

УДК 541.64+536.7

Фазова поведінка сумішей поліхлоропрену з етиленвінілацетатним кополімером

А.А. Нестеров, А.Є. Нестеров

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методами світлорозсіювання та оптичної мікроскопії досліджено сумісність і фазове розділення сумішей поліхлоропрену (ПХП) з етиленвінілацетатним кополімером (ЕВА). Отримано фазову діаграму і показано, що це система з нижньою критичною температурою змішування (НКТЗ). Сумісність і фазове розділення цієї системи можуть бути зумовлені диполь-дипольними взаємодіями C=O і C-Cl і їх ослабленням при підвищенні температури. Показано, що на початкових стадіях фазове розділення протікає за спінодальним механізмом з утворенням просторовоперіодичних взаємопов'язаних структур.

Дослідження полімерних сумішей останнім часом швидко розвиваються і є однією з найбільш прогресивних областей в сучасній полімерній науці. Надзвичайно важлива для полімерних сумішей сумісність компонентів, оскільки їхні фізико-механічні властивості, такі як оптичні, діелектричні і механічні, тісно пов'язані з сумісністю компонентів. Тому при створенні нової полімерної суміші в першу чергу повинна бути розглянута сумісність змішуваних компонентів.

Хлорвмісні полімери, завдяки великій полярності Cl-групи, широко використовуються для модифікації ряду полярних полімерів [1, 2]. Отримано велику кількість їх сумішей, сумісних з полімерами, які мають в бокових замісниках карбонільні групи. Сумісність у таких системах в основному зумовлена специфічними взаємодіями між компонентами, головним чином утворенням водневих зв'язків між α -воднями хлорованих полімерів і СО-групами полімерів, які мають такі карбонільні групи. Однак існують роботи [3, 4], де сумісність у таких системах була приписана як утворенням водневих зв'язків, так і диполь-дипольним взаємодіям між Cl-групами хлорованого полімеру і карбонільними групами карбонільвмісного полімеру. Для усунення такого протиріччя цікаво було дослідити сумісність системи, де відсутні α -водні, але де є можливість утворення диполь-дипольних взаємодій. Для цього нами вибрані суміші поліхлоропрену (ПХП) з етиленвінілацетатним кополімером (ЕВА), де малоімовірно утворення водневих зв'язків, але є можливість диполь-дипольних взаємодій між Cl-ПХП і карбонільними групами ЕВА. Методом світлорозсіювання і оптичною мікроскопією нами була досліджена фазова поведінка названих сумішей.

Об'єктами дослідження були вибрані суміші промислового α -ПХП з ЕВА з 45 % вінілацетату (ЕВА-45, Levarpen, Bayer, $M_w=2,56 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=5,16$). Методом

світлорозсіювання була отримана фазова діаграма (крива точок помутніння), а із часових залежностей світлорозсіювання і оптичною мікроскопією отримані дані про механізм фазового розділення. Останні обговорені в межах лінійаризованої теорії Кана-Хілларда спінодального механізму фазового розділення [5].

Плівки сумішей для дослідження методом світлорозсіювання і оптичною мікроскопією були виготовлені шляхом занурення покривних скелець у 5 %-ові розчини сумішей полімерів у толуолі з наступним випаровуванням розчинника спочатку за кімнатної температури, а потім у вакуумі до постійної ваги. Для усунення термоокиснювальної деструкції при нагріванні зразки виготовлялися у вигляді «сендвічів»

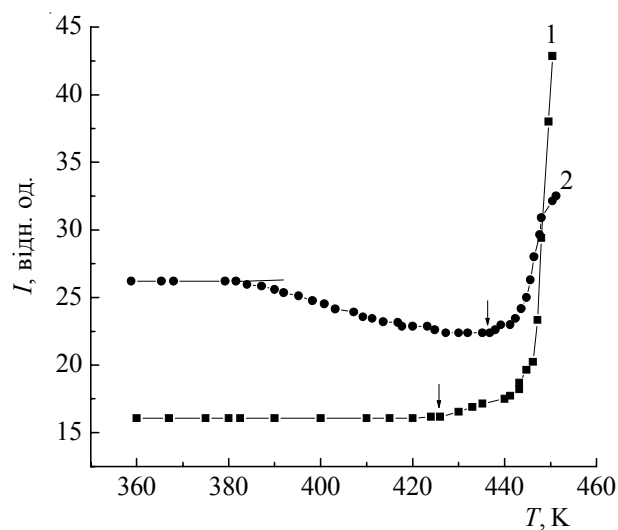


Рис. 1. Залежність інтенсивності світлорозсіювання від температури для суміші ПХП/ЕВА складу 45/55 за масою, отриманої із розчину в толуолі (1) і складу 60/40, отриманої із розчину в бензолі (2)

