

УДК 541.64:539.3:532.78

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ И СМЕСЯХ С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛОМ¹

© 2004 г. Е. В. Русинова, С. А. Вшивков

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

Поступила в редакцию 12.08.2003 г.
Принята в печать 08.01.2004 г.

Методами ДТА, РСА, точек помутнения, поляризационной микроскопии и вискозиметрическим в статических условиях и в сдвиговом поле изучены фазовые переходы и фазовое состояние систем ПЭ–ПВА–*n*-ксилол, ПЭ–*n*-ксилол, ПВА–*n*-ксилол, ПЭ–ПЭГ–*n*-ксилол, ПЭ–ПЭГ. Наложение механического поля приводит к повышению температур кристаллизации ПЭГ и ПЭ в тройных и бинарных системах и практически не влияет на бинодаль с ВКТР системы ПВА–*n*-ксилол. Обнаружено изменение формы пограничных кривых при деформировании. Рассчитаны размеры макромолекул в деформируемых системах, ориентационная энтропия и параметры взаимодействия между компонентами.

Необходимым условием длительной эксплуатации смесей полимеров является термодинамическая совместимость компонентов, сведения о которой дают фазовые диаграммы. Механические воздействия на полимерные системы, реализующиеся при их эксплуатации и переработке, приводят к изменению фазовых диаграмм и смещению пограничных кривых (бинодалей и кривых ликвидуса) [1]. В настоящее время установлено, что механическое напряжение является параметром состояния, определяющим термодинамическую устойчивость полимерных систем (растворов, смесей и гелей). Выявлены основные закономерности влияния гибкости цепи, концентрации и ММ полимера, типа фазового разделения, напряжения и скорости сдвига на фазовые переходы систем полимер–растворитель в условиях деформирования [1]. Однако такого рода данные для систем кристаллический полимер–аморфный полимер–растворитель малочисленны. В этой связи цель настоящей работы заключается в изучении влияния деформации сдвига на кристаллизацию ПЭ в рас-

творах ПВА и сопоставлении этих данных с результатами изучения фазовых переходов в смесях ПЭ с ПЭГ в растворах и в смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ПЭВД с $M_n = 2 \times 10^5$, ПЭГ-1 с $M_n = 1.6 \times 10^3$ и ПЭГ-2 с $M_n = 2 \times 10^4$, ПВА с $M_n = 2.9 \times 10^5$. ПВА переосаждали из раствора в ацетоне в петролейный эфир, затем сушили и выдерживали при 320 К и остаточном давлении 1.5×10^3 Па до постоянной массы. В качестве растворителей использовали *n*-ксилол и толуол квалификации х. ч. Растворы готовили в запаянных ампулах в течение 3 суток при ~380 К.

Пленки смесей ПЭ–ПЭГ-2 формировали выше температур плавления и ниже температур термодеструкции полимеров, а именно при 400 К. Для этого порошки полимеров смешивали, прогревали в течение 40 мин и прессовали под давлением 15 МПа в течение 30 мин. Полученную пленку толщиной ~70 мкм разрезали на квадратные кусочки размером ~3 × 3 мм, помещали их в пресс-форму, снова прогревали в течение 40 мин и прессовали в течение 30 мин. Чтобы добиться однородности пленок, эту процедуру повторяли 3–4 раза. Пленки смесей ПЭ–ПЭГ-1 готовили из

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32498) и фонда CRDF (грант EK-005-XI).

