

УДК 541.64:532(78+77)

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ И СМЕСЯХ С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ¹

© 2005 г. Е. В. Русинова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 08.06.2004 г.
Принята в печать 06.10.2004 г.

Методами точек помутнения, поляризационной микроскопии, РСА и вискозиметрическим изучены в статических условиях и в сдвиговом поле фазовые переходы в системах ПЭГ–ПВА–толуол, ПЭО–ПВА, ПЭГ–толуол, ПВА–толуол. Показано, что наложение механического поля приводит к повышению температур кристаллизации ПЭГ и ПЭО. Обнаружено изменение формы пограничных кривых при деформировании. Рассчитаны размеры макромолекул полизифиров, термодинамические параметры взаимодействия между компонентами и ориентационная энтропия деформированных систем.

Одно из условий длительной эксплуатации полимерных смесей – термодинамическая совместимость их компонентов, наиболее полную информацию о которой дают фазовые диаграммы. Однако при использовании подобных диаграмм для решения практических задач необходимо знать, как переработка и связанные с ней деформации влияют на положение пограничных кривых. Такие экспериментальные и теоретические данные известны для растворов, полимерных смесей и гелей [1–6]. Установлено, что напряжение деформирования является параметром состояния, определяющим положение бинодалей и кривых ликвидуса полимерных систем в условиях деформирования. Однако такого рода данные для систем кристаллический полимер–аморфный полимер–растворитель отсутствуют. В этой связи цель настоящей работы состояла в изучении влияния деформации сдвига на термодинамическую совместимость кристаллизующихся полизифиров с ПВА в растворах и в смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали образец ПЭГ с $M_{\eta} = 1.6 \times 10^3$ производства австрийской фирмы “Loba-Chemie, Wien-Fischamend” и ПЭО с $M_{\eta} = 3 \times 10^4$. Образец

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (грант EK 005.2004).

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

промышленного ПВА переосаждали из раствора в ацетоне в петролейный эфир и сушили до постоянной массы в вакууме при остаточном давлении 1.5×10^3 Па и температуре 320 К. M_{η} образцов ПВА составляла 0.9×10^5 (ПВА-1) и 3×10^5 (ПВА-2).

В качестве растворителей использовали толуол и ацетонитрил квалификации х.ч. Растворы полимеров в толуоле готовили при 343 К в течение 5 суток. Пленки смесей ПЭО–ПВА получали в общем растворителе – ацетонитриле, сливая растворы отдельных полимеров в определенных соотношениях с последующим испарением растворителя при 298 К и вакуумированием до постоянной массы.

Температуру фазового разделения $T_{\phi,p}$ растворов в статических и динамических условиях находили методом точек помутнения [1], охлаждая гомогенные системы до температуры помутнения. Фазовые переходы в смесях в условиях деформирования фиксировали вискозиметрическим методом [1], а в статических условиях – методом точек помутнения. Вязкость измеряли на модифицированном пластовискозиметре ПВР-2 при скорости сдвига 120, 150 и 410 с^{-1} . Скорость охлаждения систем составляла 10 град/ч. Фазовое состояние смесей и выделяющихся из растворов полимерных образований изучали с помощью поляризационного микроскопа POLAM-112 и методом РСА.

