

УДК 541.64:539.3:536.4

## ВЛИЯНИЕ СДВИГОВОГО ПОЛЯ НА ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

© 2000 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, А. П. Сафонов, И. В. Зарудко,  
А. Л. Надольский

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

Поступила в редакцию 20.09.99 г.  
Принята в печать 09.12.99 г.

Методами точек помутнения, вискозиметрии, ДСК, РСА и поляризационной микроскопии изучены процессы кристаллизации и стеклования в системе ПЭО-ПММА в статических условиях и в сдвиговом поле. Определены температурно-концентрационные границы существования аморфных, кристаллических и застеклованных смесей полимеров. Наложение механического поля приводит к повышению температур стеклования смесей и температур кристаллизации ПЭО в смесях. Определены энталпии и энтропии ориентации макромолекул ПЭО в сдвиговом поле. Рассчитаны изменения размеров макромолекул ПЭО при деформировании смесей.

Необходимым условием длительной эксплуатации смесей полимеров является их термодинамическая совместимость, сведения о которой дают фазовые диаграммы. Механические воздействия, которым подвергаются полимерные системы при эксплуатации и переработке, приводят к изменению их фазовых диаграмм [1–4]. Установлено, что напряжение деформирования является независимым термодинамическим параметром, определяющим положение бинодалей и кривых ликвидуса полимерных систем, возмущенных механическим полем.

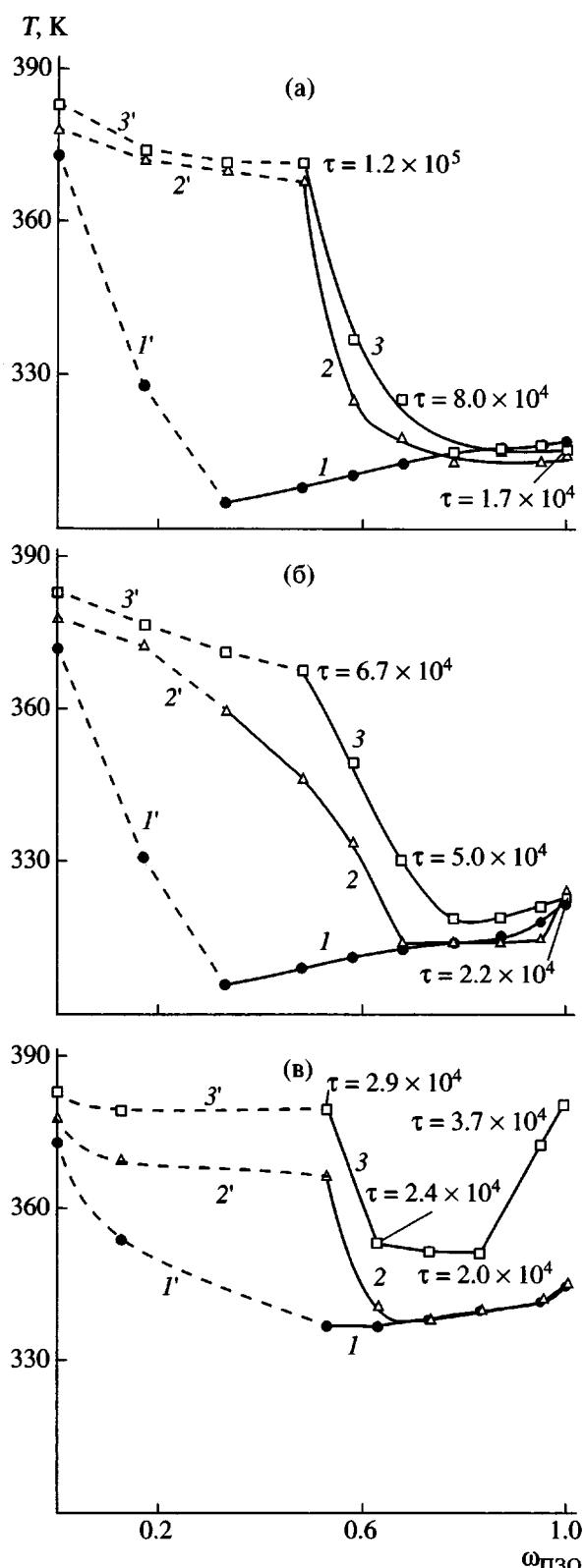
Цель настоящей работы состоит в изучении влияния деформации сдвига на фазовые переходы в системе полимер–полимер на примере ПЭО разных ММ в смесях с ПММА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

