ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 7, с. 1203–1215

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:536.7:539.2

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСПЛАВАХ, РАСТВОРАХ И СМЕСЯХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2006 г. Е. В. Русинова

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

Обобщены и проанализированы результаты экспериментальных исследований влияния сдвигового деформирования на фазовые и структурные переходы в расплавах, растворах и смесях кристаллизующихся полимеров. Рассмотрен механизм влияния деформирования на температуру плавления (кристаллизации), структуру полимеров и на положение кривых ликвидуса их растворов и смесей в зависимости от скорости сдвига, молекулярной массы и концентрации компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение фазовых переходов ввиду их принципиальной теоретической важности и огромного практического значения является одной из центральных задач физической химии полимерных систем. Данной проблеме посвящено много работ, обобщенных в монографиях и обзорах [1–5]. Однако в большинстве из них рассматриваются фазовые переходы систем, не возмущенных внешним полем, например, механическим. Известно, что деформирование приводит к существенному изменению структуры систем, что широко используется в практике. При этом наряду со структурными изменениями могут происходить фазовые переходы, которые при тех же температурах и концентрациях в статических условиях не реализуются. Изменение термодинамической устойчивости растворов полимеров при их деформировании, проявляющееся в смещении бинодалей и кривых ликвидуса, было предсказано Френкелем [6]. Результаты экспериментального изучения и теоретического рассмотрения фазовых переходов в деформируемых растворах полимеров обобщены в работах [5, 7–11]. В настоящее время для растворов полимеров (в основном аморфных) установлено, что механическое напряжение является параметром состояния (как температура и концентрация), определяющим положение пограничных кривых. Обнаружено как улучшение, так и ухудшение растворимости полимеров в деформируемых растворах в зависимости от скорости деформирования, концентрации и ММ полимера, а также от соотношения поверхностных энергий полимера и растворителя. Это проявляется в соответствующем смещении бинодалей. Установлена взаимосвязь между макроявлением – смещением бинодалей и микроявлением – изменением размеров макромолекул в деформируемых системах. Однако для растворов и смесей кристаллических полимеров такие исследования были выполнены только в последние годы. В настоящей работе обобщены и проанализированы опубликованные за предыдущие 10 лет результаты исследования влияния деформирования на фазовые и структурные переходы в расплавах, смесях и растворах кристаллизующихся полимеров. Большая часть обзора основана на результатах, полученных автором.

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

Явление кристаллизации полимеров под действием приложенного механического напряжения рассмотрено в монографии [7], обзорах [8–11], в которых были обобщены результаты исследований, выполненных до 1995-го года. Установлено [9], что механическое воздействие (деформации растяжения, сдвига) увеличивает степень ориентации цепей макромолекул в расплавах. Это приводит к тому, что уменьшается индукционный период кристаллизации, повыша-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке фонда CRDF (грант EK-005-XI).

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

ется температура кристаллизации (на десятки градусов), увеличивается скорость роста зародышей на два–четыре порядка, возрастает скорость нуклеации на один–два порядка, уменьшается критический размер зародышей новой фазы.

За последние годы изучена кристаллизация в сдвиговом поле и структура ПП, ПЭ, поли-ε-капролактона, полибутена-1, поли-*n*-диоксанона, полиэтилен-2,6-нафталата, ПЭТФ. Для ПП методами малоуглового рассеяния света и рентгеновских лучей, оптической микроскопии, поляризационной световой микроскопии, фазово-контрастной электронной микроскопии, силовой атомной микроскопии, ДСК обнаружено [12–18], что сдвиговое деформирование способствует появлению анизотропных конформаций макромолекул для фракций с большой ММ. Возникающие флуктуации ориентации вызывают увеличение скорости нуклеации и кристаллизации и приводят к образованию вытянутых по направлению деформирования надмолекулярных образований.

Существенное изменение структуры при деформировании наблюдается и для полимеров, находящихся в твердом агрегатном состоянии. Так, в работе [19] методом рентгеноструктурного анализа изучена структура ПП и ПЭВП, подвергнутых деформации сдвига при давлении 1 ГПа на наковальне Бриджмена. Для ПП обнаружено, что сдвиговая деформация при высоких давлениях приводит к образованию в образце трех областей, различающихся по структуре. Центральная часть образца характеризуется наличием достаточно крупных (до 15 нм) кристаллитов с моноклинной упаковкой цепей и их незначительной ориентацией. В промежуточной области происходит активная перестройка кристаллитов ПП и существенное уменьшение размеров кристаллических областей. В периферийной области наблюдается интенсивное уменьшение размеров сферолитов и накопление в них дефектов вплоть до полной потери дальнего порядка, а также ориентация цепей полимера в направлении течения материала. В ПЭВП при сдвиговом деформировании часть характерных для него ромбических кристаллитов переходит в моноклинную модификацию. При этом также имеется три области: центральная, в которой переориентация кристаллитов незначительна; промежуточная, в которой переориентация заметна, и периферийная, в которой наблюдается активная ориентация кристаллитов по направлению течения.

Авторы [20] методами поляризационной микроскопии и рассеяния рентеновских лучей показали, что при малых скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 0.5–5$ $с^{-1}$ температура плавления $T_{пл}$ ПЭ практически не меняется, однако образуется структура типа шиш-кебаб, типичная для деформируемых систем. Влияние течения на морфологию ПЭ было обнаружено и в работе [21].

Повышение скорости кристаллизации и нуклеации, а также уменьшение индукционного периода и анизотропия сферолитов в условиях деформирования были обнаружены для полиэтиленнафталата [22, 23], ПЭТФ [24], полибутена-1 [25].

Для биодеградируемых полиэфиров поли-*n*-диоксанона и сополимера *n*-диоксанона с гликолидом было показано [26], что сдвиговое деформирование не изменяет скорость роста сферолитов, но значительно увеличивает частоту нуклеации. Эти полимеры переходят в кристаллическое состояние из деформированного расплава в двадцать с лишним раз быстрее, чем в статических условиях.

Ускорение кристаллизации при сдвиговом деформировании наблюдали и для поли-ε-капролактона [27, 28]. При этом существенно возрастает показатель экспоненты уравнения Аврами, что обусловлено ориентацией макромолекул, приводящей к увеличению частоты нуклеации и скорости роста зародышей новой кристаллической фазы.

