

УДК 541.64:536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ  
В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ  
ПЛАСТИФИКАТОР**

**Головин В. А., Лотманцев Ю. М., Ильин А. Б.,  
Кондакова Н. Н.**

Изучена кинетика и завершенность процесса кристаллизации пластификатора в системе нитрат целлюлозы — 2,4-динитротолуол в широкой температурно-концентрационной области. В процессе фазового разделения системы происходит кристаллизация только части пластификатора, кристаллизация которого термодинамически возможна. Температурная зависимость скорости кристаллизации, как и степени завершенности процесса, — экстремальная функция температуры. Отсутствие учета степени завершенности процесса кристаллизации приводит к ошибкам в определении концентрационных границ фазовой диаграммы.

Исследование кинетики кристаллизации проводили на модельной системе нитрат целлюлозы (НЦ) — 2,4-динитротолуол (ДНТ). Методика получения пластифицированных систем описана в работе [3]. Использовали НЦ с содержанием азота 12,0% и  $M_w = 7,5 \cdot 10^4$ . ДНТ очищали двукратной перекристаллизацией из спирта.

Кинетику кристаллизации исследовали с помощью методов изотермической объемной и линейной дилатометрии, а в концентрированных системах по изменению условного модуля сжатия [5]. Удельные объемы определяли в жидкостных разъемных дилатометрах. Измерение линейных размеров проводили контактным методом с помощью индикатора часового типа с ценой деления 0,01 мм. Условный модуль сжатия  $E$  определяли на консистометре Хеплера при времени нагружения 10 с.

Содержание кристаллической фазы в пластифицированных системах определяли калориметрически с помощью микрокалориметра на термометрах сопротивления [6] с точностью  $\pm 3\%$ .

Проведению исследований по кристаллизации предшествовал отжиг системы в течение 2 ч при 100°, необходимый для полного плавления кристаллов пластификатора и гомогенизации системы.

При исследовании процессов фазового расслоения в пластифицированных полимерах, низкомолекулярный компонент которых способен кристаллизоваться, основное внимание в настоящее время уделяется построению диаграмм фазового состояния [1—4], в то время как вопросы кинетики и завершенности процесса кристаллизации практически не изучены. Помимо практического значения, связанного с возможностью направленного воздействия на структуру и свойства систем с кристаллизующимся пластификатором [1], кинетические исследования представляют интерес в теоретическом плане, а именно с точки зрения выяснения основных факторов, определяющих скорость и, что особенно важно в полимерных системах, завершенность процесса фазового расслоения.

Последнее обстоятельство может быть использовано в качестве критерия при оценке обоснованности различных методических подходов при построении диаграмм фазового состояния полимерных систем.

На рис. 1 представлены типичные зависимости изотерм кристаллизации пластификатора в пластифицированном полимере. Изотермы имеют S-образную форму, что характерно для процессов кристаллизации низко- и высокомолекулярных веществ.

Скорость кристаллизации, мерой которой может служить величина, обратная полупериоду кристаллизации  $t_{0,5}^{-1}$  [5], является экстремальной функцией температуры (рис. 2). Максимум скорости кристаллизации ле-

