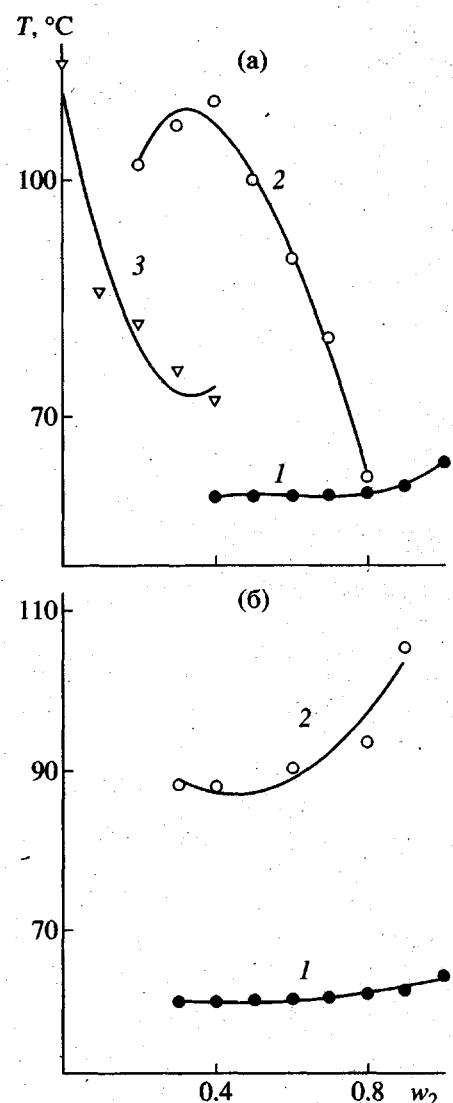


Рис. 5. Фазовые диаграммы систем ПЭО-ПММА (а) и ПЭО-ПБМА(б): 1 – кривые ликвидуса, 2 – кривые точек помутнения, 3 – концентрационная зависимость T_c .

23° с введением ПМА. Как показано в работе [24], на структуру кристаллитов в смесях ПЭО существенно влияет природа растворителя, из которого получают пленки полимерных композиций, что проявляется в изменении соотношения интенсивности указанных полос на дифрактограмме. В настоящей работе использовали один растворитель – хлороформ, однако, большие изменения соотношения интенсивности пиков были зафиксированы только в системе ПЭО-ПМА. Можно полагать, что как и в работе [24], это связано с изменением совершенства кристаллитов ПЭО в присутствии ПМА. Как видно из рис. 1а, только в указанной системе образуются крупные сферолиты ПЭО при высоком содержании аморфного полимерного

Таблица 2. Темп понижения $T_{\text{пл}}$ и параметры совместимости компонентов в системах ПЭО–полиакрилаты и ПЭО–полиметакрилаты

Система	dT/dw	χ_{12}
ПЭО–ПМА	15.5	-0.221
ПЭО–ПБА	13.5	-0.165
ПЭО–ПММА	21.6	-0.314
ПЭО–ПБМА	6.4	-0.141

компонента, т.е. ПМА облегчает образование сферолитной структуры в процессе формования пленки из раствора. Присутствие аморфных полиакрилатов и полиметакрилатов влияет на структуру кристаллитов ПЭО, в результате чего изменяется его $T_{\text{пл}}$ в смесях (рис. 3).

Данные по концентрационным зависимостям $T_{\text{пл}}$ были использованы для расчета параметра совместимости χ_{12} полимеров в смесях по уравнению [27]

$$\Delta T = T_{\text{пл}}^0 - T_{\text{пл}} = -T_{\text{пл}}^0 \frac{RTV_2}{\Delta H_{\text{пл}}^0 V_1} \chi_{12} \Phi_1^2, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}$ – температуры плавления кристаллического ПЭО и его смеси с аморфным компонентом соответственно; ΔT – величина, на которую понижается $T_{\text{пл}}$ в смеси; $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – энтальпия плавления кристаллической части ПЭО в расчете на повторяющееся звено, равная 8.85 кДж/моль [19]; V_1 и V_2 – мольные объемы мономерного звена аморфного и кристаллического компонентов соответственно; Φ_1 – объемная доля аморфного компонента в системе.

Расчет проводили для области составов, обогащенных ПЭО, в которой выполняется линейная зависимость между ΔT и Φ_1^2 в соответствии с уравнением (1) [27]. Полученные значения χ_{12} приведены в табл. 2. По порядку величин они близки к значениям, характерным для смесей ПЭО с другими аморфными полимерами [3, 4, 22, 28]. Отрицательная величина параметра взаимодействия свидетельствует о совместимости компонентов вблизи $T_{\text{пл}}$ ПЭО. Поскольку, пленки смесей имели кристаллическую структуру, совместимость компонентов может быть обусловлена их смешением в аморфной части структуры в межсферолитном или межламелярном пространстве ПЭО [1, 3, 22, 29]. Параметры χ_{12} для систем ПЭО–ПБА и ПЭО–

ПБМА менее отрицательны, чем соответствующие значения для смесей метиловых эфиров полиакрилового и метакрилового ряда с ПЭО. Последнее свидетельствует об ухудшении взаимодействия аморфных компонентов с полярным ПЭО при увеличении доли неполярных групп в звене аморфного компонента.