В работе [29] было обнаружено, что в условиях деформирования температура кристаллизации $T_{кр}$ ПЭО с небольшой ММ порядка 10^4 изменяется в пределах 2 К (по сравнению с $T_{кр}$ этих образцов в статических условиях), т.е. механическое поле незначительно влияет на процесс кристаллизации этих полимеров. Аналогичные результаты для ПЭГ с $M = 800$ и 2×10^4 приведены в работе [30]. Деформирование ПЭО с $M = 3.5 \times 10^6$ при скорости сдвига 30 $с^{-1}$ также не изменяет $T_{кр}$, однако в сдвиговом поле при $\dot{\gamma} = 150$ $с^{-1}$ температура кристаллизации высокомолекулярного ПЭО возрастает на несколько десятков градусов. На сильное повышение $T_{кр}$ в сдвиговом поле для

ПЭО, ПЭ и других полимеров с $M \sim 10^5$–10^6 указывалось в работах [9, 31]. Увеличение температур кристаллического разделения фаз в полимерных системах связывают [7–11] с протеканием в них ориентационных процессов: разворачиванием макромолекулярных клубков и ориентацией цепей. Это приводит к уменьшению энтропии системы и, следовательно, к повышению температуры плавления, так как $T_{пл} = \Delta H_{пл}/\Delta S_{пл}$ ($\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ – энтальпия и энтропия плавления). С увеличением ММ полимера и скорости сдвига ориентация макромолекул, способствующая кристаллизации, возрастает, что вызывает повышение $T_{пл}$ и $T_{кр}$. Значительный рост $T_{кр}$ высокомолекулярного ПЭО обусловлен также существенным повышением его энтальпии плавления ΔH с 140 кДж/кг (в статических условиях) до 320 кДж/кг (после сдвиговой деформации) [29]. Аналогичное увеличение энтальпии плавления вследствие деформирования обнаружено и для ПЭ [32].

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДЕФОРМИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ И СМЕСЯХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Повышение температуры кристаллизации полимеров обнаружено также в деформируемых растворах. Авторы [33] показали, что при течении растворов ПЭТФ в дифениловом эфире кристаллизация полимеров происходит на 10 K выше, чем в статических условиях. Выделенный полимер состоял из вытянутых кристаллитов, которые термически более стабильны, чем сферолиты, образующиеся при фазовом разделении невозмущенных растворов.

Первые исследования влияния напряжения сдвига на положение кривой ликвидуса системы полимер–растворитель с кристаллическим разделением фаз выполнены Малкиным и Куличихиным [34]. Они показали, что в механическом поле происходит смещение пограничной кривой в область более высоких температур, а также изменение ее формы. Степень смещения зависит от скорости сдвига и обусловлена уменьшением энтропии системы из-за процессов разворачивания макромолекул и их ориентации при течении. Позже в работах [35, 36] были определены температуры фазового разделения $T_{ф.р}$ растворов и температуры кристаллизации $T_{кр}$ ПЭ из растворов в *n*-ксилоле и расплава в статических и динамических условиях. Было обнаружено, что механическое воздействие приводит к повышению $T_{ф.р}$ и $T_{кр}$ и к изменению формы пограничной кривой. При этом зависимость $T_{ф.р}$–$\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом, что свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации от скорости деформирования раствора. Аналогичную зависимость наблюдали авторы [37]. Данное явление связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разворачивания макромолекулярных клубков и ориентацией цепей при течении, что способствует кристаллизации, а также разрушения зародышей новой фазы, что препятствует кристаллизации. Появление максимума на кривой ликвидуса возможно для систем, в которых одновременно протекает как кристаллическое, так и аморфное разделение фаз [9, 38]. Однако прямых экспериментальных доказательств этого предположения в работах [34–36] не было.

В работах [39–41] изучены фазовые переходы в деформируемых системах (ПЭ–ПЭГ (1 : 1 мас. ч.))–*n*-ксилол, ПЭ–*n*-ксилол и ПЭГ–*n*-ксилол. Было обнаружено повышение при сдвиговом деформировании $T_{кр}$ ПЭ и ПЭГ в ксилольных растворах и ухудшение взаимодействия между компонентами, проявляющееся в увеличении параметра взаимодействия χ, рассчитанного по уравнению

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

где ΔH_2 и φ_2 – энтальпия плавления и объемная доля кристаллизующегося полимера, V_1 и V_2 – мольный объем растворителя и звеньев полимера, $T_{кр}$ и $T_{кр}^0$ – температура кристаллизации полимера в растворе и в отсутствие растворителя. Еще большие значения χ наблюдаются для тройной системы (ПЭ–ПЭГ)–*n*-ксилол. Полученные результаты согласуются с данными о несовместимости ПЭ и ПЭГ в расплаве, т.е. о наличии бинодали в данной системе [39].

Пограничные кривые растворов системы (ПЭГ–ПВА (1 : 1 мас.ч.))–толуол, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле, приведены в работе [39]. Было показано, что механическое поле способствует повышению $T_{ф.р}$ растворов, обусловленному ориентацией макромолекул

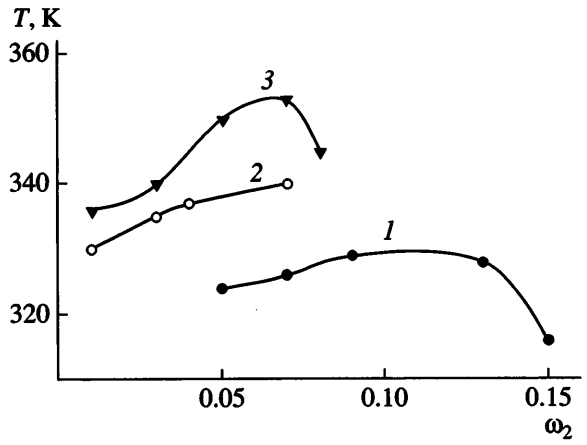

Рис. 1. Пограничные кривые систем ПВА–*н*-ксилол (*1*) и (ПЭ–ПВА)–*н*-ксилол (*2*, *3*). $\dot{\gamma} = 0$ (*1*, *2*) и 410 c^{-1} (*3*). ω_2 – концентрация ПВА (*1*) или ПЭ (*2*, *3*).

по направлению течения, и к увеличению χ, свидетельствующему об ухудшении взаимодействия между компонентами. При $\omega_{ПЭГ} = 0.13$ значение χ становится больше критической величины $\chi_{крит} = 0.58$, что указывает на несовместимость компонентов, т.е. на возможность аморфного расслаивания системы.