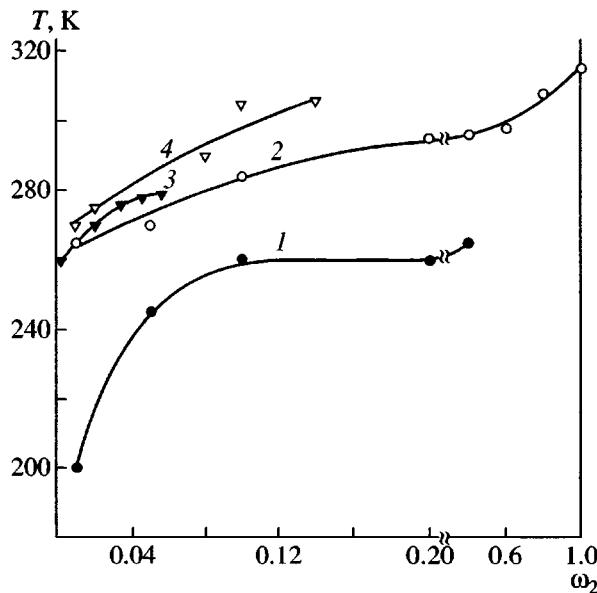


Рис. 1. Пограничные кривые систем ПЭГ–ПВА–2–толуол при массовом соотношении полимеров 0 : 1 (1), 1 : 0 (2), 1 : 3 (3) и 1 : 1 (4). ω_2 – массовая доля ПВА (1) и ПЭГ (2–4).

Дифрактограммы снимали на аппарате ДРФ-2 (CoK_α -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты исследования фазовых переходов в растворах ПЭГ, ПВА, а также их смесей. Пограничная кривая системы ПЭГ–толуол типична для пары кристаллизующийся полимер–растворитель [1], т.е. является кривой ликвидуса. Кристаллическое фазовое состояние выделяющихся из раствора полимерных образований ПЭГ было установлено методом поляризационной микроскопии.

Добавление ПВА в растворы ПЭГ приводит к повышению температуры кристаллизации ПЭГ вследствие ухудшения качества растворителя. В отсутствие ПЭГ пограничная кривая для пары ПВА–толуол является типичной для гелеобразующих систем полимер–растворитель [1]. Помутневшие при охлаждении растворы переставали течь, т.е. наблюдался переход раствор–гель. Фазовое разделение в этой системе обусловлено разной полярностью молекул компонентов. Макромолекулы содержат полярные эфирные группировки, способные к диполь–дипольному взаимодействию. Молекулы толуола малополярны ($\mu = 0.4 \text{ Д}$ [7]) и способны в основном к диспер-

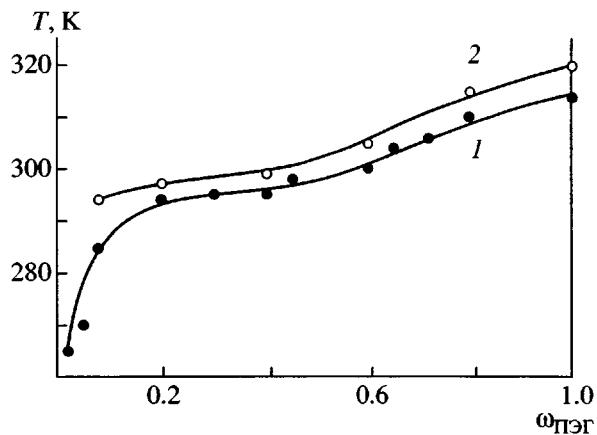


Рис. 2. Пограничные кривые системы ПЭГ–толуол. $\dot{\gamma} = 0$ (1) и 410 c^{-1} (2).

сионному взаимодействию. Поэтому при низких температурах взаимодействие между однородными молекулами в растворах больше, чем между разнородными, что и приводит к фазовому разделению системы.

На рис. 2 представлены пограничные кривые системы ПЭГ–толуол, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле. Видно, что механическое поле способствует повышению температур кристаллизации ПЭГ, что обусловлено ориентацией макромолекул по направлению течения и, следовательно, уменьшением энтропии системы. Температура кристаллизации $T_k = \Delta H_k / \Delta S_k$ (ΔH_k и ΔS_k – энталпия и энтропия кристаллизации полимера), при уменьшении ΔS_k температура кристаллизации возрастает.