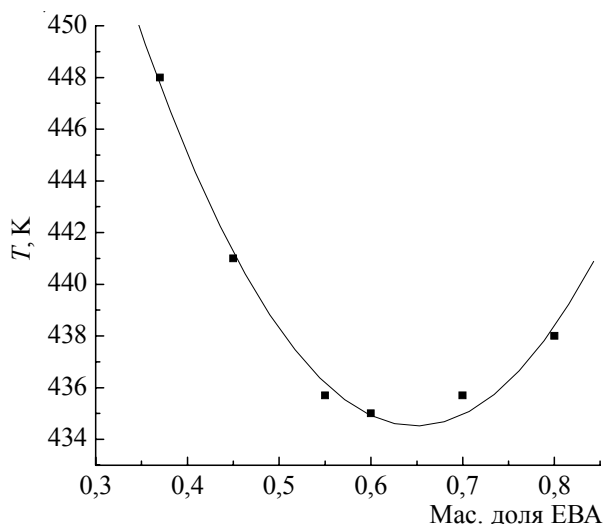


Рис. 2. Крива точок помутніння для сумішей ПХП/ЕВА, отриманих із розчинів у толуолі

між двома покривними скельцями. Товщина плівок складала $\approx (0,2-0,3) \cdot 10^{-3}$ м. Вихідні розчини і отримані із них плівки, за деяким виключенням, були прозорі, що свідчило про сумісність компонентів як у розчинах, так і в плівках. Це співпадає з даними роботи [6], де також отримували прозорі розчини в бензолі і толуолі для аналогічної системи складу 1:1 при 10 %-вій концентрації розчинів і прозорі плівки із цих розчинів. При нагріванні плівки мутніли (рис. 1), свідчаючи про наявність у даній системі нижньої критичної температури змішування (НКТЗ), що типово для сумішей зі специфічними взаємодіями між компонентами. Сумісність у даному випадку, згідно [3], можна приписати наявності диполь-дипольних взаємодій груп С=О ЕВА з С-Cl групами ПХП.

Точки помутніння були отримані із температурних залежностей інтенсивності світлорозсіювання, наведених на рис. 1, використовуючи відому методику [7]. Швидкість нагрівання складала 2 К/хв. Точки помутніння були вибрані як середні із 4–5 вимірів.

Кінетика фазового розділення була вивчена для суміші складу ПХП/ЕВА = 45/55 за масою шляхом переведення системи із однофазної області в область нестійких станів. Для цього плівки спочатку витримували за температури на $\approx 15-20^\circ$ нижчої температури фазового розділення, а потім швидко переносили в термостатовану камеру, нагріту до різних температур вище температури фазового розділення. Після цієї процедури отримували часові залежності інтенсивності світлорозсіювання.

На рис. 2 наведена крива точок помутніння. Видно, що вона типова для сумішей з НКТЗ, які характеризуються наявністю специфічних взаємодій між компонентами. У даному випадку НКТЗ може бути зумовлена, як уже відмічалось, наявністю в системі диполь-дипольних взаємодій між змішуваними компонентами і їх послабленням при нагріванні. Деяка

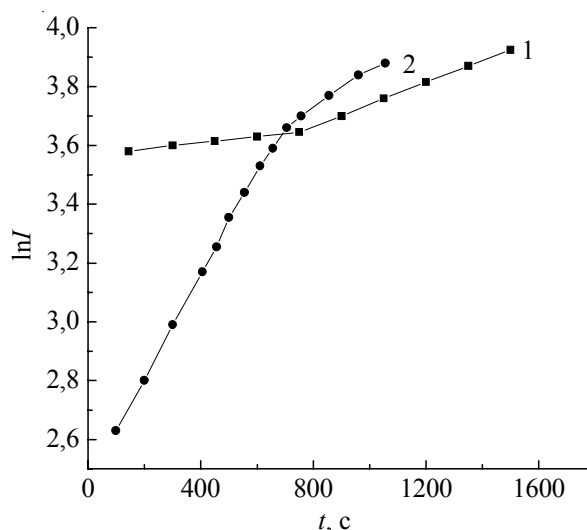


Рис. 3. Залежності $\ln I$ від часу для суміші ПХП/ЕВА складу 45/55 за масою за температури 434 (1) і 452 К (2)

несиметричність кривої точок помутніння може бути пов'язана з різницею в молекулярних масах і полідисперсністю змішуваних компонентів. Відмітимо, що на сьогодні в літературі не існує відомостей про тип фазової діаграми для сумішей ПХП з ЕВА без розчинника.