На рис. 1 представлены результаты исследования фазовых переходов в статических условиях и при сдвиговом деформировании систем (ПЭ–ПВА (1 : 1 мас.ч.))–*н*-ксилол, ПВА–*н*-ксилол [39]. Видно, что величины $T_{ф.р}$ растворов смеси полимеров в отличие от $T_{ф.р}$ растворов ПВА при деформировании на 5–17 K выше, чем в статических условиях. Это свидетельствует о процессе ориентации макромолекул при течении, приводящем к ухудшению взаимодействия между компонентами. Следует отметить необычный вид пограничной кривой для системы (ПЭ–ПВА)–*н*-ксилол, а именно, на кривой появляется максимум. Такой вид пограничных кривых связывают с протеканием в системе не зависящих друг от друга двух типов фазового разделения: аморфного и кристаллического, что, по-видимому, имеет место в данной системе. На резкое ухудшение взаимодействия ПЭ со смешанным растворителем (ПВА + *н*-ксилол) указывает и значительное возрастание χ. Приведенные результаты хорошо согласуются с данными о влиянии сдвигового деформирования на термодинамическую совместимость ПЭ с ПВА в смесях.

Смеси двух кристаллических полимеров ПП и ПЭ были изучены в работах [42–46]. Для системы ПП–ПЭВП был обнаружен эффект разрушения кристаллической фазы ПЭ (при его концентрации меньше 30%) как следствие больших пластических деформаций. Авторы [41] связывают данный эффект с резким уменьшением размеров сферолитов ПЭВП. При этом происходит аморфизация ПП. Обработка в аналогичных условиях ПЭВП не приводит к существенному измельчению кристаллитов. Кристаллизация, морфология и совместимость ПП в расплаве линейного ПЭНП в статических условиях изучена авторами работ [43–45]. Было обнаружено уменьшение частоты нуклеации и скорости роста сферолитов ПП в смесях, что авторы связывают с возможностью совместимости этих полимеров в определенном диапазоне температур и составов. В работе [46] наблюдали вызванную напряжением сдвига структуру типа шиш-кебаб для ПП и ориентированные ламели ПЭНП. В работах [47–49] было продемонстрировано влияние деформирования на структуру смесей ПС–ПЭ [47], поли-ε-капролактон–ПВХ и поли-ε-капролактон–сополимер стирола с акрилонитрилом [48], полибутилентерефталат–сополимер этилена с метилакрилатом [49]. Следует отметить, что фазовые диаграммы этих систем построены не были.

В работах [50, 51] приводятся результаты исследования фазового поведения смесей ПЭО ($M = 4.1 \times 10^6$) с ПЭГ ($M = 2 \times 10^3$ и 6×10^3). Были определены концентрационные зависимости $T_{пл}$ и $T_{кр}$ полиэфиров и их смесей. Обнаружено, что $T_{пл}$ выше $T_{кр}$, что обусловлено релаксационным характером процессов плавления и кристаллизации. Увеличение содержания низкомолекулярного ПЭГ приводит к понижению $T_{пл}$ смеси. Термодинамические параметры взаимодействия были рассчитаны по уравнению [47]

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

где $T_{кр}$ и $T_{кр}^0$ – температуры кристаллизации смеси и ПЭО соответственно, $\Delta H_{ПЭО}$ – энтальпия плавления ПЭО, R – газовая постоянная, $\varphi_{ПЭО}$ – объемная доля ПЭО, m_i – степень полимеризации.

Как оказалось, величины χ были меньше критического значения $\chi_{крит}$, что свидетельствует о совместимости полиэфиров в расплаве. Полученные результаты согласуются с данными о значениях χ системы ПЭГ ($M = 2 \times 10^3$)–ПЭГ ($M = 4 \times 10^4$) [52].

На рис. 2 представлены пограничные кривые системы ПЭГ ($M = 6 \times 10^3$)–ПЭО ($M = 4.1 \times 10^6$), определенные в статических условиях и в сдвиговом поле [50]. Видно, что деформирование приводит к существенному повышению $T_{кр}$ полиэфиров и их смесей. Наибольшее увеличение $T_{кр}$ наблюдали для ПЭО, что обусловлено его большой ММ и вязкостью. При добавлении низкомолекулярного ПЭГ к ПЭО уменьшается вязкость системы и ослабевает влияние механического поля на процесс кристаллизации. Кроме повышения $T_{кр}$ при деформировании происходит качественное изменение пограничной кривой: в диапазоне составов $\omega_{ПЭО} = 0.2$–0.7 появляется горизонтальный участок. Такого рода кривые типичны для систем, в которых наряду с кристаллическим разделением фаз реализуется аморфное расслаивание [9, 38]. Аморфное расслаивание деформируемых смесей, предшествующее кристаллическому разделению фаз, было доказано методами ДТА и вискозиметрии. Следовательно, сдвиговое поле приводит не только к повышению $T_{кр}$ полиэфиров, но и вызывает аморфное расслаивание данных систем с последующей кристаллизацией образующихся сосуществующих фаз. Изменение формы кривой ликвидуса свидетельствует о том, что при деформировании системы бинодаль смещается в область высоких температур в большей степени, чем кривая ликвидуса.

В работе [29] в условиях деформирования была изучена термодинамическая совместимость с ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$) трех полиэфиров ПЭГ с $M_\eta = 2 \times 10^3, 2 \times 10^4, 3.5 \times 10^6$. Температура стеклования ПММА выше температуры плавления полиэфиров. Исследованию фазового состояния смесей ПЭО с ПММА посвящен ряд работ [53–65]. Сведения о фазовом состоянии данной системы противоречивы. Одни авторы обнаруживают фазовое разделение аморфных смесей расплава ПЭО и ПММА [64, 65], другие полагают, что эти компоненты совместимы в расплаве [53–63].