Полученные результаты использовали, как это было сделано в работах [8–12], для расчета термодинамического параметра взаимодействия между компонентами χ по уравнению, основанному на теории Флори–Хаггинса [13]

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

где ΔH_2 – энталпия плавления ПЭГ, равная 8645 Дж/моль [13], φ_2 – объемная доля ПЭГ, R – универсальная газовая постоянная, V_1 и V_2 – мольные объемы толуола и звеньев ПЭГ соответственно, T_k и T_k^0 – температура кристаллизации ПЭГ в растворах и расплаве.

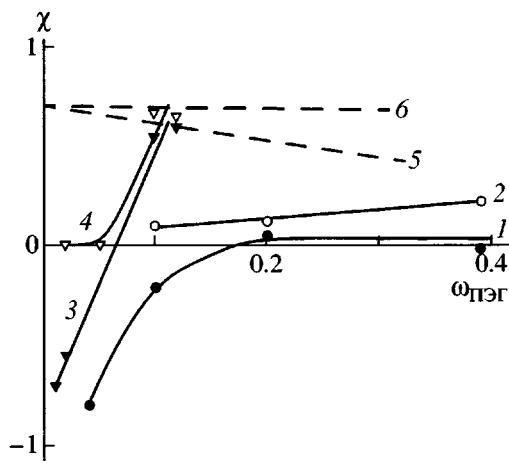


Рис. 3. Концентрационные зависимости χ для систем ПЭГ–толуол (1, 2, 6) и ПЭГ–ПВА-2–толуол (3–5). $\dot{\gamma} = 0$ (1, 3, 5, 6) и 410 c^{-1} (2, 4). Штриховые линии отвечают критическим значениям $\chi_{\text{кр}}$.

Критическое значение $\chi_{\text{кр}}$ для системы ПЭГ–толуол рассчитывали по уравнению [14]

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

(m – степень полимеризации ПЭГ).

Следует отметить, что рассчитанные значения χ являются эффективными величинами, отражающими свойства систем, полученных при фиксированной скорости охлаждения.

Результаты расчетов приведены на рис. 3. Видно, что с увеличением концентрации ПЭГ величина χ возрастает, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия компонентов в растворах, т.е. наблюдается зависимость, типичная для систем полимер–растворитель [14]. При этом величины χ меньше критического значения. Наложение механического поля приводит к увеличению χ , что указывает на ухудшение взаимодействия между компонентами. Однако значения χ не превышают $\chi_{\text{кр}}$, т.е. в данной системе не реализуется аморфное расслаивание в условиях деформирования, а только кристаллическое.

На рис. 4 представлены пограничные кривые системы ПЭГ–ПВА-2 (массовое соотношение 1 : 1)–толуол, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле. Видно, что наложение механического поля приводит к повышению температур фазового разделения, обусловленному

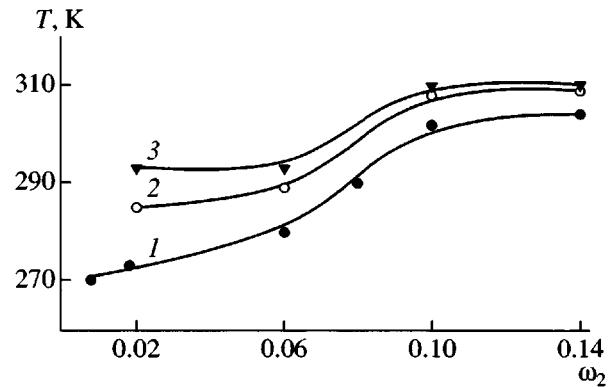


Рис. 4. Пограничные кривые системы ПЭГ–ПВА-2–толуол. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 120 (2) и 410 c^{-1} (3).

ориентацией макромолекул по направлению течения. Полученные результаты были использованы для расчета термодинамического параметра взаимодействия между компонентами χ по уравнению [13]

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

(V_1 и V_2 – мольные объемы смешанного растворителя (толуол + ПВА) и звеньев ПЭГ соответственно).

