

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 9

УДК 541.64:532.77

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*Мясникова Р. М., Самарская В. Д., Оболонкова Е. С.,
Титова Е. Ф.*

В системах, образованных полипропиленом с различными низкомолекулярными веществами, установлен эвтектический тип диаграммы состояния. Детально изучена система полипропилен – дифенил. Показано, что эвтектической точке соответствует температура 57–61° при концентрации компонентов 80 мол.% дифенила и 20% полипропилена; в матрице полипропилена в виде твердого раствора может находиться до 12 мол.% дифенила. Для установления границ фазовых полей диаграммы использованы рентгенографический, термомеханический и электронно-микроскопический методы, с помощью которых изучены также случаи «хорошой» и «плохой» растворимости низкомолекулярных веществ в полимерной матрице.

Для проблемы направленного изменения свойств полимерных веществ путем введения в них низкомолекулярных примесей важное значение имеют исследования диаграмм состояния таких бинарных систем и структурных изменений в полимерных матрицах при введении в них примеси.

Метод определения диаграмм состояния с помощью нагревательного столика-приставки к поляризационному микроскопу, предложенный Коффлерами для органических систем [1], оказался вполне пригодным и для некоторых полимерных веществ с примесями [2].

Задача данной работы – установление количественных характеристик растворимости низкомолекулярных примесей в полимерной матрице, а также изучение физико-механических и структурных изменений в полимере при введении в него примеси.

Выбор ПП в качестве второго после ПЭО [2] высокомолекулярного компонента бинарных систем продиктован простотой химического строения и электростатической нейтральностью его молекул, а также сравнительно низкой температурой плавления (168°). Существенно также, что после плавления ПП становится достаточно жидким, чтобы втянуться капиллярными силами под покровное стекло и образовать контактную зону с низкомолекулярным компонентом.

Диаграмма состояния ПП с каждым из 13 приведенных в таблице веществ оказалась эвтектического типа; таблица содержит все данные, которые можно получить наблюдением за нагреванием и охлаждением одного контактного препарата: температуры плавления чистых компонентов, температуру плавления эвтектики T_e , визуальные оценки растворимости низкомолекулярного компонента в ПП с образованием твердых растворов внедрения молекул примеси в полимерную матрицу. Эта последняя графа таблицы и является предметом детального изучения в данной работе.

Из таблицы видно, что во всех системах T_e близка к точке плавления низкомолекулярного компонента, т. е. имеет место резкое смещение эвтектической точки в сторону больших концентраций примеси, что свидетельствует о существовании обширной двухфазной «полужидкой» области

$L+S_1$ (рис. 1). Эта характерная особенность диаграмм состояния бинарных систем с одним высокомолекулярным компонентом наблюдалась и другими авторами [3, 4]. Данные, приведенные в таблице, позволяют утверждать, что такая «асимметричность» есть у всех диаграмм состояния с ПП вне зависимости от разности температур плавления ПП и низкомолекулярного компонента.

Для детального изучения была выбрана система ПП — дифенил, поскольку вид контактной зоны свидетельствовал о «хорошей» растворимости дифенила в твердом ПП (таблица).

Смеси, концентрацию которых рассчитывали на одну мономерную единицу ПП, приготавливали в тигле на нагревательном столике. Вначале

Системы из ПП ($T_{пл}=168^\circ$) и примесей, в которых обнаружен эвтектический тип диаграммы состояния

Примеси	T° пл	T°_e	Растворимость примеси в твердом полимере
Фенол	42	33	Плохая
Дибензил	50	42–44	Хорошая
Толан	62	51	Плохая
Дифенил	69	57–61	Хорошая
ε-Капролактам	69	64–65	Плохая
Стеариновая кислота	69	61–63	Хорошая
Нафталин	80	69–73	»
α-Нафтоль	95	83	Плохая
Резорцин	110	107	»
β-Нафтоль	122	115	Хорошая
Стильбен	124	118	»
Парааминоазобензол	124	120	Плохая
Себациновая кислота	133	130–131	»

расплавляли и выдерживали до 30 мин выше температуры плавления навеску ПП; затем высыпали в расплав навеску дифенила и перемешивали в течение 15 мин при той же температуре получившийся смешанный расплав. Пробу из тигля помещали на горячее предметное стекло, закрывали горячим покровным стеклом и медленно охлаждали.