На рис. 3 приведены результаты исследования процессов кристаллизации и стеклования в системе ПЭО–ПММА в статических условиях и в сдви-

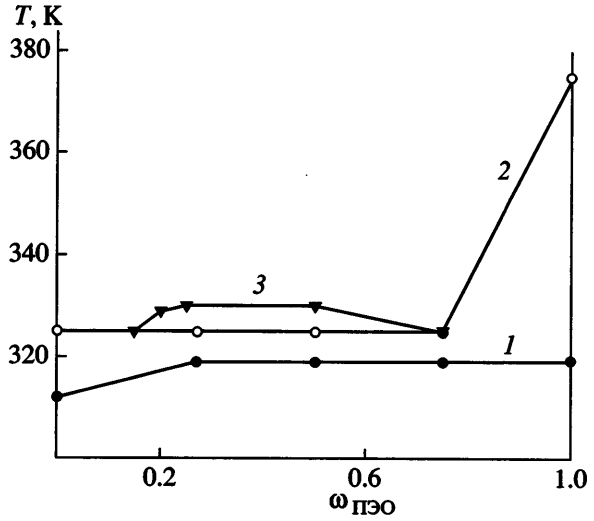

Рис. 2. Концентрационные зависимости $T_{кр}$ системы ПЭГ–ПЭО в статических условиях (*1*) и в сдвиговом поле (*2*); *3* – бинодаль. $\dot{\gamma} = 700$ с$^{-1}$.

говом поле. При охлаждении смесей, обогащенных ПЭО, происходит кристаллическое разделение фаз. Понижение $T_{кр}$ ПЭО при уменьшении его содержания в смеси сопровождается уменьшением его степени кристалличности, рассчитанной по данным РСА и ДСК. 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 [60].

Было обнаружено, что смеси с $\omega_{ПЭО} < 0.35$ не кристаллизуются при охлаждении до 273 K, что обусловлено стеклованием систем. Аналогичное явление обнаружено для системы ПЭГ–полисульфон [66]. Кривые *1'* на рис. 3, построенные по литературным данным [60], описывают концентрационную зависимость температуры стеклования T_c в указанных системах. Таким образом, аморфное расслаивание в этом случае при охлаждении не было обнаружено. Аморфного расслаивания не было обнаружено в работе [67] и для смесей ПЭО с другим полярным полимером ПВХ, обладающим, как и ПММА, высокой температурой стеклования. Авторы указанной работы объясняют совместимость ПЭО с ПВХ донорно-акцепторным взаимодействием между атомами хлора

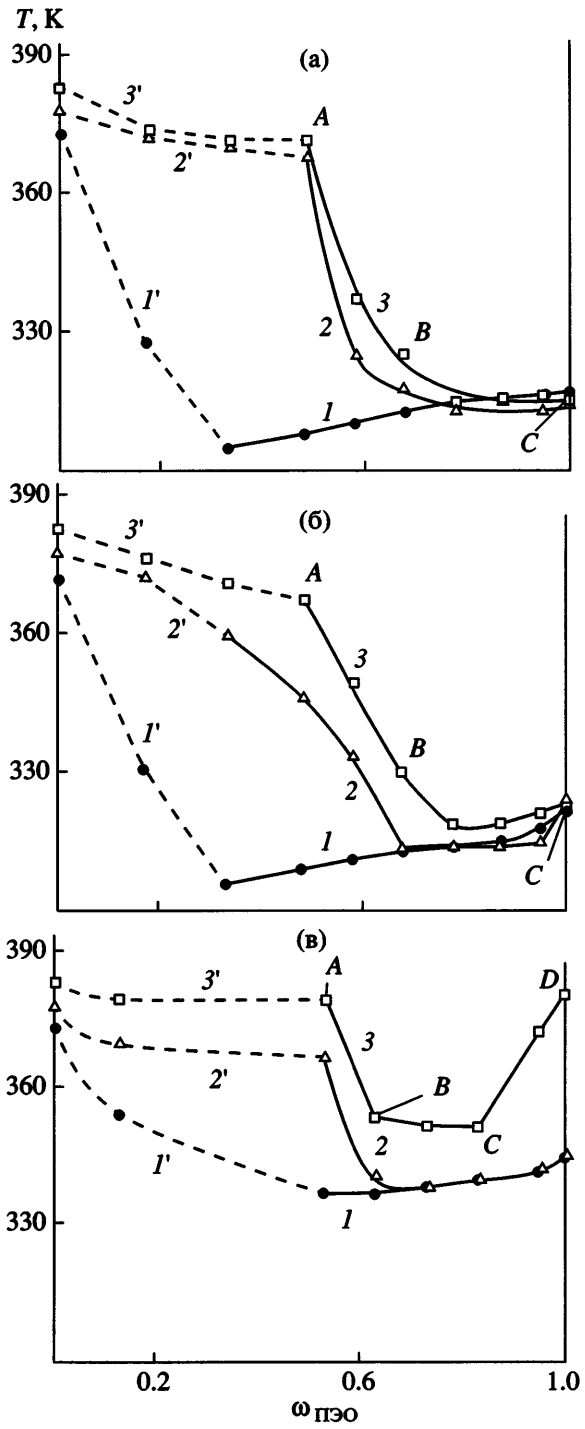

Рис. 3. Концентрационные зависимости $T_{кр}$ (*1*–*3*) и T_c (*1'*–*3'*) систем ПЭО–ПММА с $M_{ПЭО} = 2 \times \times 10^3$ (а), 2×10^4 (б) и 3.5×10^6 (в) при разных значениях $\dot{\gamma}$ и напряжениях сдвига при $T_{кр}$ смесей τ. $\dot{\gamma} = 0$ (*1*, *1'*), 30 (*2*, *2'*) и 150 $с^{-1}$ (*3*, *3'*). а: $\tau = 1.2 \times \times 10^5$ (*A*), 8.0×10^4 (*B*), 1.7×10^4 Па (*C*); б: $\tau = = 6.7 \times 10^4$ (*A*), 5.0×10^4 (*B*), 2.2×10^4 Па (*C*); в: $\tau = = 2.9 \times 10^4$ (*A*), 2.4×10^4(*B*), 2.0×10^4 (*C*), $3.7 \times \times 10^4$ Па (*D*).

(акцепторами электронов) ПВХ и атомами кислорода (донорами электронов) ПЭО.

Для разделения процессов кристаллизации и стеклования в механическом поле смесей, обогащенных ПММА, авторы [29] использовали следующие методы: оптический, вискозиметрический, ДСК, РСА и поляризационной микроскопии. Определенные T_c и $T_{кр}$ смесей в статических и динамических условиях представлены на рис. 3. Смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного ПЭО с ПММА ведут себя в механическом поле различно. При добавлении высокомолекулярного ПММА к низкомолекулярному ПЭО увеличиваются вязкость систем и напряжение сдвига τ при ее деформировании с постоянной скоростью. Рост напряжений вызывает усиление ориентирующего действия механического поля, что приводит к уменьшению энтропии системы и повышению $T_{кр}$. Для смесей с большим содержанием ПММА ($\omega_{ПММА} > 0.65$) обнаружено увеличение T_c при деформировании, т.е. эффект механического стеклования. Кристаллическое разделение фаз в этих смесях при деформировании не наблюдается.

