

7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, гл. 2.
9. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
10. М. Г. Битовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 395, 1976.
11. S. P. Papkov, V. G. Kulichikin, V. D. Kalmykova, A. Ya. Malkin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1753, 1974.

УДК 541.64 : 532.77 : 536.7 : 547.539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ. СИСТЕМА ПОЛИПРОПИЛЕН — ХЛОРБЕНЗОЛ

A. A. Tager, C. A. Vshivkov, B. M. Andreeva,
P. N. Tarasova

Растворы высокомолекулярных веществ могут расслаиваться по жидкостному и кристаллическому механизму. Эти два механизма отличаются не только природой образующихся при расслаивании фаз (в первом случае обе фазы жидкие, во втором — одна из них кристаллическая), но и принципиально различными фазовыми диаграммами.

При жидкостном расслаивании пограничная кривая, отделяющая одnofазную область от двухфазной для строго бинарных систем, является бинодалью, для кристаллического расслаивания — кривой ликвидуса, принципиально отличающейся от бинодали. Так, бинодальная кривая никогда не достигает ординат и идет параллельно им в области составов, приближающихся к чистым компонентам. Она характеризуется тем, что любая пересекающая ее горизонтальная прямая (нода) соединяет два существующих слоя разного состава. При повышении или понижении температуры (в зависимости от природы системы) длина нод уменьшается, и они вырождаются в критическую точку. Кривая ликвидуса пересекает ординату в точке плавления компонента, и составы фаз при изменении температуры никогда не сближаются, т. е. система не имеет критической температуры растворения [1].

Расслоение системы является следствием ухудшения качества растворителя, в результате чего в однофазном растворе идут процессы структурообразования, подготавливающие разделение систем на две фазы. Это четко было показано на примере систем с жидкостным расслоением [2, 3]. Для кристаллического расслаивания такие исследования отсутствуют, и задачей данной работы являлось изучение процессов, происходящих выше и ниже кривой ликвидуса для системы полипропилен — хлорбензол (ХБ).

Использовали изотактический ПП. Для удаления возможных примесей и низкомолекулярных фракций ПП переосаждали из тетралиновых растворов этанолом [4] и очищали от атактической части по методике [5]. Полученный продукт сушили при остаточном давлении 1 torr и 60° до постоянного веса.

Рентгенографически была установлена кристаллическая структура полученного образца.

Молекулярная масса ПП, определенная вискозиметрически в растворах ксиола при 85° и рассчитанная по соотношению $[\eta] = 9,6 \cdot 10^{-4} M^{0.68}$ [6], равна $1,2 \cdot 10^6$.

ХБ очищали по методике [7]. Растворы ПП в ХБ готовили при 100° в течение нескольких суток до образования гомогенных изотропных систем, что проверяли путем исследования их в поляризованном свете.

Диаграммы фазового состояния получали по методу точек помутнения (методу Алексеева), применяя методику [8].

Светорассеяние однофазных растворов изучали с помощью фотоэлектрического кругового нефелометра, применяя неполяризованный зеленый свет $\lambda = 5460 \text{ \AA}$. В качестве калибровочной жидкости использовали толуол, для которого величина коэффициента релеевского рассеяния $R_{90} = 18,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ при 25° [9]. Инкременты показателя преломления определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23. Обеспыливание растворов проводили фильтрованием через фильтры Шотта № 4 при 85° .

На рис. 1 (кривая 3) приведена кривая ликвидуса, полученная со скоростью охлаждения гомогенных растворов 1 град/час . Нами было обращено внимание на то, что растворы, отвечающие точкам, лежащим выше этой кривой, через некоторый промежуток времени мутнели и застудневали. Это сопровождалось возрастанием светорассеяния, что отчетливо видно из рис. 2. Эти данные свидетельствуют о том, что растворы выше кривой не

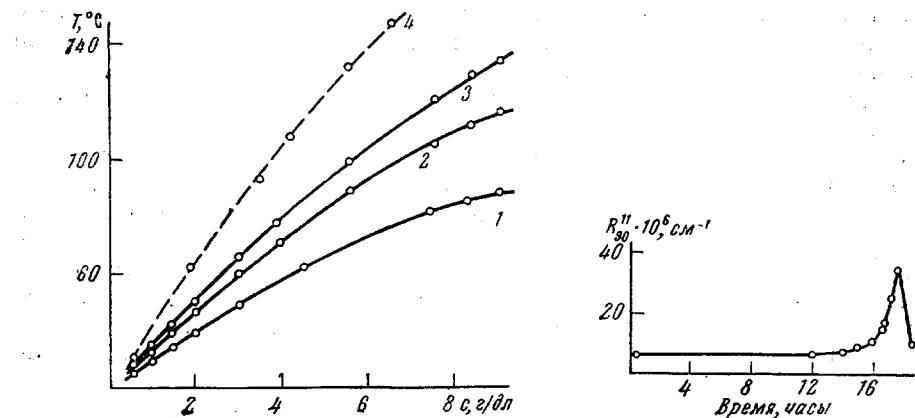


Рис. 1. Концентрационная зависимость температур фазового разделения растворов изотактического ПП в ХБ при скорости охлаждения $v = 120$ (1), 5 (2), 1 (3) и 0 град/час (4)

Рис. 2. Временная зависимость светорассеяния раствора ПП в ХБ ($c = 2,0 \text{ г/дл}, 53^\circ$)

являются равновесными, и сама кривая, очевидно, получена не в равновесных условиях.