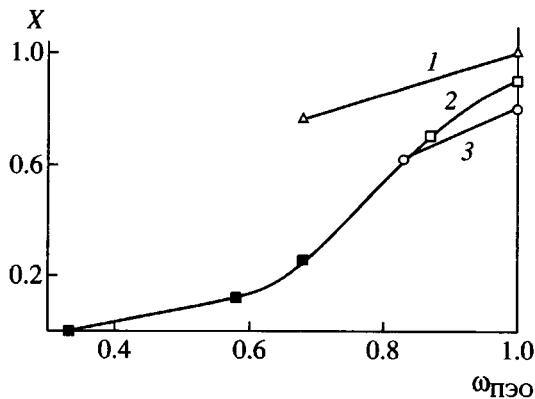
Исследовали три образца ПЭО с  $M_n = 2 \times 10^3$  (ПЭО-1),  $2 \times 10^4$  (ПЭО-2),  $3.5 \times 10^6$  (ПЭО-3) и ПММА с  $M_w = 2 \times 10^5$ . Пленки смесей получали из растворов в общем растворителе – ацетоне квалификации х.ч. Растворы полимеров готовили при 298 К в течение 2 суток, затем смешивали их

в определенных соотношениях и наносили на тefлоновую подложку. Растворитель испаряли при 298 К в течение 1 суток, и полученные пленки вакуумировали до постоянной массы. Толщина пленок, определенная с помощью оптиметра ИКВ-6, составляла ~150 мкм. Температуру кристаллизации ПЭО  $T_{kp}$  в статических условиях определяли методом точек помутнения, а в режиме течения – вискозиметрическим методом [5]. Измерения проводили при скоростях сдвига  $\dot{\gamma} = 30$  и  $150 \text{ с}^{-1}$  с использованием пластовискозиметра ПВР-2. Скорость изменения температуры 0.4 град/мин.

Фазовое состояние смесей изучали методами поляризационной микроскопии с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и РСА с использованием аппарата ДРФ-2 в излучении  $\text{Cu}K_\alpha$ . Температуру плавления кристаллитов ПЭО определяли методом ДСК с помощью микрокалориметра ДСМ-ЗА. Скорость изменения температуры смесей при термохимических измерениях 16 град/мин. Степень кристалличности ПЭО  $X$  рассчитывали по соотношению  $X = \Delta H_{пл}/\Delta H_{пл}^0$ , где  $\Delta H_{пл}^0 = 200 \text{ кДж/кг}$  [6], энталпия плавления идеального кристалла, а  $\Delta H_{пл}$  – экспериментально определенная энталпия



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости  $T_{\text{kp}}$  (1–3) и  $T_c$  (1'–3') для систем ПЭО-1 – ПММА (а), ПЭО-2 – ПММА (б) и ПЭО-3 – ПММА (в) в статических и динамических условиях.  $\dot{\gamma} = 0$  (1, 1'), 30 (2, 2') и  $150 \text{ s}^{-1}$  (3, 3').  $\tau$  (Па) – напряжение сдвига при  $T_{\text{kp}}$  смесей.



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости степени кристалличности ПЭО-1 (1), ПЭО-2 (2) и ПЭО-3 (3) в смеси с ПММА. Светлые точки – по данным об энталпиях плавления, темные – РСА.