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 $T_{кр}$. При дальнейшем повышении 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, что способствует увеличению ориентации макромолекул ПЭО и росту $T_{кр}$. При дальнейшем повышении содержания ПММА в смесях происходит их механическое стеклование в сдвиговом поле. В данном случае кристаллизации ПЭО при охлаждении не наблюдается.

Механическое поле приводит к увеличению параметра взаимодействия между полимерами χ, рассчитанного по уравнению

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

где V_1 и V_2 – мольные объемы звеньев ПММА и ПЭО соответственно, $T_{кр}^0$ и $T_{кр}$ – температуры

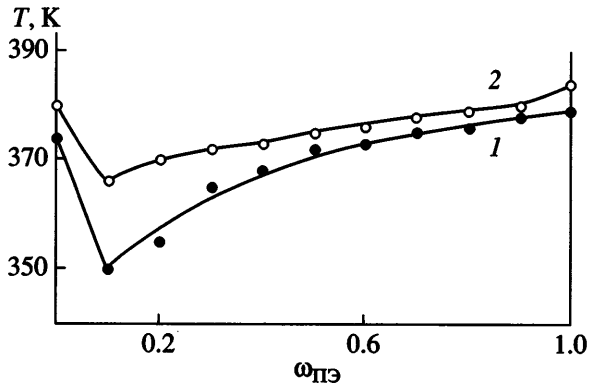

Рис. 4. Пограничные кривые системы ПЭ–ПММА в статических (*1*) и динамических условиях (*2*). $\dot{\gamma} = 150\ c^{-1}$. $M = 3.4 \times 10^5$ (ПЭ) и 2.0×10^5 (ПММА).

кристаллизации чистого ПЭО и ПЭО в смеси, ΔH_2 и φ_2 – энтальпия плавления и объемная доля ПЭО. Это свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами. В сдвиговом поле χ системы становится больше $\chi_{крит}$, что указывает на несовместимость полимеров в расплаве в условиях деформирования. В статических условиях $\chi < \chi_{крит}$.

Термодинамическая совместимость ПЭВД ($M_\eta = 3.4 \times 10^5$) с ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$) изучена в работах [32, 68]. На рис. 4 представлены пограничные кривые системы ПЭ–ПММА, определенные в статических условиях и при сдвиговом деформировании. При увеличении доли аморфного ПММА в смесях уменьшается $T_{кр}$ ПЭ. Следует отметить, что в широком диапазоне составов понижение $T_{кр}$ ПЭ незначительно, что указывает на плохое взаимодействии полимеров в расплаве. Это сопровождается также уменьшением энтальпии плавления и степени кристалличности ПЭ. Никакого фазового разделения не наблюдается для смесей с массовой долей $\omega_{ПЭ} < 0.1$ из-за стеклования ПММА, препятствующего кристаллизации ПЭ. При деформировании повышается $T_{кр}$ ПЭ в смесях в результате процессов ориентации макромолекул и возрастает T_c смесей вследствие механического стеклования. Ориентация макромолекул ПЭ вызывает увеличение степени кристалличности и энтальпии плавления ПЭ. Механическое воздействие приводит к ухудшению взаимодействия между ПЭ и ПММА, что проявляется в увеличении параметра χ.

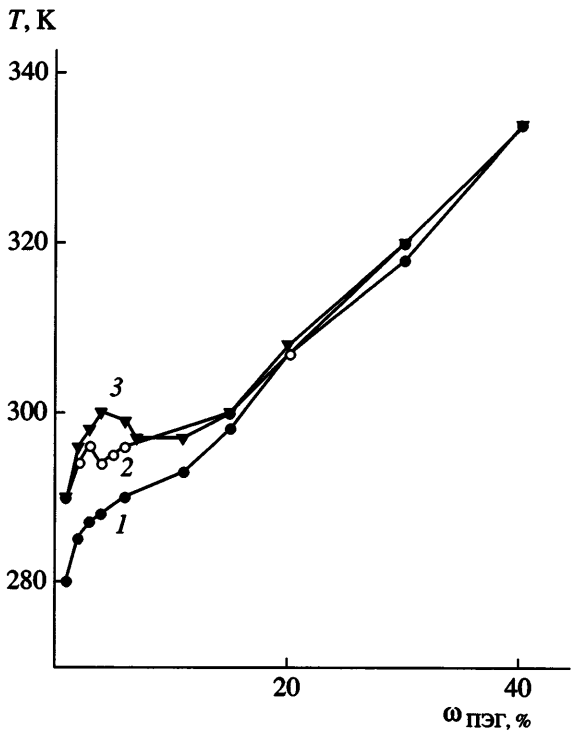

Рис. 5. Концентрационные зависимости $T_{ф.р}$ растворов ПЭГ в ППГ. $\dot{\gamma} = 0$ (*1*), 248 (*2*) и 47 c^{-1} (*3*).

Фазовые переходы в системе ПЭГ–полипропиленгликоль (**ППГ**) изучены в работе [41]. В диапазоне концентраций ПЭГ 15–80% реализуется жидкостное расслаивание с ВКТР, равной 355 K. Ниже температуры плавления ПЭГ (310 K) наблюдали кристаллическое разделение фаз при концентрациях ПЭГ менее 15% и более 90%. На рис. 5 приведены пограничные кривые системы ПЭГ–ППГ, определенные при разных скоростях сдвига. Сдвиговое поле существенно повышает температуры кристаллического разделения фаз $\Delta T \sim 10$–16 K ($\Delta T = T_{ф.р}^{дин} - T_{ф.р}^{стат}$). При этом зависимость $\Delta T(\dot{\gamma})$ экстремальна, следовательно, экстремальна и зависимость скорости кристаллизации от $\dot{\gamma}$. Механическое поле приводит и к качественному изменению пограничной кривой: в области $\omega_{ПЭГ} = 0$–0.05 появляется выпуклый участок. По-видимому, в данной системе при деформировании происходит аморфное расслаивание с последующей кристаллизацией выделившегося ПЭГ при дальнейшем охлаждении.

