

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 5, с. 823–826

УДК 541.64:536.7:539.3

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

© 2003 г. Е. В. Русинова, С. А. Вшивков

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 04.06.2002 г.  
Принята в печать 18.11.2002 г.

Методами ДТА, ДСК, РСА и вискозиметрии изучены фазовые переходы и фазовое состояние системы ПЭО–ПЭГ в статических условиях и в сдвиговом поле. Обнаружено, что наложение механического поля приводит не только к повышению температуры кристаллизации полимеров, но и к смене в широкой области составов кристаллического разделения фаз на аморфное расслаивание с ВКТР. Рассчитаны концентрационные зависимости параметров термодинамического взаимодействия ПЭО с ПЭГ и размеры макромолекул полизифиров в деформируемых системах.

Наиболее полную информацию о термодинамической устойчивости в олигомер–полимерных системах дают их фазовые диаграммы. Однако при использовании таких диаграмм для решения практических задач необходимо знать, как различные деформации влияют на положение пограничных кривых. Подобные данные известны для смесей аморфных полимеров [1, 2]. Для смесей кристаллический полимер–аморфный полимер такие сведения малочисленны [3–5], а для смесей двух кристаллизующихся полимеров отсутствуют.

В этой связи цель настоящей работы – изучение фазовых переходов в смесях ПЭО с ПЭГ в статических условиях и при сдвиговом деформировании.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ПЭО ( $M_n = 4.1 \times 10^6$ ), ПЭГ-1 ( $M_n = 2 \times 10^3$ ) и ПЭГ-2 ( $M_n = 6 \times 10^3$ ). Кристаллическое фазовое состояние полимеров было под-

тверждено методами РСА и ДСК. Рентгенограммы получали с помощью аппарата УРС-55 в излучении  $\text{Cr}K_\alpha$  при следующем режиме: напряжение 30 кВ, ток 20 мА в течение 90 мин.

Смеси полизифиров готовили при  $\sim 310$  К из их растворов в хлороформе, который впоследствии удаляли испарением при 380 К, и остаточном давлении  $1.3 \times 10^4$  Па.

Температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и кристаллизации  $T_k$  определяли методами ДСК с помощью микрокалориметра ДСМ-ЗА и ДТА на приборе НПО “Полимерпласт” (Дзержинск). Температуры фазового разделения  $T_{\Phi,p}$  в динамических условиях определяли с помощью модифицированного ротационного пластовискозиметра ПВР-2 [3].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены  $T_{\text{пл}}$  и  $T_k$  полизифиров и их смесей. Видно, что  $T_{\text{пл}} > T_k$ ; это обусловлено релаксационным характером процессов плавления и кристаллизации. Увеличение содержания ПЭГ приводит к понижению  $T_{\text{пл}}$  смеси. В работе [6] получена концентрационная зависимость  $T_{\text{пл}}$  для системы ПЭГ ( $M = 2 \times 10^3$ ) – ПЭГ ( $M = 4 \times 10^4$ ). Эта

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32498) и фонда CRDF (грант REC.005.2000).

E-mail: elena.rusinova@usu.ru (Русинова Елена Витальевна).

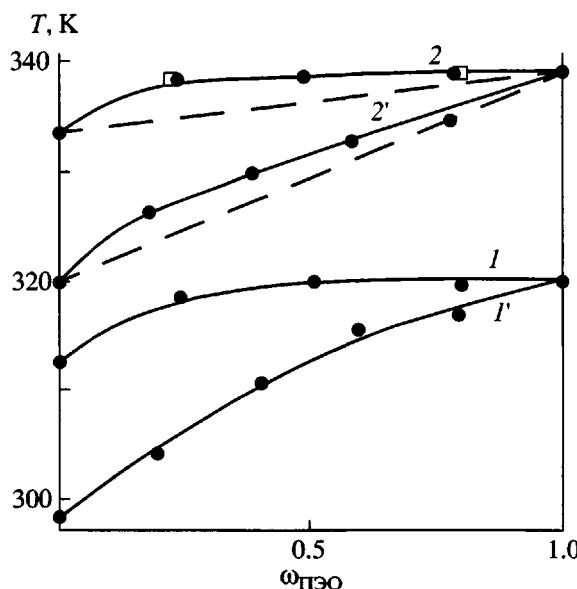


Рис. 1. Концентрационные зависимости  $T_k$  (1, 1') и  $T_{ll}$  (2, 2') для системы ПЭГ-2-ПЭО (1, 2) и ПЭГ-1-ПЭО (1', 2'). Скорость нагревания 2.8 град/мин, охлаждения – 1.3 град/мин. Штриховые прямые –  $T_{ll}$  смесей, рассчитанные по аддитивной схеме. Точки, обозначенные квадратами, соответствуют температурам плавления ПЭО в смесях после деформирования.