На рис. 3 наведені типові часові залежності логарифмів інтенсивності за постійних температур в області вище температури фазового розділення (точки помутніння) для суміші ПХП/ЕВА = 45/55 за масою. Видно, що на початкових стадіях процесу фазового розділення ці залежності лінійні. Згідно з теорією спінодального розпаду в полімерних сумішах, залежність інтенсивності світлорозсіювання від часу описується співвідношенням [5]:

$$I(q, t) = I(q, t=0) \exp [2R(q)t], \quad (1)$$

або

$$\ln(I/I_0) = 2R(q)t, \quad (2)$$

де: q – хвильове число ($q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$); λ – довжина хвилі падаючого світла; θ – кут розсіювання; $R(q)$ – так званий “фактор підсилення” (швидкість наростання q Фур’є-моди флуктуації концентрації). Згідно з рівнянням (2) залежність $\ln I = f(t)$ повинна бути лінійною з нахилом $2R(q)$. Як видно із рис. 3, залежності $\ln I = f(t)$ на початкових стадіях фазового розділення дійсно лінійні, тобто в даному випадку на початкових стадіях фазове розділення відбувається за спінодальним механізмом. Потрібно, однак, відмітити, що за нижчої температури спостерігається друга лінійна ділянка на залежності $\ln I = f(t)$, яка свідчить про більшу швидкість фазового розділення на більш пізній стадії спінодального розпаду. Причина такої поведінки до цього часу не з'ясована. Можна тільки відмітити, що подібні інші лінійні ділянки на залежностях $\ln I = f(t)$ спостерігали раніше в процесі синтезу напівпроникних полімерних сіток [8] і при формуванні

Рис. 4. Мікрофотографії сумішей ПХП/ЕВА: вихідної складу 45/55 (а) і після початкових стадій фазового розділення сумішей складу 45/55 (б) і 55/45 (в)

in situ сумішей двох лінійних полімерів [9]. Як і слід було очікувати, величини параметрів $R(q)$, які характеризують швидкість фазового розділення, збільшуються зі зростанням температури витримки системи в області нестійких станів в основному завдяки збільшенню трансляційного коефіцієнта дифузії компонентів за вищих температур [5, 10].

Підтвердженням спінодального механізму фазового розділення можуть бути також дані оптичної мікроскопії, які отримані для плівок, що були швидко охолоджені до кімнатної температури після досягнення відповідної стадії фазового розділення (часу витримки за $T > T_{ф.р.}$) (рис. 4). Як видно із рис. 4, в усіх випадках спостерігаються періодичні просторово взаємопов'язані структури, типові для спінодального механізму фазового розділення [5].

Потрібно відмітити, що при деяких складах сумішей, отриманих із розчинів у бензолі, отримували злегка мутні плівки, які в процесі нагрівання ставали прозорими, а при подальшому нагріванні розшарувалися на дві фази (крива 2 на рис. 1). Цей результат може бути пов'язаний з так званим "Δχ-ефектом", тобто з різницею в параметрах термодинамічної взаємодії розчинника з кожним із змішуваних полімерів ($\Delta\chi = \chi_{12} - \chi_{13}$) [11], який призводить до появи "замкнутої" області несумісності. Суміші, отримувані із таких розчинів, можуть бути двофазними завдяки тому, що в процесі випаровування розчинника система переходить через область несумісності: швидко

збільшення в'язкості викликає заморожування двофазної структури, показуючи фальшиву верхню температуру змішування (ВКТЗ) [12]. Взагалі ця система, як було показано в роботі [5], поводить себе незвично: її 10 %-ові розчини складу 1:1 у бензолі і толуолі, а також у чотирихлористому вуглеці при нагріванні мутніють. Причиною цього, ймовірно, може бути збільшення різниці $\Delta\chi = \chi_{12} - \chi_{13}$ при підвищенні температури з одночасним зростанням параметра термодинамічної взаємодії між ПХП і ЕВА, тобто параметра χ_{23} (що характерно для сумішей з НКТЗ) [13]. Дійсно, відомо, що параметр термодинамічної взаємодії, наприклад *m*-ксилолу з ЕВА (для толуолу і бензолу даних немає), зі збільшенням температури змінюється від від'ємних до додатних значень [11, 14], а параметри взаємодії цих розчинників з ПХП повинні зменшуватися з підвищенням температури, призводячи таким чином до зростання Δχ.