Исследованию фазового состояния и структуры системы ПЭО–ПВА в статических условиях посвящены работы [69–71], авторы которых по-

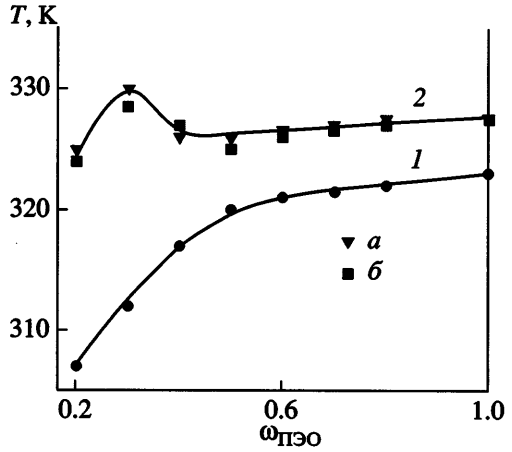

Рис. 6. Пограничные кривые системы ПЭО–ПВА. $\dot{\gamma} = 0$ (*1*), 30 (*2а*) и 150 $с^{-1}$ (*2б*). $M = 3 \times 10^4$ (ПЭО) и 1×10^5 (ПВА).

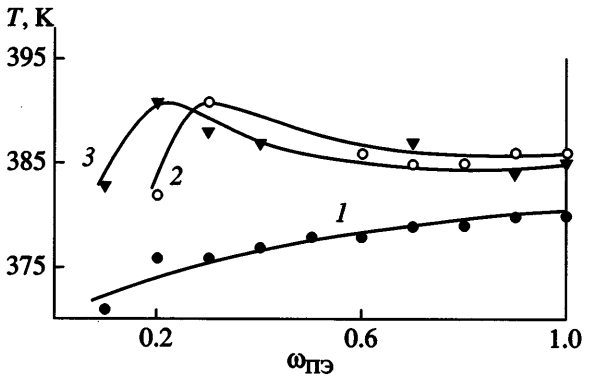

Рис. 7. Пограничные кривые системы ПЭ–ПВА в статических (*1*) и динамических условиях (*2*, *3*). $\dot{\gamma} = 150$ (*2*) и 30 $с^{-1}$ (*3*). $M = 3.4 \times 10^5$ (ПЭ) и 1×10^5 (ПВА).

казали, что ПЭО и ПВА совместимы в расплавах, т.е. выше $T_{пл}$ ПЭО. В области высоких температур наблюдается аморфное расслаивание, т.е. данная система обладает НКТР.

Термодинамическая совместимость ПЭО с ПВА в деформируемых смесях изучена в работе [41]. Пограничные кривые системы, определенные в статических условиях и при разных скоростях сдвига, представлены на рис. 6. Добавление ПВА к ПЭО вызывает существенное снижение его $T_{кр}$. Это свидетельствует о хорошем взаимодействии данных полимеров, что согласуется с литературными данными [69–71]. Сдвиговое поле значительно повышает температуру кристаллического разделения фаз ($\Delta T \sim 5$–18 K). Механическое поле приводит к качественному изменению пограничных кривых: в области $\omega_{ПЭО} = 0.2$–0.3 появляется выпуклый кверху участок. Это может быть связано, как и для системы ПЭГ–ППГ, с аморфным расслаиванием деформируемых расплавов с последующей кристаллизацией ПЭО при низких температурах. Механическое воздействие вызывает увеличение рассчитанного параметра χ, что указывает на ухудшение термодинамической совместимости полимеров в деформируемых смесях. В диапазоне составов $\omega_{ПЭО} = 0.2$–0.3 величина χ больше критического значения. Следовательно, в деформируемых смесях с данным содержанием ПЭО возможно аморфное расслаивание. В статических условиях величина χ меньше критического значения, что указывает на совместимость компонентов в расплаве.

В работе [32] исследована термодинамическая совместимость ПЭ с ПВА. Пограничные кривые системы ПЭ–ПВА, определенные при разных скоростях сдвига, приведены на рис. 7. Сдвиговое поле значительно повышает температуру фазового разделения. Зависимость ΔT от $\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом. Это свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации ПЭ от $\dot{\gamma}$, обусловленной двумя противоположно направленными процессами, описанными выше. Сдвиговое поле приводит к изменению формы пограничных кривых: появляется выпуклый кверху участок в диапазоне составов $\omega_{ПЭ} = 0.2$–0.4. С увеличением скорости деформирования максимум сдвигается в область меньших концентраций кристаллизующегося полимера. При этом смеси с $\omega_{ПЭ} < 0.4$ после деформирования и охлаждения представляли собой две отдельные фазы, одна из которых (аморфная) была обогащена ПВА, другая состояла в основном из кристаллического ПЭ. Смеси с содержанием ПЭ более 0.4, охлажденные после деформирования, представляли собой цельные таблетки, состоящие из ПВА и закристаллизовавшегося ПЭ. Это свидетельствует об аморфном расслаивании системы в сдвиговом поле. Наложение механического поля приводит к увеличению χ. В сдвиговом поле в диапазоне концентраций $\omega_{ПЭ} = 0.14$–0.67 χ становится больше критического значения. Это указывает на несовместимость полимеров в деформируемых расплавах.

Таблица 1. Влияние деформирования на фазовое поведение кристаллизующихся полимеров в растворах

Полимер 1	Полимер 2	M_1	M_2	Растворитель	$\dot{\gamma}$, c^{-1}	Наблюдаемый эффект	Литература
ПЭ	ПЭГ	2.3×10^5	1.6×10^3	*n*-Ксилол	410	Повышение $T_{кр}$	39
ПЭГ	ПВА	1.6×10^3	1×10^5	Толуол	410	Повышение $T_{кр}$	72
ПЭ	ПВА	3.4×10^5	1×10^5	*n*-Ксилол	410	Повышение $T_{кр}$; изменение формы кривой ликвидуса	39