ния плавления ПЭО в смеси, рассчитанная на 1 кг ПЭО.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты исследования процессов кристаллизации и стеклования в системе ПЭО–ПММА в статических условиях и в сдвиговом поле. При охлаждении смесей, обогащенных ПЭО, происходит кристаллическое разделение фаз. Понижение  $T_{\text{kp}}$  ПЭО при уменьшении его содержания в смеси сопровождается уменьшением его степени кристалличности, рассчитанной по данным РСА и ДСК (рис. 2). Это свидетельствует о разупорядочении кристаллической фазы ПЭО в результате диполь–дипольного взаимодействия между C=O-группами ПММА и C–O-группами ПЭО, а также вследствие образования водородных связей между концевыми группами OH низкомолекулярных образцов ПЭО и кислородом карбонильных групп макромолекул ПММА [7].

С увеличением ММ степень кристалличности ПЭО уменьшается. Известно [6], что ПЭО с  $M < 10^4$  кристаллизуется из расплава в виде вытянутых цепей, что позволяет достичь высокой степени кристалличности. Рассчитанная величина  $X$  для ПЭО-1 и ПЭО-2 составила 1.0 и 0.9 соответственно. В кристаллитах высокомолекулярного ПЭО макромолекулы находятся в складчатой конформации, рассчитанная величина  $X$  для ПЭО-3 составила 0.7.

Было обнаружено, что пленки смесей с  $\omega_{\text{ПЭО}} < 0.35$  не мутнеют при охлаждении до 273 К. Это обусловлено стеклованием систем. Большая вязкость застеклованных смесей препятствует кристаллизации ПЭО. Аналогичное явление было

обнаружено для системы ПЭГ-полисульфон [8]. Кривые 1' на рис. 1, построенные по литературным данным [7], описывают концентрационную зависимость  $T_c$  в данных системах. Увеличение ММ приводит к смещению пограничных кривых в область более высоких температур, что согласуется с общепринятыми представлениями [5, 9]. Приведенные на рис. 1 диаграммы состояния изученных систем в статических условиях хорошо соответствуют литературным данным [7]. "Статические" температуры кристаллизации расплавов ПЭО также хорошо соотносятся с литературными данными [6, 10].

В условиях деформирования  $T_{kp}$  ПЭО-1 и ПЭО-2 изменяются в пределах  $\pm 2 K$  (по сравнению с  $T_{kp}$  этих образцов в статических условиях), т.е. механическое поле незначительно влияет на процесс кристаллизации этих полимеров. Аналогичные результаты для ПЭГ с  $M = 800$  и  $2 \times 10^4$  приведены в работе [10]. Деформирование ПЭО-3 с  $\dot{\gamma} = 30 \text{ c}^{-1}$  не изменяет температуру кристаллизации, однако в сдвиговом поле с  $\dot{\gamma} = 150 \text{ c}^{-1}$   $T_{kp}$  высокомолекулярного ПЭО-3 возрастает на несколько десятков градусов. О значительном повышении  $T_{kp}$  в сдвиговом поле для ПЭО, ПЭ и других полимеров с  $M \sim 10^5 - 10^6$  указывается в работах [2, 6]. Повышение температур кристаллического разделения фаз в полимерных системах связывают [1-3] с протеканием в них ориентационных процессов: разворачиванием макромолекулярных клубков и ориентацией цепей. Для полимеров с малой ММ ориентационные процессы незначительны и изменение  $T_{kp}$  невелико; с увеличением ММ полимера и скорости (напряжения) сдвига ориентация макромолекул, способствующая кристаллизации, возрастает, что ведет к повышению  $T_{kp}$ . Значительный рост  $T_{kp}$  ПЭО-3 сопровождается существенным повышением его энталпии плавления с  $\Delta H = 140$  (в статических условиях) до  $320 \text{ кДж/кг}$  (после сдвиговой деформации).

Для разделения процессов кристаллизации и стеклования в механическом поле смесей, обогащенных ПММА, использовали пять методов: оптический, вискозиметрический, ДСК, РСА и поляризационной микроскопии. Смеси, в которых происходил фазовый переход, становились мутными. Смеси, в которых при деформировании происходило стеклование, препятствующее кристаллизации ПЭО, оставались прозрачными при охлаждении до  $270 \text{ K}$ .