Таким чином, у даній роботі нами вперше отримана фазова діаграма для сумішей ПХП з ЕВА і показано, що це система з НКТЗ. Сумісність даної системи дійсно може бути зумовлена диполь-дипольними взаємодіями карбонільних груп ЕВА C–Cl-групами ПХП і їх послабленням зі збільшенням температури, показуючи таким чином наявність НКТЗ для даної системи. Показано також, що на початкових стадіях фазового розділення відбувається за спінодальним механізмом, який призводить до формування просторово періодичних взаємопов'язаних структур.

Література

1. *Solc K.* Polymer Compatibility and Incompatibility. London, MMI Press, 1981.
2. *Coleman M.M., Painter P.C.* // Spectrosc. Rev.– 1984. – **20**, N 3–4. – P. 255–346.
3. *Alard D., Prudhomme R.E.* // J. Appl. Polym. Sci.– 1982. – **27**, N 2. – P. 559–568.
4. *Li W., Shi L., Shen D., Wu Y., Zheng J.* // Polymer. 1989. – **30**, N 4. – P. 604–609.
5. *Cahn J.W.* // J. Chem. Phys. 1965. – **42**, N 1. – P. 93–99.
6. *Purcell A., Thies C.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1968. – **9**, N 1. – P. 115–122.
7. *Reich S., Cohen Y.* // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. – **19**, N. 8. – P. 1255–1267.
8. *Lipatov Yu.S., Grigor'eva O.P., Kovernik G.P. et. al.* // Makromol. Chem. 1985. – **186**, N 7. – P. 1401–1409.
9. *Lipatov Y.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E.* // Polym. Int. 2002. – **51**, N 8. – P. 772–780.
10. *Hashimoto T., Kumaki J., Kawai H.* // Macromolecules. 1983. – **16**, N 4. – P. 641–648.
11. *Zeman L., Patterson D.D.* // Macromolecules. 1972. – **5**, N 4. – P. 513–517.
12. *Fowler M.E., Barlow J.W., Paul D.R.* // Polymer. – 1987. – **28**, N 7. – P. 1177–1184.
13. *Нестеров А.Е.* Справочник по физической химии

полимеров. Т.1. Свойства растворов и смесей полимеров. – Киев: Наук. думка, 1984. – 374 с.

14. Okazawa T. // Macromolecules. 1975. – 8, N 3. – P. 371–373.

Надійшла до редакції 3 грудня 2007 р.

Фазовое поведение смесей полихлоропрена с этиленвинилацетатным сополимером

А.А. Нестеров, А.Е. Нестеров

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методами светорассеяния и оптической микроскопии исследованы совместимость и фазовое разделение смесей полихлоропрена (ПХП) с этиленвинилацетатным сополимером (ЭВА). Получена фазовая диаграмма и показано, что это система с нижней критической температурой смешения (НКТС). Совместимость этой системы обусловлена диполь-дипольными взаимодействиями C=O и C–Cl групп, а фазовое разделение – их ослаблением при повышении температуры. Показано, что на начальных стадиях фазовое разделение происходит в линейном режиме спиnodального распада с образованием периодических пространственно взаимосвязанных структур.

Phase behavior of the blends of polychloroprene with ethylene-co-vinyl acetate copolymer

A.A. Nesterov, A.E. Nesterov

Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

Miscibility and phase behavior in blends of polychloroprene (PChP) and ethylene-co-vinyl acetate copolymer were studied by light scattering method and optical microscopy. From the study of temperature dependence of light scattering the blends were found to show lower critical solution temperature (LCST). Miscibility and phase separation have been interpreted in terms of the dipole-dipole interaction of C=O and C–Cl groups and their destruction at high temperatures. At the early stages phase separation describe by the spinodal decomposition mechanism.