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическая устойчивость и структура полимерных систем определяется не только температурой и концентрацией компонентов, но и механическим воздействием, а именно, напряжением (скоростью) деформирования (сдвига, растяжения, сжатия и т.д.). Следует отметить две стороны этого явления – термодинамическую и кинетическую. Термодинамический аспект заключается в смещении бинодалей и кривых ликвидуса деформируемых растворов и смесей полимеров, в изменении критических температур растворения (для систем с аморфным расслаиванием) и температур плавления (кристаллизации) кристаллизующихся полимеров. Кинетический аспект состоит в том, что деформирование изменяет скорость фазового перехода. Особенно явно это наблюдается для систем с кристаллическим разделением фаз, что обусловлено уменьшением размера критического зародыша, увеличением частоты нуклеации и скорости роста зародышей новой фазы. Влияние механического поля на термодинамическую устойчивость полимерных систем обусловлено, по С.Я. Френкелю, "перекачиванием энергии поля во внутреннюю энергию цепей", т.е. запасанием энергии вследствие разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей, в результате чего уменьшается энтропия системы. Это вызывает повышение температур плавления и кристаллизации полимеров в деформируемых расплавах, а также в растворах и смесях кристаллизующихся полимеров, свидетельствующее об ухудшении взаимной растворимости компонентов. В отличие от растворов и смесей аморфных полимеров для систем с кристаллическим разделением фаз улучшения растворимости компонентов в условиях деформирования не обнаружено. Наиболее явно это следует из табл. 1 и 2. При этом в отличие от растворов индивидуальных полимеров для смесей, а также их растворов (систем, обладающих большой вязкостью и, следова-

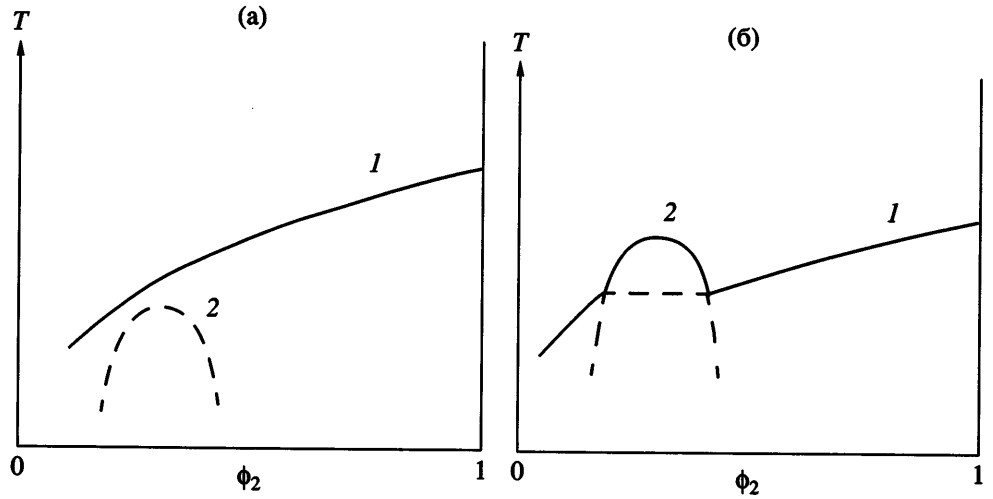

Рис. 8. Кривая ликвидуса (*1*) и бинодаль (*2*) системы с кристаллическим разделением фаз в статических условиях (а) и в сдвиговом поле (б).

Таблица 2. Влияние деформирования на фазовое поведение кристаллизующихся полимеров в смесях

Полимер 1	Полимер 2	M_1	M_2	Скорость сдвига, $с^{-1}$	Наблюдаемый эффект	Литература
ПЭГ	ППГ	800	3100	250	Повышение $T_{кр}$; смена типа фазового распада, изменение формы кривой ликвидуса	41
ПЭО	ПВА	3×10^4	1×10^5	150	Повышение $T_{кр}$; смена типа фазового распада, изменение формы кривой ликвидуса	41
ПЭО	ПЭГ	4.1×10^6	2×10^3	700	Повышение $T_{кр}$; смена типа фазового распада, изменение формы кривой ликвидуса	50
ПЭО	ПЭГ	4.1×10^6	6×10^3	700	Повышение $T_{кр}$; смена типа фазового распада, изменение формы кривой ликвидуса	50
ПЭ	ПВА	3.4×10^5	1×10^5	150	Повышение $T_{кр}$; смена типа фазового распада, изменение формы кривой ликвидуса	32
ПЭО	ПММА	3.5×10^6	2×10^5	150	Повышение $T_{кр}$; механическое стеклование	29
ПЭО	ПММА	2×10^4	2×10^5	150	Повышение $T_{кр}$; механическое стеклование	29
ПЭГ	ПММА	2×10^3	2×10^5	150	Повышение $T_{кр}$; механическое стеклование	29
ПЭ	ПММА	3.4×10^5	2×10^5	150	Повышение $T_{кр}$; механическое стеклование	32

тельно, большими временами релаксации) обнаружены принципиально новые явления.

Заслуживает внимания факт изменения формы кривых ликвидуса систем (табл. 1 и 2) в условиях деформирования, что указывает на смену типа фазового распада: на кривой ликвидуса появляется максимум, типичный для систем с ВКТР. Обнаруженное явление связано с принципом независимости кристаллического и аморфного разделения фаз, сформулированным С.П. Папковым. Изменение формы кривой ликвидуса при деформировании обусловлено тем, что в системах с содержанием кристаллического компонента 10–40% бинодаль смещается в область высоких температур в большей степени, чем кривая ликвидуса (рис. 8). Данный факт связан с тем, что индукционный период аморфного расслаивания значительно меньше индукционного периода кристаллического разделения фаз [9]. Межфазная поверхностная энергия зародыша аморфной фазы меньше аналогичной величины зародыша кристаллической фазы. Все это приводит к тому, что при вызванном сдвиговым полем ухудшении взаимной растворимости компонентов вначале реализуется жидкостное расслаивание (бинодаль смещается в большей степени, чем кривая ликвидуса) с последующей кристаллизацией образующихся фаз.

Наряду с таким явлением для смесей, в которых T_c аморфного компонента выше или соизмерима с $T_{пл}$ кристаллизующегося полимера, наблюдается механическое стеклование аморфного полимера-матрицы, влияющее на фазовые переходы в деформируемых смесях, поскольку стеклование препятствует как кристаллическому, так и аморфному разделению фаз (табл. 2).