Типичные кривые температурной зависимости напряжения сдвига  $\tau$ , термо-ЭДС и дифрактограммы приведены на рис. 3. При кристаллическом

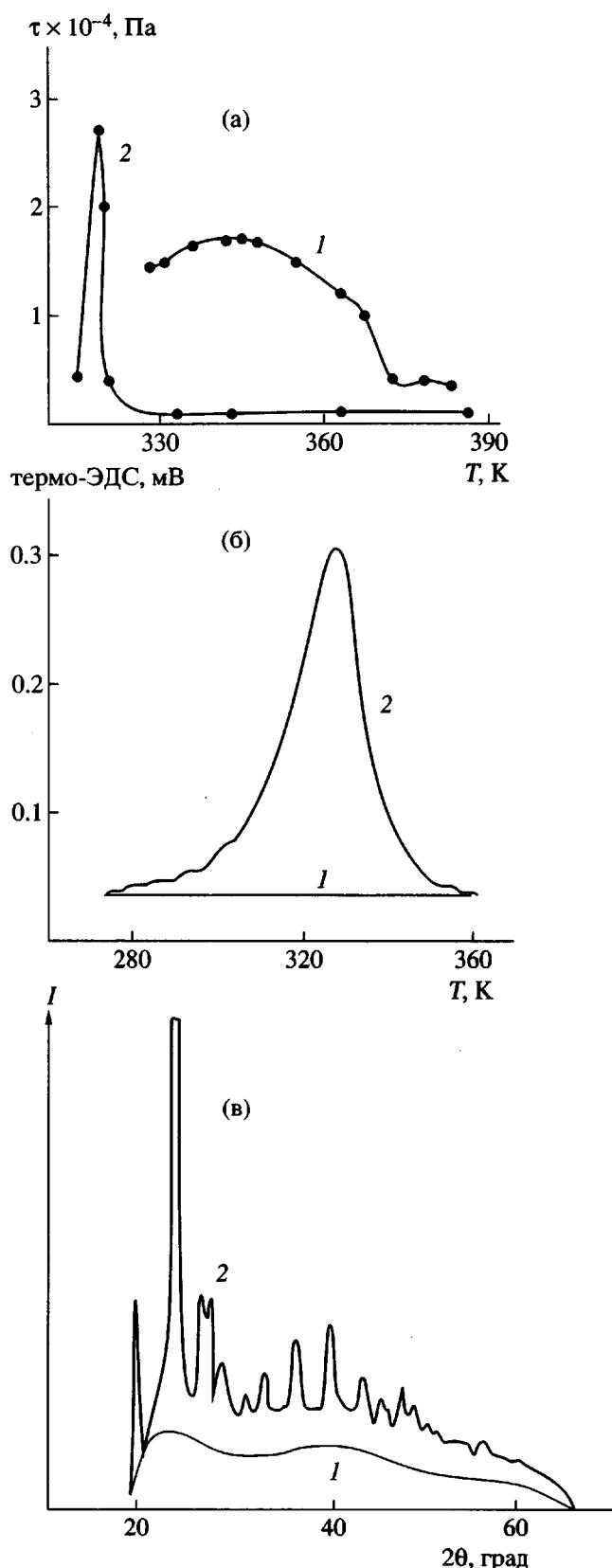


Рис. 3. Типичные температурные зависимости  $\tau$  (а), термо-ЭДС (б) и типичные дифрактограммы при  $298 \text{ K}$  (в) для системы ПЭО-ПММА: 1 – при стекловании, 2 – при кристаллизации.

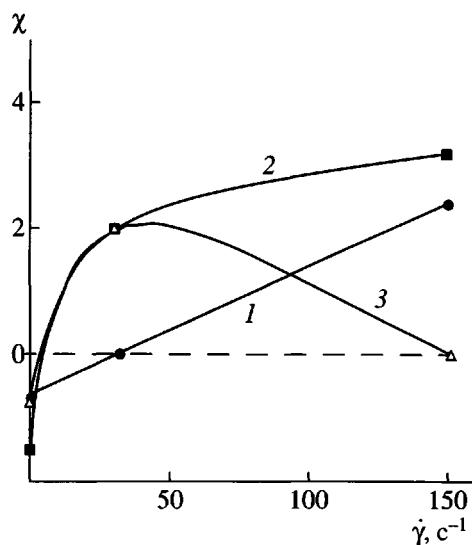


Рис. 4. Зависимости  $\chi - \dot{\gamma}$  для систем ПЭО-1 – ПММА (1), ПЭО-2 – ПММА (2), ПЭО-3 – ПММА (3),  $\omega_{\text{ПЭО}} = 0.58$ .