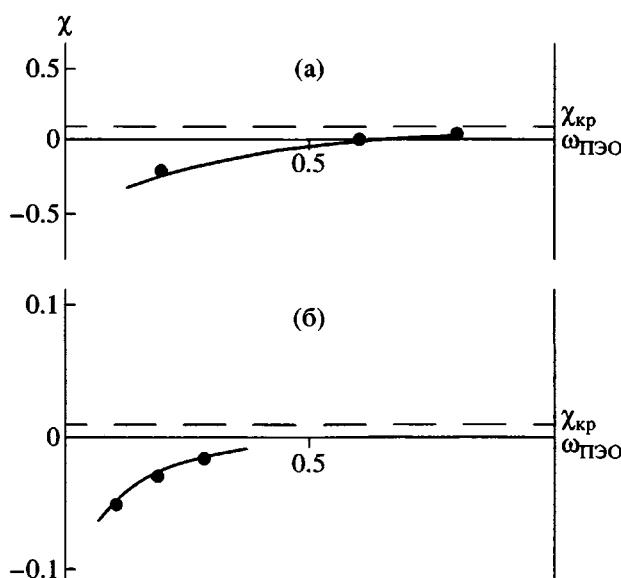


Рис. 2. Концентрационные зависимости  $\chi$  для систем ПЭГ-1-ПЭО (а) и ПЭГ-2-ПЭО (б).

зависимость описывается прямой, соединяющей точки, отвечающие  $T_{ll}$  чистых полимеров. Увеличение ММ полимеров приводит к ухудшению их взаимодействия, что должно проявляться в повышении  $T_{ll}$  смесей. Как видно из рис. 1, анало-

гичная зависимость проявляется и для смесей полимергомологов, а именно: температуры плавления смесей выше значений, рассчитанных по аддитивной схеме.

Полученные результаты использовали для расчета термодинамических параметров взаимодействия между компонентами  $\chi$ , определяемых по уравнению, основанному на теории Флори–Хаггинса [7]

$$\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^0} = \left( -\frac{R}{\Delta H_{\text{ПЭО}}} \right) \left[ \ln \frac{\Phi_{\text{ПЭО}}}{m_{\text{ПЭО}}} + \left( \frac{1}{m_{\text{ПЭО}}} - \frac{1}{m_{\text{ПЭГ}}} \right) (1 - \Phi_{\text{ПЭО}}) + \chi (1 - \Phi_{\text{ПЭО}})^2 \right],$$

где  $T_k$  и  $T_k^0$  – температуры кристаллизации смеси и ПЭО соответственно,  $\Delta H_{\text{ПЭО}}$  – энталпия плавления ПЭО, равная 8650 Дж/моль, [8],  $R = 8.314$  Дж/моль К,  $\Phi_{\text{ПЭО}}$  – объемная доля ПЭО,  $m_i$  – степень полимеризации.

Критическое значение параметра  $\chi_{kp}$  рассчитывали по выражению

$$\chi_{kp} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{m_{\text{ПЭО}}}} + \frac{1}{\sqrt{m_{\text{ПЭГ}}}} \right)^2$$

Результаты расчетов представлены на рис. 2. Видно, что  $\chi < \chi_{kp}$ ; это свидетельствует о совместности полиэфиров в расплаве. Полученные результаты согласуются со значениями  $\chi$  для системы ПЭГ ( $M = 2 \times 10^3$ ) – ПЭГ ( $M = 4 \times 10^4$ ) [6]. Следует отметить, что рассчитанные значения  $\chi$  являются эффективными, отражающими свойства системы при выбранной скорости охлаждения.