Наблюдение в микроскоп за изменениями в таком препарате в процессе нагревания в принципе должно определить как точку линии солидуса (температура, при которой появляются первые признаки плавления), так и точку линии ликвидуса (температура конца плавления всей пробы). Однако из-за большой вязкости полимера происходящие в нем изменения настолько замедлены, что удается зафиксировать лишь температуры конца плавления проб с разбросом $\pm 5^\circ$ даже при самой малой скорости нагревания. Таким образом, линия ликвидуса на рис. 1 построена после усреднения нескольких измерений. Эвтектическая температура ($57–61^\circ$) определена по первым признакам изменения в препарате; для проб с большим содержанием дифенила (50 мол. % и больше) при T_e появляются признаки разжижения; концентрация пробы, у которой наблюдали наименьший разрыв между началом и концом плавления, принята за эвтектическую (80 мол. % дифенила). Координаты эвтектической точки подтверждаются экстраполяцией линий ликвидуса.

Поскольку этот метод не позволяет достаточно уверенно построить линию солидуса, проходящую по области малых концентраций дифенила, то для установления границы существования твердой фазы S_1 (рис. 1), представляющей собой твердый раствор внедрения молекул дифенила в матрицу ПП, мы использовали другие методы, а именно: рентгенографический, термомеханический и электронно-микроскопический. Для оценки надежности полученных результатов провели некоторые исследования

двух других систем (ПП – толан, и ПП – резорцин), характеризующихся по таблице «плохой» растворимостью примеси в матрице ПП.

Рентгенографические исследования образцов, полученных прессованием смесей при 180° и давлении 50 ат с последующим медленным охлаждением в прессе, показали, что однофазность системы сохраняется при введении в матрицу ПП до 12 мол. % дифенила. На рентгенограммах от образцов, содержащих 15 % дифенила и более, видна двухфазность: излишки дифенила над предельной концентрацией твердого раствора начинают проявляться как самостоятельная кристаллическая фаза. Следует оговориться, что максимальное приближение к условиям равновесной кристаллизации

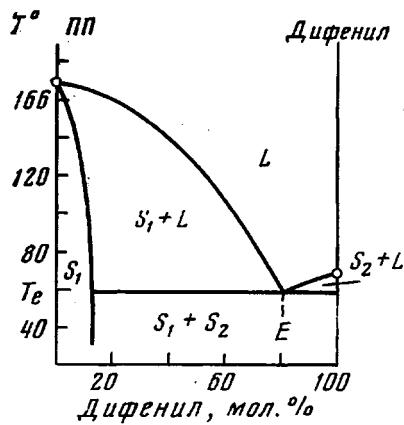


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПП – дифенил. Концентрации компонентов (в мол.%) рассчитываются на одно $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]$ звено цепи

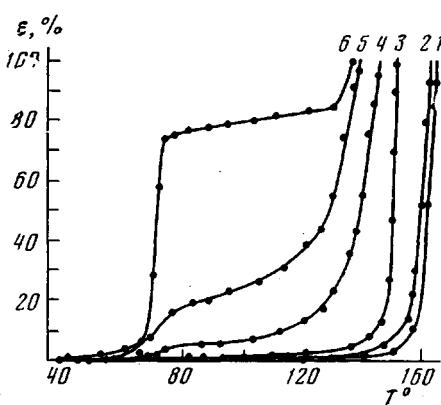


Рис. 2. Термомеханические кривые ПП (1) и образцов системы ПП – дифенил, содержащих 5 (2), 15 (3), 25 (4), 50 (5) и 80 мол. % дифенила (6)

удается получить только при тщательном и медленном проведении всех стадий приготовления образцов, иначе в матрице ПП даже при меньшей концентрации примеси могут остаться нерастворившимися отдельные ее микрокристаллики. В этом случае на рентгенограмме ПП появляются 2–5 едва различимых точечных рефлексов второй фазы.

Можно сказать, что «хорошая» растворимость соответствует содержанию 10–12 (не 40–50!) мол. % примеси в матрице ПП (~ 29 вес. %).

Для рентгенографического анализа системы с «хорошой» и «плохой» растворимостью готовили три образца, содержащие по 5 мол. % дифенила (I), толана (II) и резорцина (III) в матрице ПП. На рентгенограммах от образца I признаков второй фазы не обнаружили, тогда как образцы II и III оказались смесями двух кристаллических фаз, что действительно соответствует «плохой» растворимости, найденной для систем ПП – толан и ПП – резорцин методом контактного препарата (таблица).