Критическое значение параметра χ рассчитывали по уравнению [13]

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

где m_1 и m_2 – степень полимеризации смешанного растворителя (ПВА + толуол) и ПЭГ соответственно.

Концентрационные зависимости χ для системы ПЭГ–ПВА-2–толуол приведены на рис. 3. Видно, что величины χ для данной системы больше соответствующих значений для растворов ПЭГ в толуоле, т.е. полимерный растворитель является более плохим растворителем для ПЭГ, что согласуется с общепринятыми представлениями. При наложении механического поля χ увеличивается, что указывает на ухудшение взаимодействия между компонентами вследствие протекания ориентационных процессов. При $\omega_{\text{ПЭГ}} = 0.13$ значение χ становится больше величины $\chi_{\text{кр}} = 0.58$, что свидетельствует о несовместимости компо-

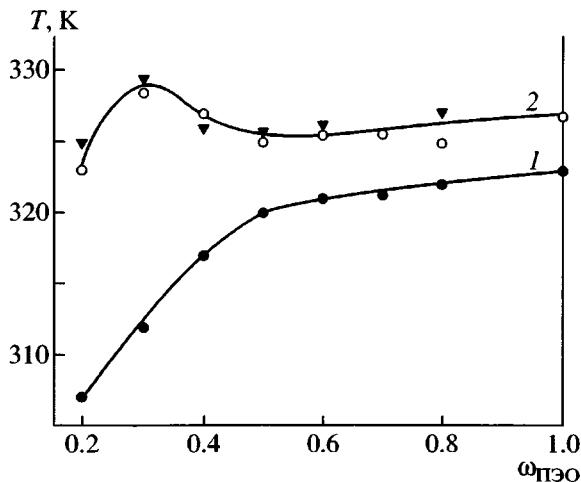


Рис. 5. Пограничные кривые системы ПЭО–ПВА-1. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 120 и 150 c^{-1} (2, светлые и темные точки соответственно).

нентов. Действительно, нам не удалось приготовить растворы с $\omega_{\text{ПЭГ}} > 0.15$ в полимерном растворителе.

На рис. 5 приведены пограничные кривые для системы ПЭО–ПВА-1, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле. Видно, что сдвиговое поле существенно повышает температуру кристаллического разделения фаз, как и для растворов ПЭГ. При этом механическое поле вызывает качественное изменение пограничных кривых: в области $0.2 < \omega_{\text{ПЭО}} < 0.3$ появляется выпуклый участок. Предположение о возможном изменении формы пограничной кривой системы полимер–растворитель при течении было высказано в работе [15]. Экспериментально это было показано для растворов [16, 17] и смесей [8, 9] некоторых полимеров. Обычно такую форму пограничной кривой связывают с реализацией в системе двух типов фазового разделения: аморфного и кристаллического [1, 18].

По данным результатам рассчитан термодинамический параметр взаимодействия между компонентами по уравнению (1) с использованием следующих величин: V_2 и V_1 – мольные объемы звеньев ПЭО и ПВА, равные 35.48×10^{-6} и $72.27 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$, T_k^0 – температура кристаллизации ПЭО в статических условиях, равная 323 К , ΔH_2 – энタルпия плавления ПЭО, равная 8645 Дж/моль [13]. Результаты представлены на рис. 6. Видно, что механическое воздействие спо-

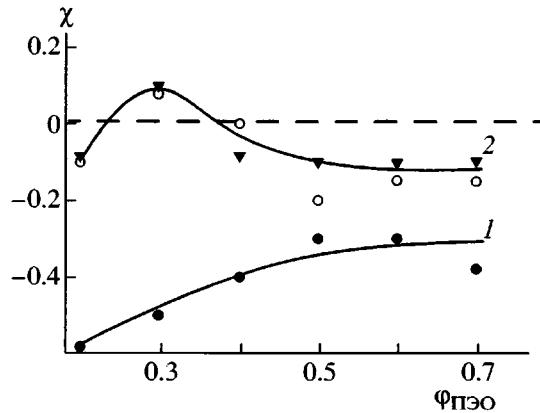


Рис. 6. Концентрационные зависимости χ для системы ПЭО–ПВА-1. $\dot{\gamma} = 0$ (1), 120 и 150 c^{-1} (2, светлые и темные точки соответственно). Штриховая линия отвечает $\chi_{\text{кр}}$.