Пограничные кривые системы ПЭГ-2-ПЭО, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле приведены на рис. 3. Аналогичные кривые наблюдаются для системы ПЭГ-1-ПЭО. Видно, что деформирование существенно повышает  $T_k$  полиэфиров и их смесей. Наибольшее увеличение  $T_k$  наблюдается для ПЭО, что обусловлено его большой ММ и вязкостью. Добавление низкомолекулярного ПЭГ к ПЭО приводит к уменьшению вязкости системы и к ослаблению влияния механического поля на процесс кристаллизации.

Повышение  $T_k$  полимеров при деформировании обусловлено разворачиванием макромолекуллярных клубков и ориентацией цепей [1], что вызывает уменьшение энтропии системы.

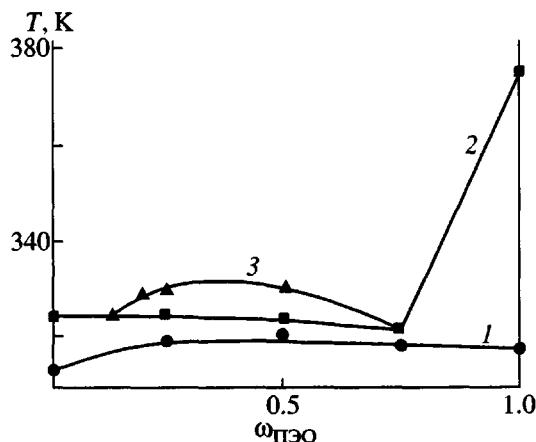


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $T_g$  для системы ПЭГ-2-ПЭО в статических условиях (1) и в сдвиговом поле (2); 3 – бинодаль. Скорость сдвига  $700 \text{ с}^{-1}$ .

Из рис. 3 следует также, что деформирование приводит к качественному изменению пограничной кривой: в диапазоне составов  $0.2 < \omega_{\text{ПЭО}} < 0.7$  появляется горизонтальный участок. Аналогичная кривая обнаружена для деформируемой системы с кристаллическим разделением фаз поликапропиленом–капролактом [9]. Такого рода кривые типичны для систем, в которых наряду с кристаллическим разделением фаз реализуется и аморфное расслаивание [1].

Доказательством аморфного расслаивания предшествующего кристаллическому разделению фаз, является вид кривых ДТА и температурной зависимости вязкости (рис. 4). Для смесей, в которых аморфное расслаивание не реализуется, на кривых  $\eta-T$  наблюдается только один максимум, для смесей с аморфным и кристаллическим разделением фаз два максимума. Максимум, отвечающий более высокой температуре, обусловлен аморфным расслаиванием смеси, а максимум при низкой температуре вызывается кристаллизацией образующихся после аморфного расслаивания фаз. В пользу этого предположения свидетельствует вид термограмм ДТА (рис. 4б). В отличие от термограмм недеформированных смесей, на термограммах смесей после деформирования имеется два пика плавления. Это указывает на плавление фаз с разным содержанием ПЭО. При этом одна из температур плавления смеси после деформирования  $T'_{\text{пл}}$  выше  $T_{\text{пл}}$  недеформированной смеси, а другая  $T''_{\text{пл}}$  ниже. Более низкие  $T''_{\text{пл}}$  соответствуют  $T_{\text{пл}}$  недеформирован-

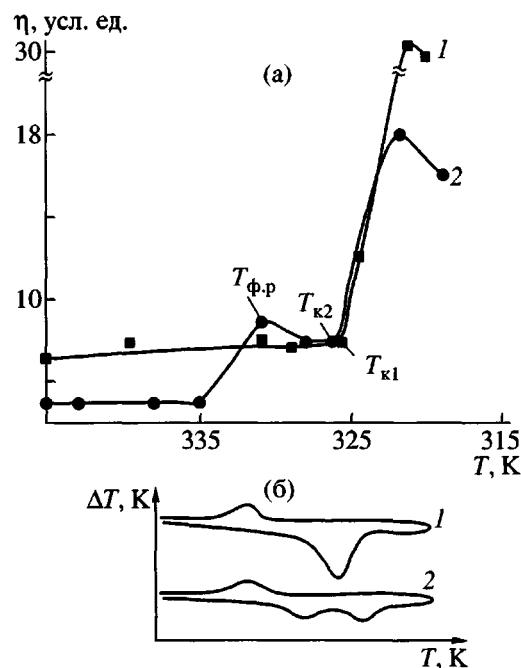


Рис. 4. Температурные зависимости  $\eta$  (а) для систем с кристаллическим разделением фаз (1), аморфным и кристаллическим разделением фаз (2). Показаны также термограммы смесей до (1) и после (2) деформирования (б).