разделении фаз на кривых  $\tau - T$  появлялся достаточно резкий максимум. Это связано с изменением механизма течения при фазовом разделении: ниже  $T_{\phi,p}$  образуется коллоидная система, частицы кристаллического ПЭО текут в аморфном ПММА. Это приводит к падению вязкости [1]. При охлаждении стекающихся систем наблюдается возрастание вязкости и напряжения сдвига без заметного последующего их уменьшения. Застеклованным смесям отвечали кривые термо-ЭДС с нулевым тепловым эффектом. При нагревании мутных пленок происходило плавление ПЭО, об этом свидетельствовали экстремумы на кривой температурной зависимости термо-ЭДС.

Дифрактограммы застеклованных смесей типичны для аморфной системы. На дифрактограммах мутных пленок наблюдаются рефлексы, свидетельствующие о наличии в смеси закристаллизовавшегося ПЭО. В мутных пленках методом поляризационной микроскопии обнаружены анизотропные области, в прозрачных пленках анизотропных образований обнаружено не было. Определенные с помощью этих методов  $T_c$  и  $T_{kp}$  смесей в статических и динамических условиях приведены на рис. 1.

Смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного ПЭО с ПММА ведут себя в механическом поле различно. При добавлении высокомолекулярного ПММА к низкомолекулярному ПЭО увеличивается вязкость систем и возрастает напряжение сдвига при их деформировании с постоянной скоростью. Рост вязкости и  $\tau$  вызывает усиление ориентирующего действия механического

поля, что приводит к разворачиванию макромолекул и ориентации цепей [11, 12]. Как следствие, уменьшается энтропия системы. Поскольку при температуре кристаллизации выполняется соотношение  $T_{kp} = \Delta H_{kp}/\Delta S_{kp}$ , то уменьшение энтропии кристаллизации вследствие ориентации макромолекул при течении вызывает повышение  $T_{kp}$ . Для смесей с большим содержанием ПММА ( $\omega_{\text{ПММА}} > 0.65$ ) обнаружено повышение  $T_c$  при деформировании, т.е. эффект механического стеклования. Кристаллическое разделение фаз в этих смесях при деформировании не происходит.

Добавление ПММА ( $M_w = 2 \times 10^5$ ) к высокомолекулярному ПЭО-3 приводит к уменьшению вязкости системы. В результате уменьшается ориентирующее действие механического поля и понижается  $T_{kp}$ . При дальнейшем увеличении содержания ПММА в смеси с ПЭО система приближается к области температур и составов, в которой проявляется механическое стеклование. Следовательно, при приближении к этой области вязкость и напряжение сдвига возрастают. Это способствует увеличению ориентации макромолекул ПЭО и росту  $T_{kp}$ . Дальнейшее повышение содержания ПММА в смесях приводит к их механическому стеклованию в сдвиговом поле. В этом случае кристаллизации ПЭО при охлаждении не наблюдается.

Параметр взаимодействия между компонентами в статических и динамических условиях рассчитывали по уравнению [6], полученному на основе теории Флори–Хаггинаса

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

где  $V_1$  и  $V_2$  – мольные объемы звеньев ПЭО и ПММА, равные  $35.5 \times 10^{-6}$  и  $84.7 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль соответственно;  $T_{kp}^0$  – температура кристаллизации чистого ПЭО;  $\Delta H_2$  – теплота плавления ПЭО в расчете на 1 моль звеньев, равная 8650 Дж/моль [6]. При расчете мольных объемов использовали значения плотностей  $\rho_{\text{ПЭО}} = 1.24 \times 10^3$ ,  $\rho_{\text{ПММА}} = 1.18 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [13]. Критическое значение параметра взаимодействия  $\chi_{kp}$  рассчитывали по уравнению [14]

$$\chi_{kp} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{1}{\sqrt{m_2}} \right)^2,$$

где  $m_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента.