Для получения равновесной кривой ликвидуса были определены точки помутнения растворов ПП при разных скоростях охлаждения. Были получены кривые 1—3 (рис. 1), на основании которых рассчитывали температуру кристаллизации при бесконечно малой скорости охлаждения раствора T_{kp}^0 . При этом исходили из положения о том, что кристаллизация из раствора является процессом, обратным растворению кристаллического полимера ($T_{kp}^0 = T_p$), и использовали соотношение [10, 11]

$$\tau = K \Delta T^{-n}, \quad (1)$$

где τ — индукционный период образования зародышей, ΔT — разность между равновесной температурой растворения T_p , равной T_{kp}^0 и T_{kp} , K и n — постоянные.

Отсюда

$$\Delta T \equiv T_p - T_{kp} = T_{kp}^0 - T_{kp} = \sqrt[n]{1/K\tau} = a\tau^{-1/n}, \quad (2)$$

где $a = K^{-1/n}$.

К статье Э. Г. Ильинской и др., к стр. 582

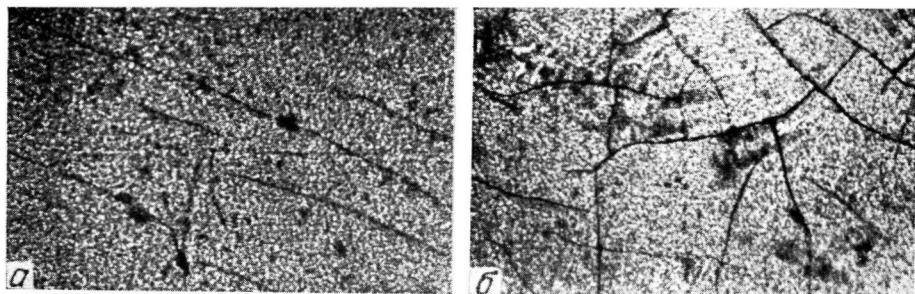


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок из ПЭ после 21 (а) и 33 час. облучения (б)

К статье А. А. Тагер и др., к стр. 592

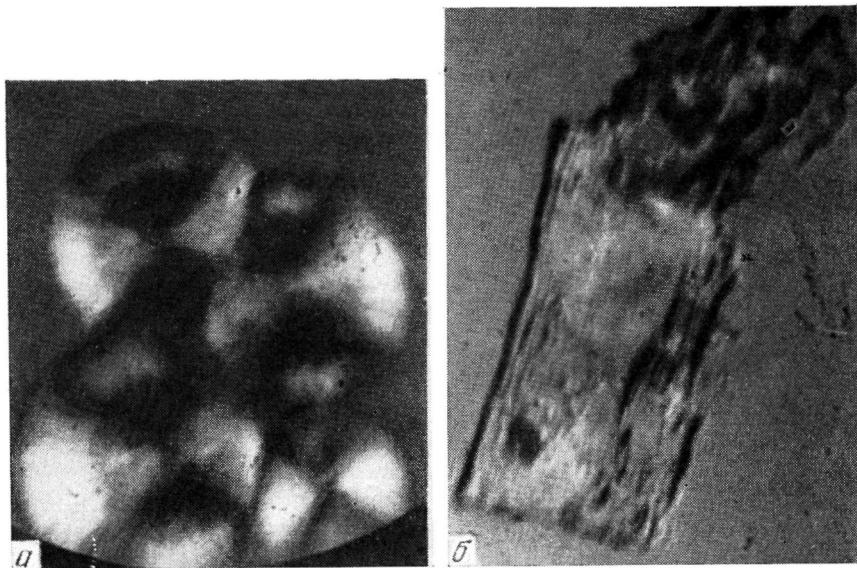


Рис. 3. Микрофотографии структур, образующихся из раствора ПП в ХБ ($c = 4 \text{ г/дл}$) при скорости охлаждения 120 (а) и 1 град/час (б) ($\times 2600$)

Предположив, что индукционный период кристаллизации обратно пропорционален скорости достижения температуры кристаллизации ($\tau \sim v^{-1}$, где v — скорость охлаждения), получаем:

$$\Delta T = av^m \quad (m = 1/n) \quad (3)$$

Следовательно,

$$T_{kp}^0 = T_{kp} + av^m \quad (4)$$

Для определения T_{kp}^0 были составлены три уравнения для разных v , из которых были определены константы a и m . Концентрационная зависимость рассчитанных по этому уравнению T_{kp}^0 приведена на рис. 1 (кривая 4).

Из рис. 1 видно, что в области малых концентраций все кривые практически сливаются, и по мере повышения концентрации темп охлаждения сказывается в большей степени.