Порядок расположения концентрационных зависимостей $T_{\text{пл}}$ на рис. 2 и вычисленные по ним величины χ_{12} показывают, что в смесях с ПЭО полиакрилаты и полиметакрилаты образуют самостоятельные ряды. Последнее характерно для этих полимеров, так как наличие α -метильного заместителя у полиметакрилатов приводит к различной молекулярной упаковке (табл. 1), влияющей на весь комплекс свойств таких полимеров. Однако количественные различия в параметре χ_{12} для всех систем не столь значительны и согласуются с близостью значений параметров растворимости δ_1 аморфных компонентов исследованных смесей (табл. 1), которые за исключением δ_1 ПММА мало отличаются друг от друга.

Фазовые диаграммы систем ПЭО–ПМА, ПЭО–ПБА, ПЭО–ПБМА также имеют общие черты. Системы ПЭО–ПМА, ПЭО–ПБА и ПЭО–ПБМА образованы из полимеров, у которых T_c аморфного компонента значительно ниже $T_{\text{пл}}$ кристаллического. Все они обнаруживают при $T > T_{\text{пл}}$ ПЭО фазовое разделение с НКТР. При этом в случае бутильных производных (ПБА, ПБМА) гомогенизация наступает лишь в расплавах, обогащенных ПЭО, что обусловлено меньшим средством ПЭО к акрилатам, содержащим большой алкильный радикал в эфирной группе звена аморфного компонента. Небольшое расширение области гомогенного расплава в системе ПЭО–ПБМА по сравнению с ПЭО–ПБА (рис. 5б и рис. 3б) может быть связано с большей рыхлостью упаковки ПБМА, на что указывают данные по мольному объему V_m (табл. 1).

В системе ПЭО–ПМА с лучшей совместимостью компонентов, о которой свидетельствуют более интенсивный темп понижения $T_{\text{пл}}$ (табл. 2) и данные по χ_{12} и δ_{12} , гомогенизация наблюдается в расплавах, в которых малое количество ПЭО растворено в вязкотекучем ПМА ($w_2 < 0.2$), и в системах при $w_2 > 0.8$, где в расплаве ПЭО распределено небольшое количество аморфного ПМА. Средняя зона составов на фазовой диаграмме отвечает гетерогенным вплоть до 150°C системам, НКТР экстраполируется в область температур, лежащую ниже линии ликвидуса. Такого типа диаграмма известна для системы поливинилиденфторид–полиэтилметакрилат [30], в которой как и в системе ПЭО–ПМА, $T_{\text{пл}}$ кристаллического ком-

понента превышает значения T_c аморфного. Наличие НКТР в расплавах таких смесей ПЭО с аморфными ПМА, ПБА и ПБМА можно связать с различием в коэффициентах объемного расширения компонентов (табл. 1), так как нет оснований ожидать сильного взаимодействия компонентов в исследованных смесях.

Сравнение данных по концентрационной зависимости $T_{\text{пл}}$, темпу изменения $T_{\text{пл}}$ (табл. 2, рис. 3), величине χ_{12} трех рассмотренных выше систем и смесей ПЭО–ПММА показывает, что последняя заметно от них отличается. Наиболее ярко эти различия проявляются в фазовой диаграмме, на которой в отличие от рассмотренных выше систем обнаружена ВКТР. Возможность совмещения аморфного и кристаллического фазового разделения в полимерных системах с одновременным наличием бинодали с ВКТР и кривой ликвидуса была предсказана Папковым [31] для систем полимер–растворитель. Для смесей полимеров, содержащих ПЭО, диаграммы подобного вида получены в работах [5, 25, 32], которые объединяют то, что они получены для смесей полимеров с более высокой T_c аморфного компонента по сравнению с $T_{\text{пл}}$ кристаллического.