Полученные значения  $\chi_{kp}$  составили  $14 \times 10^{-3}$  (ПЭО-1),  $2.3 \times 10^{-3}$  (ПЭО-2) и  $0.3 \times 10^{-3}$  (ПЭО-3). Результаты расчетов  $\chi$  приведены на рис. 4.

Видно, что механическое поле приводит к увеличению  $\chi$ , что свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами. Это связано с усилением ориентационных процессов в сдвиговом поле, что способствует кристаллизации ПЭО. В сдвиговом поле  $\chi$  системы становится больше  $\chi_{kp}$ , это указывает на несовместимость полимеров в расплаве в условиях деформирования. В статических условиях  $\chi < \chi_{kp}$ .

Изменение энтропии ПЭО при течении рассчитывали, как это было сделано в работах [13, 14] по уравнению

$$\Delta S_{op} = \frac{\Delta S_{kp}}{1 + (T_{kp}/\Delta T)} \quad (1)$$

Здесь  $\Delta S_{kp} = -25.3$  Дж/моль К [6],  $T_{kp}$  – температура кристаллизации ПЭО в статических условиях,  $\Delta T$  – изменение  $T_{kp}$ , вызванное механическим полем. Результаты приведены на рис. 5. Расчетные значения  $\Delta S_{op}$  по порядку величин совпадают с  $\Delta S_{op}$ , найденными для других полимерных систем [15–17]. При малой скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 30$  с<sup>-1</sup> ориентационные процессы проявляются при тем меньших концентрациях ПЭО, чем больше ММ кристаллизующегося полимера. Увеличение скорости (напряжения) сдвига приводит к расширению области концентраций ПЭО, в которой реализуются ориентационные процессы.

Согласно работе [18], величина  $\Delta S_{op}$  связана с коэффициентом молекулярного растяжения цепей ПЭО. Для установления этой взаимосвязи использовали [19] выражение для энтропии отдельной цепи [20, 21]

$$S = c - kb^2\bar{h}^2,$$

где  $c$  – константа,

$$b^2 = \frac{3}{2NA^2}$$

( $N$  – число сегментов Куна длиной  $A$  в макромолекуле,  $k$  – константа Больцмана).

Изменение энтропии  $\Delta S_{op}$  1 моля цепей, обусловленное разворачиванием макромолекулярных клубков, можно оценить с помощью соотношения

$$\Delta S_{op} = N_A(S_{дин} - S_{стат}) = -\frac{3R}{2NA^2}(\bar{h}_{дин}^2 - \bar{h}_{стат}^2), \quad (2)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