Отдельной проблемой остается изучение влияния механического поля на фазовые и структур-

ные превращения в ЖК-системах. Сам факт влияния механического поля на структуру и температуру фазовых переходов ЖК-полимеров известен давно [7]. Однако сведения о фазовых диаграммах ЖК-систем во внешних полях отсутствуют.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Папков С.П.* Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
2. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
3. *Вшивков С.А.* Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
4. *Кленин В.И.* Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
5. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
6. *Frenkel S.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1. P. 117.
7. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
8. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 2. С. 362.
9. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
10. *Вшивков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 3. С. 261.
11. *Русинова Е.В., Вшивков С.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1602.
12. *Pogodina N.V., Lavrenko V.P., Srinivas S., Winter H.H.* // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 9031.
13. *Koscher E., Fulchiron R.* // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 6931.
14. *Somani R.H., Yang L., Hsiao B.S., Truitwala H.* // J. Macromol. Sci. Phys. 2003. V. 42. № 3–4. P. 515.
15. *Watanabe K., Suzuki T., Masubushi Y., Tanigushi T., Takimoto J., Koyama K.* // Polymer. 2003. V. 44. № 19. P. 5843.
16. *Coulon G., Castelein G., Sell C.G.* // Polymer. 1999. V. 40. № 1. P. 95.
17. *Wu Ch.-M., Chen M., Karger-Kocsis J.* // Polymer. 1999. V. 40. № 15. P. 4195.
18. *Koscher E., Fulchiron R.* // Polymer. 2002. V. 43. № 22. P. 6931.
19. *Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
20. *Yamasaki Sh., Hikosaka M., Toda A., Wataoka I., Yamada K., Tagashira K.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2003. V. 42. № 3–4. P. 499.
21. *Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., Huneault M.A.* // Polymer. 2004. V. 45. № 1. P. 217.
22. *Yoon W.J., Myung H.S., Kim B.C., Im S.S.* // Polymer. 2000. V. 41. № 13. P. 4933.
23. *Schoukens G.* // Polymer. 1999. V. 40. № 20. P. 5637.
24. *Mahendrasingam A., Martin C., Fuller W., Blundell D.J., Oldman R.J., Harvie J.L., MacKerron D.H., Riekel C., Engstrom P.* // Polymer. 1999. V. 40. № 20. P. 5553.
25. *Watanabe K., Takahashi T., Takimoto J.-I., Koyama K.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2003. V. 42. № 5. P. 1111.
26. *Abuzaina F.M., Fitz B.D., Andjelic S., Jamiolkowski D.D.* // Polymer. 2002. V. 43. № 17. P. 4699.
27. *Madbouly S.A., Ougizawa T.* // J. Macromol. Sci., Phys. 2003. V. 42. № 2. P. 269.
28. *Lellinger D., Floudas G., Alig I.* // Polymer. 2003. V. 44. № 19. P. 5759.
29. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1397.
30. *Вшивков С.А., Балашова М.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 689.
31. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
32. *Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1015.
33. *Waller G., Lawrance S.* // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 14. № 2. P. 311.
34. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 1. С. 141.

35. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.

36. *Вшивков С.А., Сафронов А.П.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2516.

37. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 701.

38. *Папков С.П.* Физико-химические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1971.

39. *Русинова Е.В., Вшивков С.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 917 .

40. *Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.

41. *Русинова Е.В., Вшивков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.

42. *Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Жорин В.А., Прут Э.В., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 529.

43. *Li J., Shanks R.A., Long Y.* // Polymer. 2001. V. 42. № 5. P. 1941.

44. *Li J., Shanks R.A., Long G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. № 8. P. 1179.

45. *Li J., Shanks R.A., Olley R.H., Greenway G.R.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7685.

46. *Wang Y., Na B., Fu Q., Men Y.* // Polymer. 2004. V. 45. № 1. P. 207.

47. *Lazo N.D.B., Scott C.E.* // Polymer. 1999. V. 40. № 20. P. 5469.

48. *Keroack D., Zhao Y., Prud'homme R.E.* // Polymer. 1999. V. 40. № 1. P. 243.

49. *Deyrail Y., Folchiron R., Cassagnau P.* // Polymer. 2002. V. 43. № 11. P. 3311.

50. *Русинова Е.В., Вшивков С.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 5. С. 823.

51. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 9.

52. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С.* Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.

53. *Liberman S.A., A. de Gomes S., Maschi E.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 2809.

54. *Чалых А.Е., Дементьева О.В., Герасимов В.К.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 518.

55. *Pedemonte E., Polleri V., Tarturro A., Cimmino S., Martuscelly S.* // Polymer. 1994. V. 35. № 6. 3278.

56. *Cimmiho S., Martuscelly E., Silvestre C., Canetti M., de Lalla C., Seves A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. № 9. P. 1781.

57. *Li X., Hsu S.L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1984. V. 22. № 11. P. 1331.

58. *Baldrian J., Horky M., Sikora A., Steinhart M., Vlcek P., Amenitsch H., Bernstorff S.* // Polymer. 1999. V. 40. № 2. P. 439.

59. *Wang M., Braun H.-G., Meyer E.* // Polymer. 2003. V. 43. № 17. P. 5015.

60. *Привалко В.П., Липатов Ю.С., Петренко К.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2062.

61. *Нестеров А.Е., Горичко В.В., Мужев В.В., Липатов Ю.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 296.

62. *Шилов В.В., Близнюк В.Н., Могилевский Л.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 722.

63. *Karasz F.E.* // Kem. Ind. 1988. V. 37. № 10. P. 347.

64. *Бурдин А.Б., Тагер А.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 850.

65. *Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасанова А.Х., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 35.

66. *Бессонова Н.П., Данчинов С.К., Шибанов Ю.Д.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1125.

67. *Neiro S.M.S., Dragunski D.C., Rubira A.F., Muniz E.C.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 3. P. 583.

68. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 662.

69. *Munoz E., Calahorra E., Cortazar M., Santamaria A.* // Polym. Bull. 1982. V. 7. № 4. P. 295.

70. *Chen X., Sun Z., Yin J., An L.* // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 5669.

71. *Суворова А.И., Тюкова И.С., Бурдин А.Б., Меренкова Е.А., Солдатова Е.Е., Мамаева И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 1034.

72. *Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 455.

Phase and Structural Transformations in Melts, Solutions, and Blends of Crystallizing Polymers under Deformation

E. V. Rusinova

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

Abstract—Experimental results concerning the effect of shear deformation on phase and structural transitions in melts, solutions, and blends of crystallizing polymers are generalized and analyzed. The mechanism responsible for the influence of deformation on the melting (crystallization) temperature, on the structure of the polymers, and on the position of liquidus curves of their solutions and blends depending on the shear rate, molecular mass, and concentration of components is considered.