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

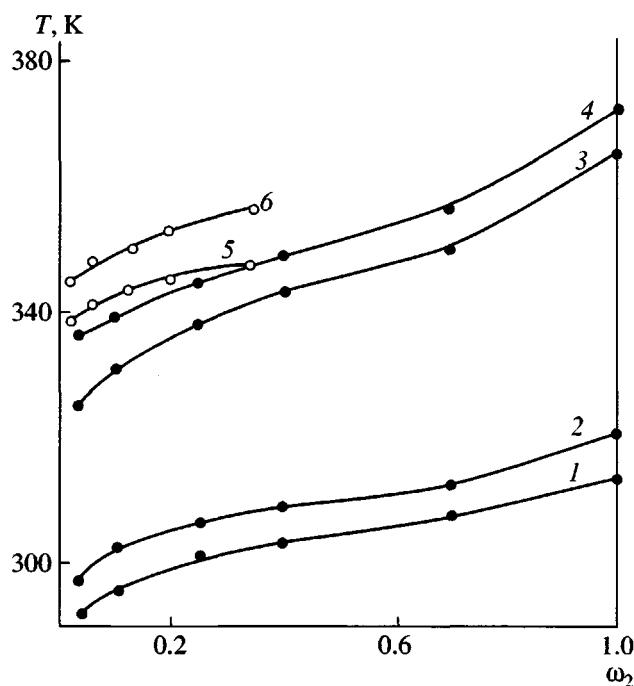


Рис. 1. Пограничные кривые систем ПЭГ-1-*n*-ксилол (1, 2), ПЭ-*n*-ксилол (3, 4) и (ПЭ-ПЭГ-1)-*n*-ксилол (5, 6). $\dot{\gamma} = 0$ (1, 3, 5) и 410 с^{-1} (2, 4, 6). Скорость охлаждения систем 12 град/ч. ω_2 – концентрация ПЭГ-1 (1, 2) или ПЭ (3–6).

2%-ных растворов в толуоле. Предварительно нагретые до 350 К растворы ПЭ и ПЭГ-1 в определенных соотношениях наносили на тефлоновую подложку с последующим испарением растворителя и вакуумированием до постоянной массы.

Температуры фазовых переходов T_f определяли методами ДТА, ДСК и точек помутнения [1]. Фазовые переходы в сдвиговом поле изучали с помощью модифицированного пластовискозиметра ПВР-2 при скоростях сдвига 120 и 410 с^{-1} . Фазовое состояние смесей и полимерных образований, выделившихся из растворов, изучали методом поляризационной микроскопии и РСА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Системы ПЭ-ПЭГ-*n*-ксилол и ПЭ-ПЭГ

На рис. 1 приведены пограничные кривые систем (ПЭ-ПЭГ-1)-*n*-ксилол, ПЭГ-1-*n*-ксилол, ПЭ-*n*-ксилол во всем диапазоне составов. Аналогичные по форме кривые были определены и при нагревании систем. Видно, что данные кривые яв-

ляются типичными для систем с кристаллическим разделением фаз [1]. Кристаллическое фазовое состояние выделившихся из растворов полимерных образований ПЭ и ПЭГ-1 было установлено методом поляризационной микроскопии и РСА. Величины T_k ПЭ из растворов в смешанном растворителе (ПЭГ + *n*-ксилол) выше температур кристаллизации ПЭ из его растворов в *n*-ксилоле. Известно [2], что добавление второго полимера в раствор первого, как правило, ухудшает растворимость первого полимера. Это проявляется в повышении T_k ПЭ.

Сдвиговое деформирование способствует росту T_k в ксилольных растворах ПЭ и ПЭГ-1, что удовлетворительно согласуется с литературными данными, полученными ранее [1, 3]. Повышение T_k полимеров при деформировании обусловлено разворачиванием и ориентацией макромолекул по направлению течения, что приводит к уменьшению энтропии системы на величину ориентационной энтропии ΔS_{op} и повышению T_k , поскольку $T_k = \Delta H_k / \Delta S_k$ (ΔH_k и ΔS_k – энтальпия и энтропия кристаллизации полимера). При этом следует отметить различие в пограничных кривых, определенных для системы ПЭ-*n*-ксилол в настоящей работе и ранее [3]. Повышение температуры кристаллизации ΔT для растворов данного образца ПЭ в 3–5 раз меньше, чем для растворов образца ПЭ, изученного в работе [3]. Это связано с разной степенью разветвленности цепей ПЭ, о чем свидетельствуют их различные температуры плавления. T_{pl} образца ПЭ, изученного в данной работе, составляет 379 К, что соответствует 87 группам CH_3 на 1000 углеродных атомов и степени кристалличности <50% [4], для образца ПЭ [3] $T_{pl} = 393 \text{ K}$, что отвечает 8 группам CH_3 на 1000 углеродных атомов и степени кристалличности ~80%. Следовательно, образец ПЭ [3] более регулярен, и ориентационные процессы в его деформируемых растворах проявляются более сильно.