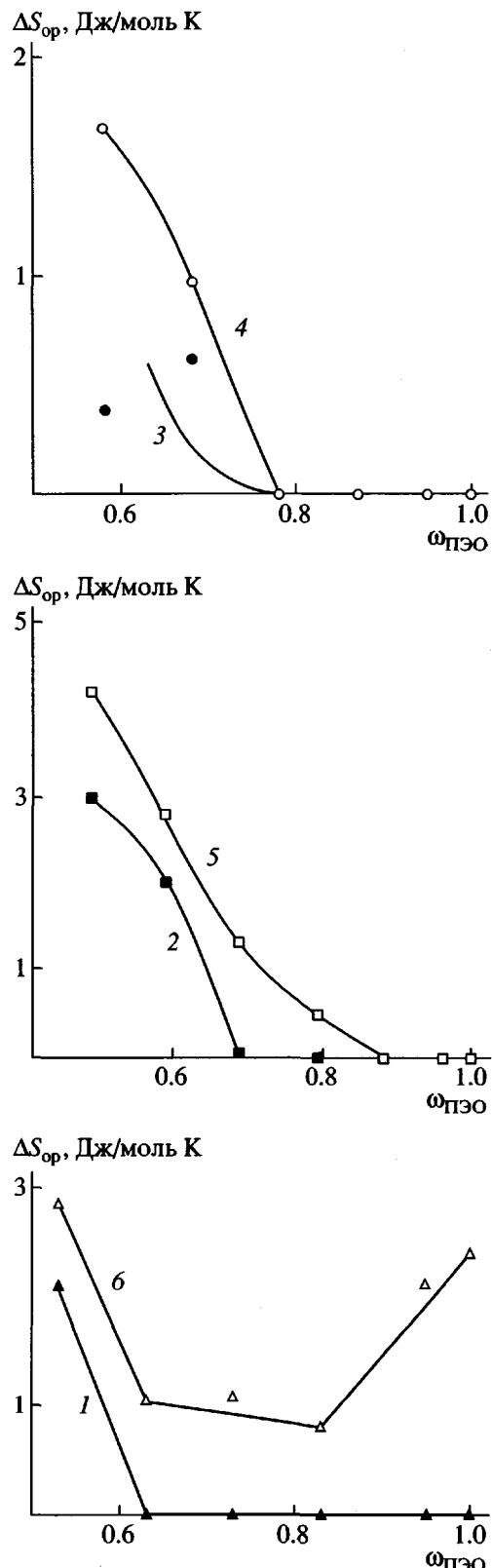


Рис. 5. Концентрационные зависимости  $\Delta S_{op}$  для системы ПЭО-3 – ПММА (1, 6), ПЭО-2 – ПММА (2, 5) и ПЭО-1 – ПММА (3, 4).  $\dot{\gamma} = 30$  (1–3) и 150 с<sup>-1</sup> (4–6).

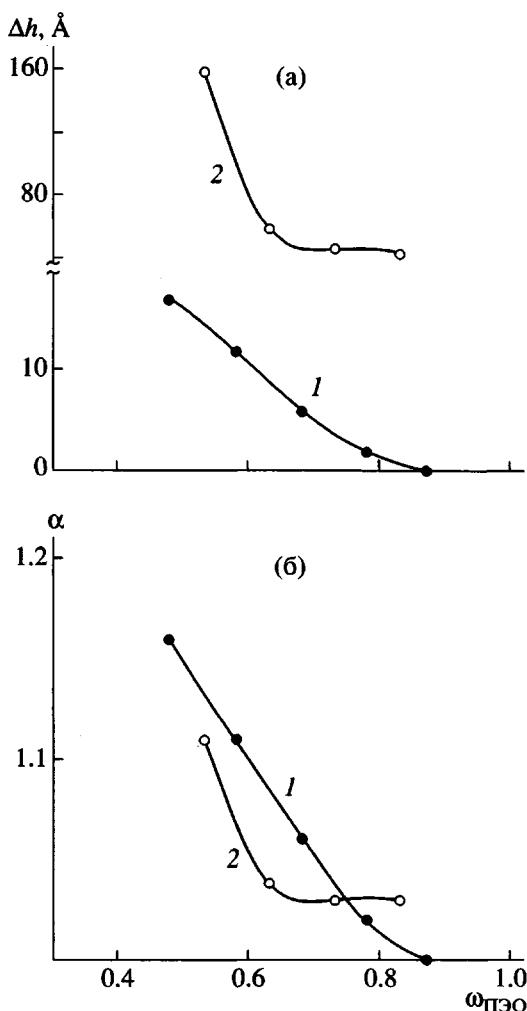


Рис. 6. Концентрационные зависимости  $\Delta h$  (а) и  $\alpha$  (б) для систем ПЭО-2 – ПММА (1) и ПЭО-3 – ПММА (2).  $\dot{\gamma} = 150 \text{ c}^{-1}$ .

Установлено [20–22], что в расплаве макромолекулы принимают конформацию статистического клубка гауссовым распределением, тогда  $\bar{h}_{\text{ст}}^2 = \bar{h}_0^2 = NA^2$ . Для расчета невозмущенных размеров макромолекул ПЭО использовали формулу [23]

$$\bar{h}_0^2 = 0.6(\pm 0.06) \times M [\text{Å}^2]$$

( $M$  – молекулярная масса ПЭО).