Фазовое разделение в расплавах таких систем возможно лишь при наличии достаточной молекулярной подвижности стекающегося компонента. Его высокая T_c свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии между элементами структуры. Поэтому, возможность смешения с другим полимером реализуется лишь тогда, когда система при нагревании переходит в высокоэластическое или вязкотекучее состояние, в котором интенсивное сегментальное движение способствует смешению или, напротив, разделению смеси компонентов на отдельные фазы. Концентрационная зависимость T_c системы ПЭО–ПММА, полученная нами методом ДТА, показывает (рис. 2), что ряд составов, лежащих на диаграмме выше T_c , отвечает случаю смешения компонентов, находящихся в высокоэластическом и вязкотекучем состоянии. Справа от бинодали и выше линии ликвидуса на диаграмме системы ПЭО–ПММА лежит область гомогенных эластичных смесей и их расплавов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в смесях кристаллических и аморфных полимеров выше линии ликвидуса в расплаве система не обязательно является гомогенной во всей области температур и составов. Ее фазовое состояние при этом определяется природой компонентов. Оно в значительной степени зависит от взаимного расположения на температурной шкале T_c аморфного и $T_{\text{пл}}$ кристаллического компонента,

которые определяют начало молекулярной подвижности в аморфной и кристаллической части структур смешиваемых компонентов, необходимой для установления фазового равновесия или достижения фазового разделения системы. Поэтому, при рассмотрении свойств систем, использование которых предполагается осуществлять в область температур, превышающих $T_{\text{пл}}$ кристаллического компонента, необходимо иметь данные по фазовому равновесию, охватывающие область составов и температур, в которых можно ожидать фазового разделения в расплаве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parizel N. // Polymer. 1997. V. 38. № 15. P. 3719.
2. Schimada S. // Polym. J. 1996. V. 28. № 8. P. 647.
3. Pedemonte E., Polleri V., Turturro A., Cimmino S., Silvestre C., Martuscelli E. // Polymer. 1994. V. 35. № 15. P. 3278.
4. Pedemonte E., Burgisi G. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3719.
5. Бурдин А.Б., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 850.
6. Суворова А.И., Тюкова И.С., Бурдин А.Б., Меренкова Е.А., Солдатова Е.Е., Мамаева Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 1034.
7. Animitca I.E., Kruglyashov A.L., Bushkova O.V. // Solid State Ionics. 1998. V. 106. № 3/4. P. 321.
8. Venugopal G., Krause S., Wnek G.E. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1989. V. 27. P. 497.
9. Smith T.W., Abkowitz M.A., Conway G.C., Luca D.J., Serpico J.M., Wnek G.E. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 14. P. 5042.
10. Wright P.V. // J. Macromol. Sci. A. 1989. V. 26. № 2/3. P. 519.
11. Baril D., Michot C., Armand M. // Solid State Ionics. 1997. V. 94. P. 35.
12. Armand M. // Solid State Ionics. 1994. V. 69. P. 309.
13. Quartarone E., Mustarelli P., Magistris A. // Solid State Ionics. 1998. V. 110. P. 1.
14. Martuscelli E., Vicini L., Seves A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 255.
15. Martuscelli E., Silvestre C., Addonizio M.L., Amelino L. // Makromol. Chem. 1986. B. 127. S. 1557.
16. Li X., Hsu S.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1984. V. 22. № 7. P. 1331.
17. Zhao Y., Jasse B., Monnerie L. // Polymer. 1989. V. 30. № 9. P. 1643.
18. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Петренко К.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2062.
19. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 2.

20. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
21. Андреева В.М., Тюкова И.С., Тагер А.А., Глазовская Н.А., Зайцева Л.В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 526.
22. Суторова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х., Бурдин А.Б. // Сб. науч. тр. УрО РАН. 1997. Вып. 1. С. 167.
23. Tadokoro H. // J. Polym. Sci. C. 1966. № 15. P. 1.
24. Radhakrishnan S., Venkatachalamathy P.D. // Polymer. 1996. V. 37. № 16. P. 3749.
25. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966.
26. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
27. Nishi T., Wang T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 909.
28. Chow T.S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 333.
29. Debier D., Jonas A.V., Legras R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 12. P. 2197.
30. Roerdink E., Challe G. // Polymer. 1980. V. 21. № 10. P. 1161.
31. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
32. Шибанов Ю.Д., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 339.

Structure and Phase Diagrams of Poly(ethylene oxide) Blends with Amorphous Polymers

A. I. Suvorova, I. S. Tyukova, A. Kh. Khasanova, and A. L. Nadol'skii

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

Abstract—Phase diagrams of four PEO blend systems with amorphous poly(acrylates) and poly(methacrylates) were constructed in a broad range of compositions and temperatures. The component affinity parameters were determined using data on the decrease in the melting temperature of PEO in the blends. The phase equilibrium and the melting temperature of PEO in the blends depend on the structure of the amorphous component (the presence of α -methyl group in the chain unit and the type of alkyl radical in the ester group). Phase diagrams with LCST were obtained in melts of the PEO-PMMA, PEO-poly(butyl acrylate), and PEO-poly(butyl methacrylate) systems. The phase diagram of the PEO-PMMA system contains UCST in the region of medium concentrations, which is situated above the glass transition temperatures of the blends. The type of phase separation in melted PEO blends is determined by structural features of the amorphous component and by a relationship between the melting temperature of the crystalline component and the glass transition temperature of the amorphous component.