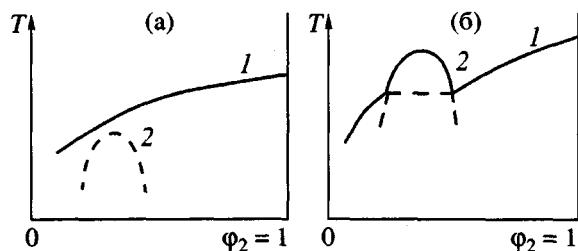


Рис. 5. Кривая ликвидуса (1) и бинодаль (2) системы с кристаллическим разделением фаз в статических условиях (а) и в сдвиговом поле (б).

ной смеси с  $\omega_{\text{ПЭО}} = 0.2$ , а более высокие  $T'_{\text{пл}}$  отвечают  $T_{\text{пл}}$  недеформированных смесей с  $\omega_{\text{ПЭО}} = 0.4$  и 0.7. Таким образом, внешнее сдвиговое поле приводит не только к повышению  $T_g$  полиэфиров, но и вызывает аморфное расслаивание исследованных систем с последующей кристаллизацией образующихся существующих фаз.

Обнаруженное явление связано с принципом независимости кристаллического и аморфного разделения фаз, сформулированным Папковым [10]. Изменение формы кривых ликвидуса свидетельствует о том, что при деформировании систем бинодаль смещается в область высоких тем-

Результаты расчета  $\alpha$  и  $\Delta h$  для системы ПЭГ-1-ПЭО ( $\gamma = 10^3$  с<sup>-1</sup>)

Полимер	$\omega$	$\alpha$	$\Delta h, \text{ \AA}$
ПЭГ-1	1.0	1.06	2
ПЭО	0.2	1.06	90
	0.	1.03	50
	1.0	1.15	240

ператур в большей степени, чем кривая ликвидуса (рис. 5) [1]. Из совокупности этих данных следует, что изученные смеси полиэфиров обладают ВКТР, лежащей в статических условиях ниже кривой ликвидуса.

Полученные результаты использовали для расчета коэффициента молекулярного растяжения  $\alpha$  и увеличения молекулярных размеров  $\Delta h$  полиэфиров вследствие деформирования по уравнениям [11]

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

$$\alpha^2 = 1 - \frac{2\Delta S_k}{3R(1 + T_k/\Delta T)},$$

где  $\Delta S_k$  – энтропия кристаллизации, равная  $-25.3$  Дж/моль К [8],  $T_k$  – температура кристаллизации полиэфира в статических условиях,  $\Delta T$  – разность  $T_k$  в динамических и статических условиях,  $\bar{h}_\theta^2 = 0.6 M$  [12]. Расчеты не проводили для смесей с  $0.2 < \omega_{\text{ПЭО}} < 0.7$ , поскольку в этом диапазоне составов наблюдается аморфное расслаивание смесей при деформировании. Результаты расчетов для системы ПЭГ-1-ПЭО приведены в таблице. Видно, что изменение размеров макромолекул полиэфиров, вызванное деформированием,

зависит от ММ полимера и может варьироваться от 2 до 240 Å.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
2. Русинова Е.В., Вшивков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1602.
3. Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
4. Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1015.
5. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Сафонов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1397.
6. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
8. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
9. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.
10. Панков С.П. Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971.
11. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1048.
12. Mark J.E., Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 7. P. 1415.

## Thermodynamic Compatibility of Poly(ethylene oxide) and Poly(ethylene glycol) under Deformation

E. V. Rusinova and S. A. Vshivkov

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

**Abstract**—Using DTA, DSC, X-ray diffraction, and viscometry, phase transitions and phase state of the poly(ethylene oxide) (PEO)—poly(ethylene glycol) (PEG) system under static conditions and in a shear stress field were studied. It was demonstrated that the application of the mechanical field not only leads to an increase in the glass transition temperatures of the polymers of interest but also brings about a change in crystalline to amorphous phase separation with a HCST over a wide composition range. The concentration dependences of parameters of thermodynamic interaction of PEO and PEG were calculated, and the sizes of macromolecules of polyethers in the systems under deformation were assessed.