Полученные результаты использовали для расчета параметра межмолекулярного взаимодействия χ как по уравнению [5]

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

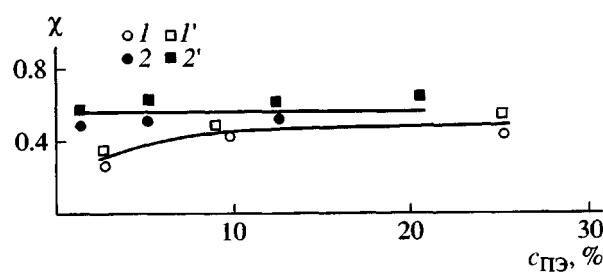


Рис. 2. Концентрационные зависимости χ для систем ПЭ-*n*-кисилол (1) и (ПЭ-ПЭГ-1)-*n*-кисилол (2), рассчитанные по $T_{пл}$ (1, 2) и T_k (1', 2').

так и по аналогичному уравнению, использованному в работах [6–9],

$$\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^0} = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \varphi_2) - \chi(1 - \varphi_2)^2], \quad (2)$$

где ΔH_2 и φ_2 – энталпия плавления и объемная доля кристаллизующегося полимера, V_1 и V_2 – мольные объемы *n*-кисилола и звеньев полимера, $T_{пл}$, T_k и $T_{пл}^0$, T_k^0 – температуры плавления, кристаллизации полимера в растворе и в отсутствие растворителя.

Критическое значение χ_{kp} определяли по уравнению [10]

$$\chi_{kp} = 0.5 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}} \right)^2$$

(m – степень полимеризации ПЭ).

Результаты расчетов χ для растворов ПЭ приведены на рис. 2. Видно, что полученные по уравнениям (1) и (2) значения χ практически совпадают в пределах погрешности (± 0.05). Следовательно, по температурам фазовых переходов, определенных при малых скоростях нагревания и охлаждения систем (~10 град/ч), можно рассчитывать величину χ с использованием выражений (1) и (2).

На рис. 3 приведены значения χ для растворов ПЭ, полученные по уравнению (2). Видно, что увеличение концентрации полимера приводит к повышению χ , т.е. к ухудшению взаимодействия полимера с растворителем, что согласуется с общепринятыми представлениями [2]. Наименьшие значения χ наблюдаются для системы ПЭГ-

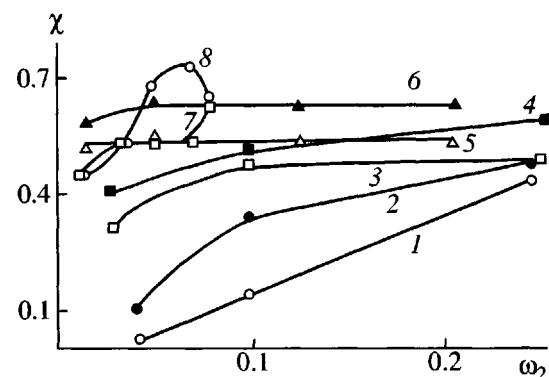


Рис. 3. Концентрационные зависимости χ для систем ПЭГ-1-*n*-кисилол (1, 2), ПЭ-*n*-кисилол (3, 4), (ПЭ-ПЭГ-1)-*n*-кисилол (5, 6) и (ПЭ-ПВА)-*n*-кисилол (7, 8). $\dot{\gamma} = 0$ (1, 3, 5, 7) и 410 c^{-1} (2, 4, 6, 8). ω_2 – концентрация ПЭГ-1 (1, 2) или ПЭ (3–8).