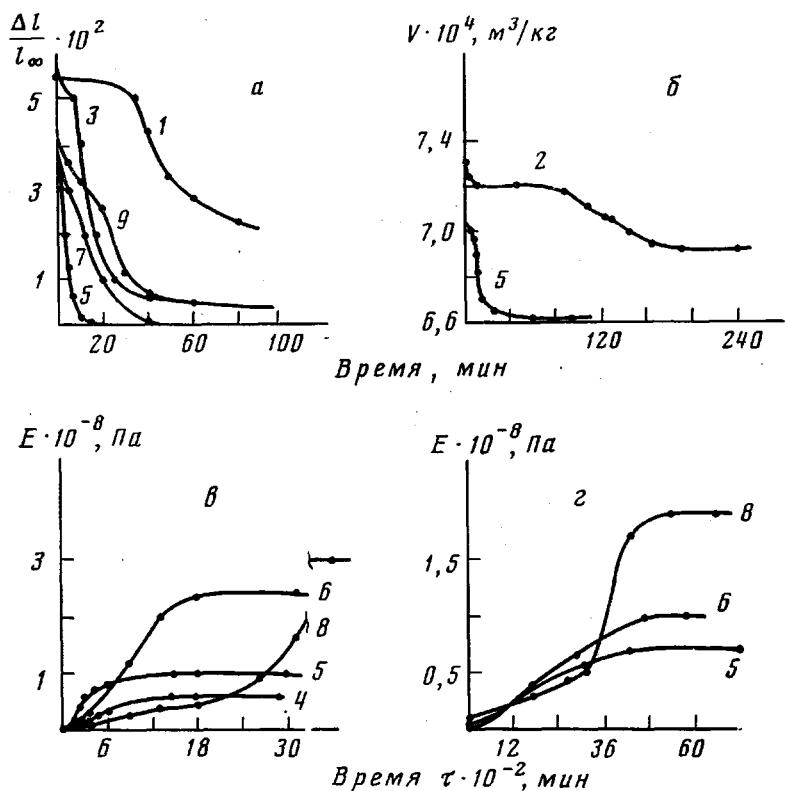


Рис. 1. Типичные изотермы кристаллизации, полученные по изменению линейных размеров  $\Delta l/l_\infty$  (а), удельного объема  $V$  (б) и модуля сжатия  $E$  (в, г) в процессе кристаллизации пластификатора из систем, содержащих 75 (а), 70 (б), 65 (в) и 60 вес.% ДНТ (г) при 57,4 (1), 60 (2), 55 (3), 45 (4), 40 (5), 30 (6), 22 (7), 20 (8) и 4° (9)

жит в области температур 40–50°. Экстремальная зависимость скорости кристаллизации пластификатора качественно согласуется с выводами классической нуклеационной теории [7].

Один из важных вопросов, связанных с процессами фазового разделения в полимерных системах,— проблема полноты их завершенности. В этой связи были проведены калориметрические исследования по определению содержания кристаллической фазы после длительной изотермической кристаллизации. Длительность кристаллизации от 3 до 12 месяцев на порядок превышала время завершения процесса, найденное из кинетических исследований. Это позволило считать полученные значения степени кристалличности в пластифицированных системах псевдоравновесными, т. е. соответствующими практическому полному завершению процесса фазового разделения в данных условиях.

На рис. 3 представлена температурная зависимость содержания кристаллов пластификатора в системах НЦ–ДНТ, а на рис. 4 — аналогичная зависимость степени завершенности процесса кристаллизации  $\alpha = \omega/\omega_\infty$ , где  $\omega$  — массовая доля кристаллов в системе, найденная экспериментально;  $\omega_\infty$  — массовая доля кристаллов, соответствующая полному завершению процесса, рассчитанная по диаграмме состояния [2]. Величины  $\alpha$  и  $\omega$  — экстремальные функции температуры, причем положение максимума совпадает с температурой максимальной скорости кристаллизации. Принципиально то, что степень завершенности кристаллизации даже при проведении процесса в оптимальных условиях оказывается существенно меньше 1. Одна из причин незавершенности кристаллизации — кинетическая заторможенность процесса, обусловленная высокой вязкостью полимерной системы. По мере протекания кристаллизации происходит снижение ко-