Кривая 4, являясь кривой ликвидуса, отделяет область устойчивых однофазных систем от метастабильных студней. Об устойчивости систем свидетельствует неизменность светорассеяния растворов, измеренная за $1,5^\circ$ до температуры фазового разделения в течение 72 час. Кривые 1—3 представляют собой кривые подликвидуса, но не являются спинодальми, как их ошибочно называют в работе [12]. Эти кривые неправильно отождествлять со спинодальми по той простой причине, что спинодаль может наблюдаться только в том случае, когда имеется бинодаль [13]. Поскольку кривые ликвидуса принципиально отличаются от бинодалей, то при кристаллическом расслаивании не может быть спинодалей и, очевидно, не может быть спинодального расслаивания.

Кристаллическое расслаивание может происходить только по нуклеофильному механизму, но морфология кристаллических образований зависит от скорости охлаждения, т. е. от положения кривых ликвидуса и подликвидусов. Это отчетливо видно из рис. 3, (см. вклейку к стр. 584), на котором представлены типичные микрофотографии выделяющихся осадков, полученные с помощью поляризационного микроскопа. Из растворов с $c = 2\text{--}7 \text{ г/дл}$ при скорости охлаждения 120 град/час выделяются кристаллические образования сферолитного типа, а при медленной скорости охлаждения (1 град/час) — более совершенные отдельные кристаллические образования эдритного типа. При охлаждении очень разбавленных растворов образуются не студни, а кристаллические осадки, морфология которых не зависит от скорости охлаждения.

Для выяснения процессов, происходящих в области однофазных растворов, изучали концентрационную зависимость светорассеяния разбавленных растворов ПП под углом рассеяния 90° . Рассчитанные величины средневзвешенных молекулярных масс рассеивающих свет частиц и второго вириального коэффициента A_2 приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	24	25	30
$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	6,7	5,0	3,8
$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}/\text{г}^2$	0,6	0,8	1,3

Видно, что по мере понижения температуры и приближения к линии ликвидуса закономерно уменьшаются значения A_2 , т. е. ухудшается качество растворителя. Это приводит к образованию ассоциатов в гомогенных растворах, что проявляется в увеличении \bar{M}_w . Эти ассоциаты являются зародышами новой кристаллической фазы.

По мере повышения температуры ассоциаты распадаются, но в области очень высоких температур наблюдается снова расслоение системы уже по жидкостному механизму, т. е. наблюдается нижняя критическая температура растворения особого типа [14]. Общий вид диаграммы состояния системы ПП — ХБ представлен на рис. 4, а. Очевидно такой вид диаграмм

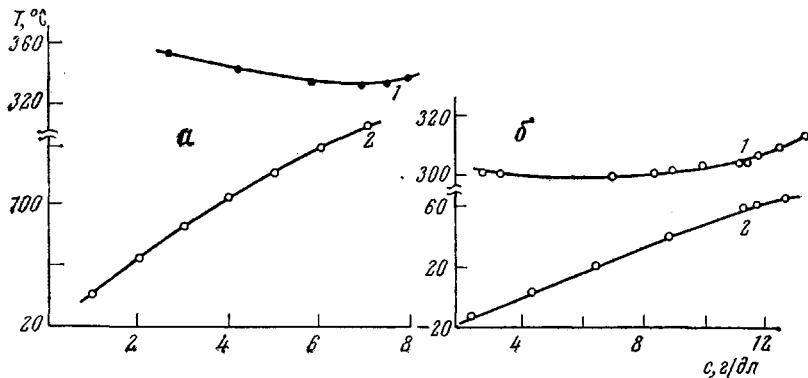


Рис. 4. Полные диаграммы состояния систем:

а — изотактический ПП — ХБ; б — изотактический ПС — толуол при скорости нагревания 1 град/час (1) и скорости охлаждения 0 (2а) и 1 град/час (2б)

состояния является типичным для растворов кристаллизующихся полимеров. Он наблюдался и для растворов изотактического ПС в толуоле (рис. 4, б) и был обнаружен ранее для водных растворов омыленных ПВА [15].

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
21 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Фрэнсис, Равновесие жидкость — жидкость, «Химия», 1969.
2. M. Heskin, J. E. Guillet, J. Macromolec. Sci., A2, 1441, 1968.
3. A. A. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. В. Секачева, Высокомолек. соед., A16, 9, 1974.
4. J. B. Kinsinger, R. E. Hughes, J. Phys. Chem., 63, 2002, 1959.
5. A. Nakajima, H. Fujiwara, J. Polymer Sci., 6, A-2, 723, 735, 1968.
6. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Д. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
7. М. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Руддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
9. А. И. Штейнштейн, Инструкция по методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения, Госхимиздат, 1963.
10. A. Kantrowitz, J. Chem. Phys., 19, 1097, 1951.
11. Н. И. Никонорова, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 219, 1969.
12. P. T. van Emmerik, S. A. Smolders, J. Polymer Sci., C 38, 73, 1972.
13. Дж. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
14. P. J. Freeman, J. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
15. В. М. Андреева, А. А. Анисеева, А. А. Тагер, Л. П. Косарева, Высокомолек. соед., B16, 277, 1974.