n-кисилол, что свидетельствует о лучшем взаимодействии *n*-кисилола с этим полимером и обусловлено его малой ММ. С ростом ММ полимера при переходе к системе ПЭ-*n*-кисилол взаимодействие между компонентами ухудшается, что проявляется в увеличении параметра χ . Однако для обеих систем величина χ меньше соответствующих критических значений; это указывает на совместимость данных компонентов в растворах [12]. Добавление ПЭГ-1 к растворам ПЭ ухудшает качество растворителя, о чем свидетельствуют более высокие значения χ .

Наложение механического поля вызывает ухудшение взаимодействия между компонентами, что проявляется в увеличении χ . При этом рассчитанные величины χ для системы ПЭГ-1-*n*-кисилол меньше критического значения $\chi_{kp} = 0.66$, что указывает на совместимость компонентов в растворах. Для деформированных растворов ПЭ с $\omega > 0.1$ величины χ больше критического значения $\chi_{kp} = 0.51$. Это свидетельствует о возможности аморфного расслаивания данной системы. Еще большие значения χ наблюдаются для тройной системы ПЭ-ПЭГ-1-*n*-кисилол.

Полученные результаты согласуются с данными о взаимодействии ПЭ с ПЭГ в расплаве. На рис. 4 представлена фазовая диаграмма системы ПЭ-ПЭГ. Видно, что температура плавления смесей выше их температуры кристаллиза-

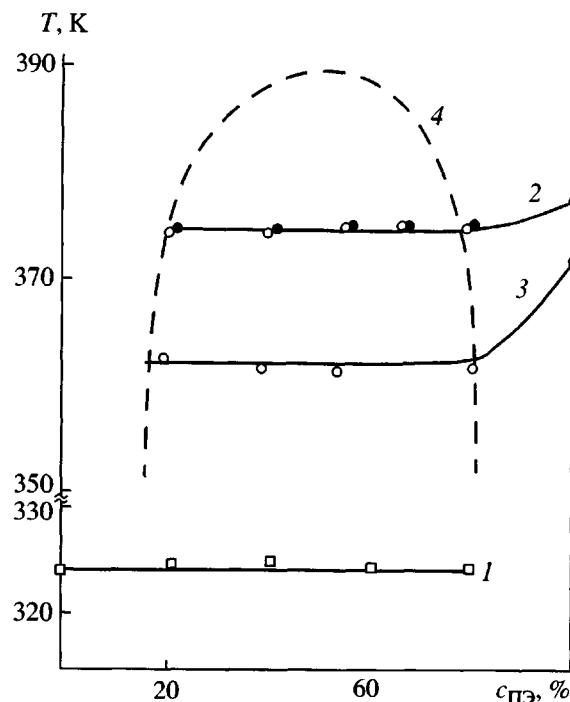


Рис. 4. Концентрационные зависимости температуры плавления ПЭГ-1 (1), ПЭ (2) и температуры кристаллизации ПЭ (3) в смесях ПЭ–ПЭГ-1 (темные точки) и ПЭ–ПЭГ-2 (светлые); 4 – схематичная бинодаль системы ПЭ–ПЭГ.

ции, что обусловлено релаксационным характером изучаемых процессов. При этом в широком диапазоне составов температуры плавления и кристаллизации практически не изменяются. Это указывает на несовместимость ПЭ и ПЭГ в расплаве при данных концентрациях, т.е. на наличие бинодали.

Система ПЭ–ПВА–*n*-ксилол

На рис. 5 приведены результаты исследования фазовых переходов в статических условиях и при сдвиговом деформировании для систем ПЭ–ПВА (1/1 мас. ч.)–*n*-ксилол, ПВА–*n*-ксилол. Как следует из рис. 1 и 5, \$T_k\$ ПЭ из растворов в *n*-ксилоле ниже \$T_k\$ ПЭ в смешанном растворителе ПВА + *n*-ксилол, что свидетельствует о более плохом взаимодействии между компонентами. Это проявляется в существенном увеличении \$\chi\$ на 0.1–0.2 (рис. 3).