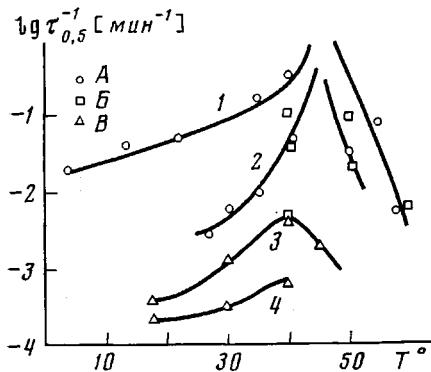


Рис. 2

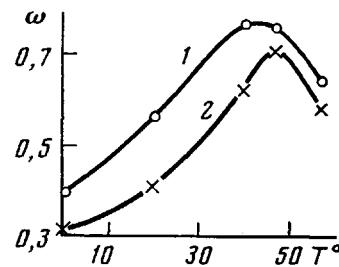


Рис. 3

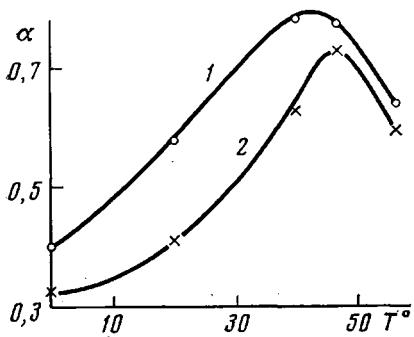


Рис. 4

Рис. 2. Зависимости  $\tau_{0,5}$  от температуры для систем, содержащих 75 (1), 70 (2), 65 (3) и 60 вес.% ДНТ (4), построенные методами линейной (А) и объемной дилатометрии (Б) и по результатам измерения модуля сжатия (В)

Рис. 3. Зависимость содержания  $\omega$  фазы кристаллов пластификатора от температуры для систем, содержащих 75 (1) и 70 вес.% ДНТ (2)

Рис. 4. Зависимость степени завершенности  $\alpha$  процесса от температуры для систем, содержащих 75 (1) и 70 вес.% ДНТ (2)

личества пластификатора в полимерной фазе, что приводит к дополнительному торможению процесса.

Эти причины, по-видимому, не являются единственно определяющими. Так, например, из полученных данных (рис. 5) следует, что при начальном содержании пластификатора в системе  $\varphi_i=0,7$  кристаллизация идет до тех пор, пока остаточное содержание пластификатора, не вошедшего в кристаллическую фазу, не достигнет величины  $\varphi_i=0,6$ . В то же время в исходных системах с  $\varphi_i=0,6$  кристаллизация протекает достаточно быстро. Это позволяет сделать вывод о том, что появление кристаллов пластификатора в объеме системы вызывает торможение процесса. Одна из причин подобного влияния выделяющейся кристаллической фазы может быть связана со своеобразным армирующим эффектом кристаллического наполнителя, приводящим к ограничению подвижности полимерных цепей [8–10].

Явление незавершенного фазового расслоения в определенной степени может быть обусловлено возникновением в системе в результате кристаллизации внутренних напряжений.

Как видно из приведенных на рис. 1 данных, в зоне роста кристаллов наблюдается контракция удельного объема. В то же время при кристаллизации увеличивается модуль упругости системы, что затрудняет релаксацию объема и при сохранении сплошности системы приводит к возникновению внутренних растягивающих напряжений. Наличие растягивающих напряжений, согласно термодинамическому анализу [11], должно вызывать уменьшение движущей силы процесса кристаллизации – химического потенциала пластификатора в результате появления неравновесной составляющей химического потенциала  $\Delta\mu_i$ , в соответствии с уравнением  $\Delta\mu_i = -PV_i$ , где  $P$  – напряжение,  $V_i$  – парциальный мольный объем пластификатора.