собствует увеличению χ , что свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами при деформировании. При этом в области составов $0.2 < \omega_{\text{ПЭО}} < 0.3$ значения χ больше критической величины $\chi_{\text{кр}} = 0.011$, что указывает на несогласованность полимеров в расплаве в данном диапазоне составов. Следовательно, в системе ПЭО–ПВА-1 действительно возможно аморфное расщепление деформируемых смесей с последующей кристаллизацией ПЭО при охлаждении. Таким образом, с увеличением ММ полиэфира при переходе от ПЭГ к ПЭО и росте вязкости растворителя в ряду толуол – смешанный растворитель (толуол + ПВА)–ПВА деформирование вызывает не только повышение температур кристаллизации полиэфиров, но и смену типа фазового распада, что проявляется в изменении формы пограничных кривых.

На рис. 7 для систем ПЭГ–толуол, ПЭГ–ПВА-2–толуол и ПЭО–ПВА-1 приведены концентрационные зависимости ориентационной энтропии $|\Delta S_{\text{оп}}|$, рассчитанные по уравнению [1, 19]:

$$\Delta S_{\text{оп}} = \Delta S_k / [1 + (T_{k(\text{стат})} / \Delta T)],$$

где ΔS_k – энтропия кристаллизации полиэфира, равная -26 Дж/моль К [8], $T_{k(\text{стат})}$ – температура кристаллизации полиэфира в статических условиях, $\Delta T = [T_{k(\text{дин})} - T_{k(\text{стат})}]$ – разность температур кристаллизации в динамических и статических условиях. Видно, что концентрационная зависи-

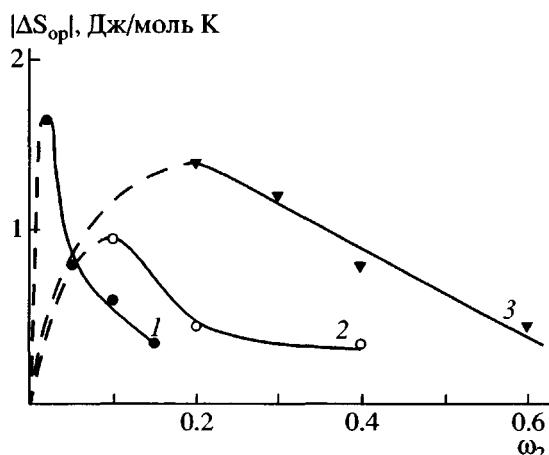


Рис. 7. Концентрационные зависимости $|\Delta S_{op}|$ для систем ПЭГ-ПВА-2-толуол (1), ПЭГ-толуол (2) и ПЭО-ПВА-1 (3). $\dot{\gamma} = 410$ (1, 2) и 150 c^{-1} (3). ω_2 – массовая доля полиэфира.

мость $|\Delta S_{op}|$ описывается кривыми с максимумами, что согласуется с литературными данными и для других пар полимер–растворитель [1]. В разбавленных растворах при повышении концентрации, а следовательно, и вязкости среды ориентация макромолекул вначале увеличивается. Однако дальнейшее повышение вязкости с ростом ω_2 уже препятствует протеканию ориентационных процессов, и $|\Delta S_{op}|$ уменьшается. Следует отметить, что концентрация, отвечающая максимальному значению ΔS_{op} , больше для системы ПЭГ–толуол, чем для системы ПЭГ–ПВА-2–толуол. Это связано с тем, что добавление ПВА с достаточно большой ММ (3×10^5) приводит к значительному возрастанию вязкости, вследствие чего ориентационные процессы начинают проявляться при меньших концентрациях ПЭГ. Для смесей ПЭО–ПВА-1 величины $|\Delta S_{op}|$ в сопоставимом диапазоне составов в 2–3 раза больше, чем для растворов ПЭГ, что обусловлено большей ММ полиэфира и большей вязкостью полимерного растворителя.