Система ПВА–*n*-ксилол обладает ВКТР, что вызвано разной полярностью молекул компонентов. В области низких температур взаимодействие

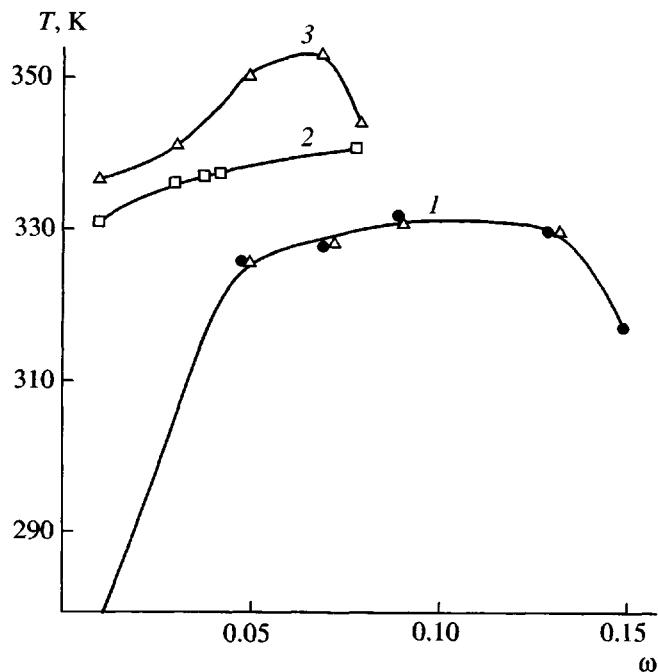


Рис. 5. Пограничные кривые систем ПВА–*n*-ксилол (1) и (ПЭ–ПВА)–*n*-ксилол (2, 3). \$\dot{\gamma} = 0\$ (1, 2) и \$410 \text{ с}^{-1}\$ (3). \$\omega_2\$ – концентрация ПВА (1) или ПЭ (2, 3).

вие между однородными молекулами более предпочтительно, чем между разнородными, и система расслаивается. Деформирование растворов ПВА со скоростью \$\dot{\gamma} = 120\$ и \$410 \text{ с}^{-1}\$ практически не влияет на \$T_\Phi\$.

Пограничные кривые системы (ПЭ–ПВА) (1/1 мас. ч.)–*n*-ксилол, определенные в статических условиях и при скорости сдвига \$\dot{\gamma} = 120 \text{ с}^{-1}\$, практически совпадают, т.е. деформирование с небольшой \$\dot{\gamma}\$ не приводит к заметному влиянию механического поля на фазовые переходы в данной системе. \$T_\Phi\$ растворов смеси ПЭ–ПВА при скорости деформирования \$410 \text{ с}^{-1}\$ на 5–17 К выше, чем в статических условиях. Это свидетельствует о процессе ориентации макромолекул при течении, что ухудшает взаимодействие между компонентами. Следует отметить необычный вид пограничной кривой для системы (ПЭ–ПВА)–*n*-ксилол, определенной при \$\dot{\gamma} = 410 \text{ с}^{-1}\$, а именно: на кривой появляется максимум. Такой вид пограничных кривых связывают с протеканием в сис-

теме независящих друг от друга двух типов фазового разделения – аморфного и кристаллического [1, 11]. По-видимому, в растворах смеси ПЭ–ПВА при деформировании также наблюдается наложение двух типов фазового распада. Смена типа фазового распада с кристаллического на аморфное было обнаружено при деформировании нескольких систем полимер–растворитель и полимер–полимер [1, 7]. На резкое ухудшение взаимодействия ПЭ со смешанным растворителем (ПВА + *n*-ксилол) указывает значительное возрастание χ . После аморфного расслаивания системы (ПЭ–ПВА)–*n*-ксилол в диапазоне составов $0.04 < \omega_2 < 0.09$ ПЭ успевает закристаллизоваться при последующем охлаждении из-за малой вязкости раствора.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [7], в которой для смеси ПЭ–ПВА было показано, что в условиях деформирования может наблюдаться смена кристаллического разделения фаз на аморфное расслаивание. Кристаллизация ПЭ не успевает происходить в результате большой вязкости смеси двух полимеров.