В этом случае уравнение (2) будет выглядеть так:

$$\Delta S_{\text{оп}} = -\frac{3R}{2\bar{h}_0^2}(\bar{h}_{\text{дин}}^2 - \bar{h}_0^2) \quad (3)$$

Учитывая выражение для коэффициента молекулярного растяжения  $\alpha$

$$\alpha = \frac{(\bar{h}_{\text{дин}}^2)^{1/2}}{(\bar{h}_{\text{стат}}^2)^{1/2}} \quad (4)$$

уравнение (3) для 1 моля цепей можно записать следующим образом:

$$\alpha^2 = 1 - \frac{2\Delta S_{\text{оп}}}{3R},$$

откуда, принимая во внимание уравнение (1), получим

$$\alpha = \sqrt{1 - \frac{2}{3R} \times \frac{\Delta S_{\text{кп}}}{1 + T_{\text{кп}}/\Delta T}} \quad (5)$$

Увеличение среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы  $\Delta h$  в условиях сдвигового течения определим как  $\Delta h = (\bar{h}_{\text{дин}}^2)^{1/2} - (\bar{h}_{\text{стат}}^2)^{1/2}$ . С учетом уравнений (4) и (5), выражение для  $\Delta h$  можно привести к следующему виду:

$$\Delta h = (\bar{h}_0^2)^{1/2}(\alpha - 1)$$

Результаты расчетов  $\Delta h$  и  $\alpha$  приведены на рис. 6. С увеличением ММ разворачивание клубков ПЭО при течении начинается при больших концентрациях кристаллизующегося полимера. При этом, если абсолютное увеличение размеров цепей ПЭО-1 и ПЭО-2 составляет несколько ангстрем, а для высокомолекулярного ПЭО-3 величина  $\Delta h$  в исследованном диапазоне  $\dot{\gamma}$  достигает 150 Å, то относительное увеличение размеров макромолекул ПЭО разных ММ составляет величины одного порядка.

Таким образом, при наложении механического поля в системе ПЭО-ПММА наблюдается механическое стеклование смесей, обогащенных ПММА и повышение температур кристаллического разделения фаз смесей с преобладающим содержанием ПЭО. Разворачивание макромолекулярных клубков ПЭО и ориентация цепей при течении приводит к ухудшению взаимодействия между компонентами и к потере термодинамической совместимости полимеров в расплаве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 6. С. 362.
2. Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.

3. Русинова Е.В., Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1062.
4. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1051.
5. Вшивков С.А. Методы исследования фазового равновесия в растворах полимеров. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1991.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
7. Привалко В.П., Липатов Ю.С., Петренко К.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2062.
8. Бессонова Н.П., Данчинов С.К., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1125.
9. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
10. Вшивков С.А., Балашова М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 689.
11. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
12. Рашидова С.Ш., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Холмуминов А.А., Рубан И.Н., Дьяконова Н.Е., Воропаева Н.Л., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 208.
13. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
14. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1981.
15. Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
16. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
17. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
18. Yeh G.S.Y., Hong K.Z. // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. P. 395.
19. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1048.
20. De Gennes P.J. Scaling Concepts on Polymer Physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
21. Кулезнев В.Н., Шеринев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
22. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
23. Mark J.E., Flory P.J. // J.Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 7. P. 1415.

## The Effect of a Shear Stress Field on the Phase and Relaxation Transitions in the Poly(ethylene oxide)–Poly(methyl methacrylate) System

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

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

**Abstract**—The crystallization and glass transition processes in the PEO–PMMA system under static conditions and in a shear stress field were studied by the methods of cloud points, viscometry, DSC, X-ray diffraction, and polarization microscopy. The temperature–concentration regions of coexistence of the amorphous, crystalline, and glassy polymer blends were determined. Application of the mechanical field results in an increase in the glass transition temperatures and the PEO crystallization temperatures in the blends. The enthalpies and entropies of the orientational ordering of PEO macromolecules in a shear field were determined. Variation of the PEO macromolecular size induced by deformation of the blends was calculated.