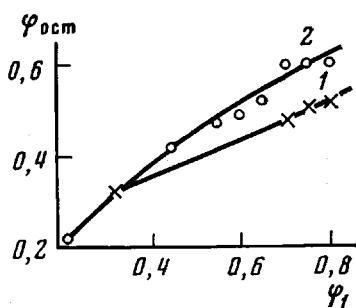


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость остаточной концентрации  $\phi_{\text{осм}}$  пластификатора в фазе пластифицированного полимера после кристаллизации при  $47^{\circ}$  (1) и  $20^{\circ}$  (2) от исходной концентрации пластификатора  $\phi_1$  в пластифицированной системе

Рис. 6. Граница области кристаллизации пластификатора, определенная термодинамическим методом (1) [2] и рассчитанная (2) по содержанию кристаллической фазы после термостатирования при различных температурах по методу, описанному в работе [4]; 3 – концентрационная зависимость температуры стеклования системы

Ниже приведены значения напряжений (в МПа) для высокоэластического и стеклообразного состояний системы, отвечающих различной контракции удельного объема  $\Delta V/V_0$ .

$\Delta V/V_0$	0,01	0,05	0,1
Высокоэластическое состояние	0,3	1,5	3,0
Стеклообразное состояние	30	150	300

Расчет был проведен по уравнению  $P = K \Delta V/V_0$ , где  $K$  – объемный модуль сжатия,  $\Delta V$  – изменение объема,  $V_0$  – начальный объем системы. Величина  $K$  принята для высокоэластичного состояния равной  $3 \cdot 10^{-11}$ , для стеклообразного состояния  $3 \cdot 10^{-9}$  Па [12].

Из приведенных данных видно, что даже при весьма небольших изменениях объема, происходящих в процессе кристаллизации, развивающиеся напряжения могут быть достаточно велики и соизмеримы с величинами осмотического давления в растворах полимеров.

Таким образом, релаксационные свойства полимерной матрицы могут оказывать решающее влияние на степень завершенности и кажущуюся степень равновесности кристаллизующейся полимерной системы.

Указанные особенности кристаллизации пластификаторов в полимерных композициях необходимо учитывать при построении диаграмм фазового состояния систем полимер – пластификатор. Так, например, при использовании калориметрических методов определения количества «свободного» пластификатора [4] по данным о количестве закристаллизованного в условиях эксперимента пластификатора возникает важность появления существенных ошибок, связанных с псевдоравновесностью системы (рис. 6).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974, с. 194; Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1972.
- Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Андреев В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1073.
- Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Шнеерсон Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2351.
- Рабинович И. Б., Мочалов А. Н. В кн.: Тез. II Всес. конф. по термодинамике органических соединений. Горький: Изд-во Горьковск. ун-та, 1976, с. 66.
- Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 79.
- Юрченко В. А., Гриценко Т. М., Федоров Н. Н., Попов И. А. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 191.
- Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1966, с. 237.

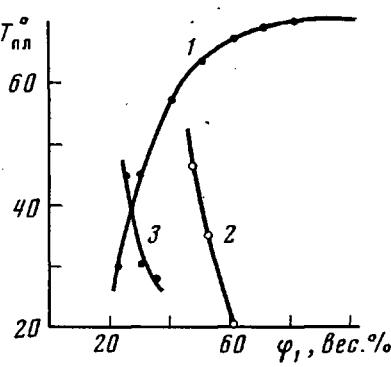


Рис. 6

8. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, с. 131.
9. Рабинович И. Б., Мартыненко Л. Я., Овчинников Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 9, с. 626.
10. Серебрянникова Т. А., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 265.
11. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 10, p. 5222.
12. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 145.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт по защите металлов от коррозии

Поступила в редакцию  
26.V.1982

### STUDY OF KINETICS OF PHASE PLY SEPARATION IN POLYMER — CRYSTALLIZABLE PLASTICIZER SYSTEMS

*Golovin V. A., Lotmentsev Yu. M., Il'in A. B.,  
Kondakova N. N.*

#### Summary

Kinetics and completion of crystallization of plasticizer in the cellulose nitrate — 2,4-dinitrotoluene system have been studied in the wide temperature-concentration region. During phase ply separation the crystallization only of the part of plasticizer being thermodynamically crystallizable proceeds. The temperature dependences of the rate of crystallization and of the degree of completion have the extremal character. The absence of account of degree of completion of the crystallization process results in errors in determination of concentrational limits of the phase diagram.