Данные о влиянии механического поля на T_f растворов использовали для расчета коэффициента молекулярного растяжения α и увеличения молекулярных размеров Δh ПЭ вследствие деформирования по уравнениям [13]

$$\alpha^2 = 1 - \frac{2\Delta S_k}{3R(1 + T_k/\Delta T)}, \quad \Delta h = (\bar{h}^2)_0^{1/2}(\alpha - 1),$$

где ΔS_k – энтропия кристаллизации ПЭ, равная -18.8 Дж/моль К [8], T_k – температура кристаллизации ПЭ в статических условиях, ΔT – разность T_k в динамических и статических условиях, $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ – невозмущенные размеры макромолекул, рассчитанные по методике [13].

Результаты расчетов Δh приведены на рис. 6. Видно, что изменение размеров увеличивается с ростом концентрации ПЭ и вязкости смешанного растворителя (при переходе от ПЭГ-1 к ПВА) и

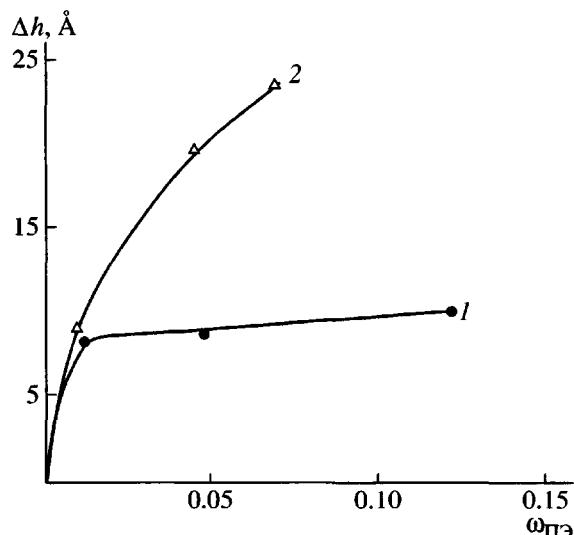


Рис. 6. Концентрационные зависимости Δh для систем (ПЭ–ПЭГ-1)–*n*-ксилол (1) и (ПЭ–ПВА)–*n*-ксилол (2). $\dot{\gamma} = 410 \text{ c}^{-1}$.

достигает ~ 25 Å в изученном диапазоне скоростей сдвига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вишневков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. Вишневков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1988. Т. 67. № 3. С. 261.
4. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовских Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984.
6. Русинова Е.В., Вишневков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
7. Русинова Е.В., Вишневков С.А., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1015.
8. Вишневков С.А., Русинова Е.В., Сафонов А.П., Зарудко И.Л., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1397.

9. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Белоусов М.В., Гуриев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 8. С. 1420.
10. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
11. Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
12. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
13. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1048.

Crystallization of Polyethylene in Deformed Solutions and Mixtures with Poly(vinyl acetate) and Poly(ethylene glycol)

E. V. Rusinova and S. A. Vshivkov

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

Abstract—Phase transitions and the phase state of PE–PVA–*p*-xylene, PE–*p*-xylene, PVA–*p*-xylene, PE–PEG–*p*-xylene, and PE–PEG systems were studied by DTA, X-ray analysis, the cloud-point method, polarization microscopy, and viscometry under static conditions and in an applied shearing field. The action of the mechanical field leads to an increase in crystallization temperatures of PEG and PE in their ternary and binary systems and virtually does not affect a binodal with a UCST for the PVA–*p*-xylene system. The profiles of boundary curves were found to be changed during deformation. The dimensions of macromolecules in the deformed systems, orientational entropy, and interaction parameters of the components were estimated.