Эти же образцы использовались для электронно-микроскопического излучения.

Термомеханический метод, разработанный [5] для изучения зависимости деформации полимерного тела от температуры при действии на образец постоянной силы, мы использовали для анализа изменений физико-механических характеристик матрицы ПП при введении в нее низкомолекулярной примеси (рис. 2). Известно [6], что введение низкомолекулярного вещества (пластификатора) в полимер повышает подвижность структурных элементов в системе, что приводит к снижению температур стеклования и текучести. Однако на рис. 2 не показаны низкотемпературные участки термомеханических кривых, поскольку оказалось, что введен-

ние примеси с довольно высокой точкой плавления (69°), значительно превосходящей температуру стеклования ПП (-15°), не изменяет температуру стеклования смешанных образцов.

Вид кривых на рис. 2 позволяет сделать два основных вывода: 1) образцы с небольшим содержанием примеси (до 15 мол.%) имеют одну температурную область плавления, причем форма их термомеханических кривых идентична кривой чистого ПП (кривые 1–3, рис. 2). Как следует из рис. 1, эти образцы представляют собой однофазные системы – твердые растворы (по рентгеновским данным до 12 мол. % дифенила); 2) образцы смесей ПП – дифенил с содержанием 25–80 мол. % дифенила представляют собой двухфазные системы; при комнатной температуре одной из фаз является предельный твердый раствор дифенила в ПП (S_1), а другой (S_2) – дифенил. Поэтому на кривых нагревания 4–6 рис. 2 можно отметить два температурных интервала плавления. Первый из них ($65–70^\circ$) соответствует плавлению эвтектики и сразу за ней – дифенила; второй ($130–140^\circ$) – плавлению кристалликов твердого раствора, концентрация компонентов в котором определяется линией солидуса. В образце эвтектического состава (80 мол. % дифенила, 20 % ПП) замечено расслаивание фаз при нагревании, что отразилось на форме кривой 6.

Таким образом, зная диаграмму состояния системы, оказалось возможным на основании термомеханического анализа сделать определенные заключения о состоянии полимерной матрицы при разной концентрации в ней низкомолекулярной примеси.

Электронно-микроскопические исследования надмолекулярной структуры чистого ПП и его смесей с дифенилом, толаном и резорцином проводили в электронных микроскопах растровом (РЭМ) и просвечивающим (ПЭМ).

Для просматривания образцов в РЭМ на поверхность сколов, полученных при хрупком разрушении замороженных в жидким азотом образцов, насыпали золото. Препарирование образцов при исследовании в ПЭМ проводили методом двухступенчатых угольно-платиновых реплик. Для получения промежуточного отпечатка использовали раствор коллоидия в ацетоне или ПВС в воде, в зависимости от того, влияет ли промежуточная среда на растворимость низкомолекулярного компонента. Образцы просматривали в РЭМ JSM-2 (Япония) и ПЭМ ЭМЛ-100В (СССР) при увеличении 1000 и 10 000 соответственно.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что структура чистого ПП представляет собой почти изометричные, чешуеобразные ламели размером $\sim 0,2 \text{ мкм}$. Ранее при кристаллизации ПП из разбавленных растворов также наблюдались пластинчатые ламели с четко выраженнымными прямыми углами [7, 8]. Величина большого периода исследуемых образцов ПП, полученная методом малоуглового рентгеновского рассеяния, равна 220 Å. Вид малоугловых рентгенограмм свидетельствует о том, что средний размер ламелей и большой период являются величинами одного порядка. Микрофотографии чистого ПП, полученные с помощью РЭМ, малоинформационны, на них отсутствуют ярко выраженные надмолекулярные образования. Микрофотографии структуры образцов, состоящих из смесей ПП с 5, 7, 12 мол. % дифенила, свидетельствуют об однофазности образцов, т. е. в них не наблюдается отдельных кристалликов дифенила в матрице ПП (рис. 3, а – ПЭМ; рис. 3, б – РЭМ). Надмолекулярная структура вышеуказанных систем является ламелярной, но в отличие от чистого ПП ламели становятся более округлыми, их форма заметно отличается от прямоугольной. С увеличением концентрации дифенила средний размер ламелей уменьшается. Так, в смеси ПП и 5 мол. % дифенила средний размер ламелей 0,1 мкм, величина большого периода 250 Å. Изменение надмолекулярной структуры полимерной матрицы под влиянием примесей наблюдалось и ранее [9].