Полученные результаты использовали для расчета коэффициента молекулярного растяжения α и увеличения молекулярных размеров Δh полиэфиров вследствие деформирования по уравнениям [1, 19]

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

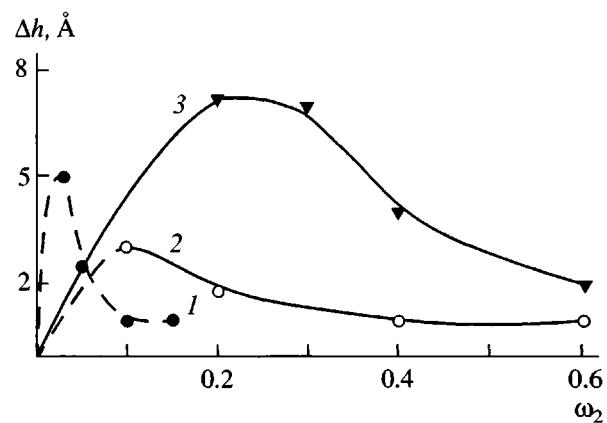


Рис. 8. Концентрационные зависимости Δh для систем ПЭГ-ПВА-2-толуол (1), ПЭГ-толуол (2) и ПЭО-ПВА-1 (3). $\dot{\gamma} = 410$ (1, 2) и 150 c^{-1} (3). ω_2 – массовая доля полиэфира.

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

где ΔS_k – энтропия кристаллизации полиэфира, равная -25.3 Дж/моль К [8], T_k – температура кристаллизации полиэфира в статических условиях, ΔT – разность T_k в динамических и статических условиях, $\bar{h}_0^2 = 0.6 M$ [20]. Результаты расчетов Δh приведены на рис. 8. Видно, что изменение размеров увеличивается с ростом ММ полиэфира и вязкости растворителя и достигает $\sim 10 \text{ \AA}$ в изученном диапазоне скоростей сдвига.

Автор благодарит С.А. Вшивкова за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Уральский ун-т, 2001.
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. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
6. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазовых состояний полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.

7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983.
8. Русинова Е.В., Вишневков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
9. Русинова Е.В., Вишневков С.А., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1015.
10. Вишневков С.А., Русинова Е.В., Белоусов М.В., Гуриев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 8. С. 1420.
11. Вишневков С.А., Русинова Е.В., Сафонов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1397.
12. Русинова Е.В., Вишневков С.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 917.
13. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1986.
14. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
15. Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2657.
16. Вишневков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
17. Вишневков С.А., Русинова Е.В., Дубчак В.Н., Зарубин Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 844.
18. Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
19. Вишневков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 1048.
20. Mark J.E., Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 7. P. 1415.

Crystallization of Poly(ethylene glycol) and Poly(ethylene oxide) in Deformed Solutions and Blends with Poly(vinyl acetate)

E. V. Rusinova

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

Abstract—Phase transitions in poly(ethylene glycol) (PEG)—poly(vinyl acetate) (PVA)—toluene, PEO—PVA, PEG—toluene, and PVA—toluene systems are studied under static conditions and in a shear-stress field by the methods of cloud points, polarizing microscopy, X-ray diffraction, and viscometry. The application of a mechanical field is shown to increase the crystallization temperatures of PEG and PEO. It is demonstrated that the shape of boundary curves changes upon deformation. The size of polyether macromolecules, the thermodynamic parameters of interaction between the components, and the orientational entropy of the deformed systems are calculated.