Таким образом, можно считать, что при концентрации дифенила до

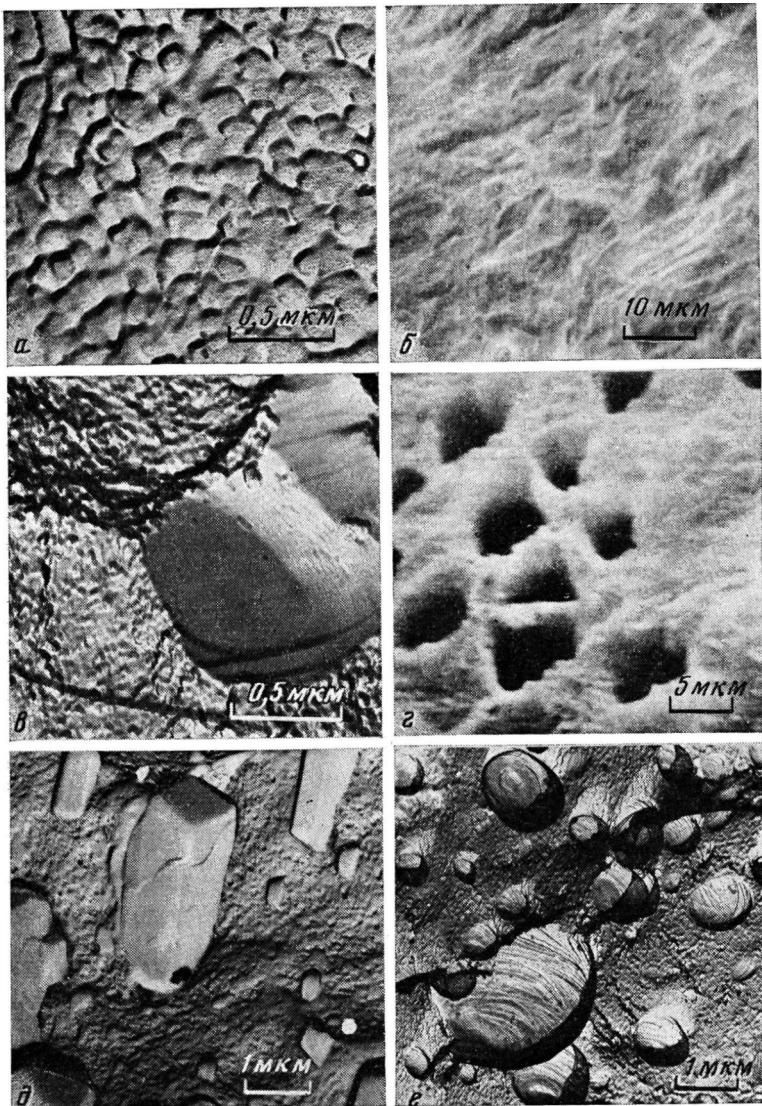


Рис. 3. Микрофотографии структуры смеси ПП с 5 (а, б) и 15 мол. % дифенила (в, г); 5 мол. % толана (д) и резорцина (е)

12% не происходит сегрегации низкомолекулярного компонента в отдельную кристаллическую фазу.

Двухфазность системы начинает выявляться при содержании в матрице ПП 15 мол. % и более дифенила. На электронных микрофотографиях четко видны хорошо ограненные кристаллы дифенила размером 1–5 мкм (рис. 3, в – ПЭМ). В РЭМ вместо кристаллов дифенила наблюдаются полости, повторяющие форму и размеры кристаллов дифенила (рис. 3, г). Наличие этих полостей можно объяснить тем, что в процессе препарирования с изучаемой поверхности скола происходит сублимация дифенила, известного своей высокой летучестью.

Электронно-микроскопически были изучены также структуры образцов, характеризующихся «плохой» растворимостью примесей, содержащих по 5 мол. % толана или резорцина в ПП. Интересно отметить, что процесс кристаллизации толана и резорцина в полимерной матрице различен. Так, если толан в матрице ПП распределен в виде хорошо ограненных кристаллов размером 0,2–10 мкм (рис. 3, д), то резорцин проявляется в виде

образований сферической формы размером от 0,1 до 3 мкм (рис. 3, e); видна внутренняя плоскостная структура этих образований. Аналогичные образования наблюдались, например, при кристаллизации алмаза из газовой фазы [10]. В нашем опыте приготовление образца происходило путем прессования смеси ПП и резорцина при 180° с последующим медленным охлаждением. Известно, что резорцин легко сублимируется даже при комнатной температуре. В расплавленной матрице ПП включения резорцина, по-видимому, представляли собой заполненные парами сферы, внутри которых при понижении температуры происходила кристаллизация из газовой фазы. При исследовании структур смеси ПП с толаном и резорцином в РЭМ были получены микрофотографии, аналогичные микрофотографиям рис. 3, e, что указывает на двухфазность данных систем.

Таким образом, электронная микроскопия четко подтвердила однофазность или двухфазность образцов в системе ПП — низкомолекулярное вещество с той же количественной оценкой «хорошей» (12%) или «плохой» (<5%) растворимости низкомолекулярного компонента в полимерной матрице.

На основании хорошо согласующихся результатов рентгенографического, термомеханического и электронно-микроскопического исследований уточнены границы фазовых полей, т. е. полностью построена диаграмма состояния системы ПП — дифенил.

Из результатов данной работы, а также наших предыдущих исследований [2, 11] можно сделать следующие выводы о возможностях метода определения диаграмм состояния систем полимер — низкомолекулярное вещество с помощью нагревательного столика — приставки к поляризационному микроскопу: 1) по одному контактному препарату можно однозначно определить тип диаграммы состояния и оценить характер вхождения примеси в полимерную матрицу; 2) можно построить «по точкам» линии ликвидуса; для построения линий солидуса и изучения характера изменения свойств системы необходимо привлечение других методов (рентгенография, электронная микроскопия, термомеханика и др.); 3) существуют ограничения, относящиеся к выбору веществ: низкомолекулярное вещество и полимер должны быть кристаллическими с температурой плавления ниже 300°; расплав полимера должен обладать некоторой текучестью; сильная летучесть низкомолекулярного компонента затрудняет работу; можно использовать и низкомолекулярную жидкость (или аморфный полимер), если при контакте со вторым компонентом они образуют новую кристаллическую фазу (например молекулярный комплекс).

Авторы благодарят А. И. Китайгородского и Д. Я. Цванкина за обсуждение результатов, Я. В. Генина за съемку малоугловых рентгенограмм, Е. И. Гиваргизова за предоставленную возможность работать на растровом электронном микроскопе.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Kofler, A. Kofler, *Thermo — mikro-methoden*, Innsbruck, 1954.
2. P. M. Мясникова, Высокомолек. соед., A19, 564, 1977.
3. P. Smith, A. J. Pennings, *Polymer*, 15, 413, 1974.
4. А. Ш. Чердабаев, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A19, 1237, 1977.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 185, 205.
7. M. Koijima, J. Polymer Sci., 5, 597, 1967.
8. P. Cavallo, E. Martuscelli, M. Pracella, *Polymer*, 18, 42, 1977.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 844, 1962.
10. Е. И. Гиваргизов, Сб. Рост кристаллов, т. 8, ч. II, «Наука», 1968, стр. 250.
11. R. M. Myasnikova, E. F. Titova, E. S. Obolonkova, *Polymer*, 21, 403, 1980.

THE STUDY OF PENETRATION OF SOLID SOLUTIONS OF LOW
MOLECULAR SUBSTANCES INTO POLYPROPYLENE MATRIX

*Myasnikova R. M., Samarskaya V. D., Obolonkova Ye. S.,
Titova Ye. F.*

S u m m a r y

An eutectic type of phase diagram has been determined for systems formed by PP with various low molecular substances. The system PP — diphenyl was studied in detail: the temperature 57–61° corresponds to the eutectic point at the concentration of components 80 mol. % of diphenyl and 20% of PP; less than 12 mol. % of diphenyl can be in PP matrix as a solid solution. For the determination of limits of diagram phase fields the X-ray, thermomechanical and electron-microscopical technique were employed with the aid of which the cases of «good» and «bad» solubility of low molecular substances in polymeric matrix were also studied.
