

УДК 541(24+64):536.7

**ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОСТНОГО  
И АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ И В СМЕСЯХ С ПЕРЕМЕННЫМИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМИ МАССАМИ**

*Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К.*

Проведено геометрическое рассмотрение кривых просветления в полимер-полимерных системах с изменяющимися ММ компонентов. Показано, что возможны аномалии в виде минимума вследствие того, что в таких системах кривая точек просветления определяется полинодалью, в то время как в системах, в которых состав и ММ независимы, эта кривая определяется бинодалью. Измеренные оптическим методом кривые смесей ПЭО - полиарилат, состав которых изменялся из-за изменения ММ компонентов, подобны кривым для систем с верхней критической температурой растворения. Однако аномалий не наблюдалось. Предварительное нагревание смеси состава 5:90 выше бинодали приводит к тому, что кристаллизация при последующем охлаждении до 290 К идет непосредственно из однофазного раствора без предварительного распада на две аморфные фазы.

Одной из важнейших характеристик бинарных систем является кривая сосуществования, отделяющая однофазную область фазовой диаграммы от двухфазной, в которой происходит жидкостное расслаивание на две существующие фазы. В бинарных системах вид фазовой диаграммы в значительной степени определяется ММ компонентов: их изменение может приводить к значительным деформациям бинодали [1]. Влияние ММ и ММР на форму бинодали изучалось на смесях, ММ и состав которых изменялись независимо [1-4]. Однако существует важный класс полимерных систем (блок- и привитые сополимеры), в которых состав изменяется вследствие изменения ММ компонентов. Поэтому первой целью этой работы было рассмотрение возможных форм бинодалей и кривых просветления в таких системах.

Когда один из компонентов способен кристаллизоваться, становится возможным и аморфно-кристаллическое разделение. Образование кристаллической фазы в полимер-полимерных системах изучалось в многочисленных работах (см., например, работы [5-12]), но без определения конкретного вида бинодали или кривой просветления. Между тем на кристаллизацию и плавление в бинарных системах влияют условия образования кристаллической фазы, т. е. вид бинодали, расположение относительно нее температур плавления и кристаллизации, а также температура, до которой система нагревается перед кристаллизацией. Вид спинодали и расположение относительно нее указанных характерных температур также оказывает влияние, так как выделение кристаллической фазы должно зависеть от механизма жидкостного разделения (зародышевый или спинодальный). Наконец, глубина фазового разделения должна определяться соотношением температур смешения и стеклования. Учитывая, что полное исследование влияния указанных факторов было бы весьма обширным, мы поставили себе второй целью экспериментально показать зависимость кристаллизации от того, где находилась система перед кристаллизацией (выше или ниже бинодали).

Для экспериментального изучения аморфного и аморфно-кристаллического разделения были выбраны блок-сополимеры и смеси кристаллизующегося ПЭО и аморфного полиарилата (ПА), так как изучение зависимостей их температур переходов от состава показало, что в некоторой обла-

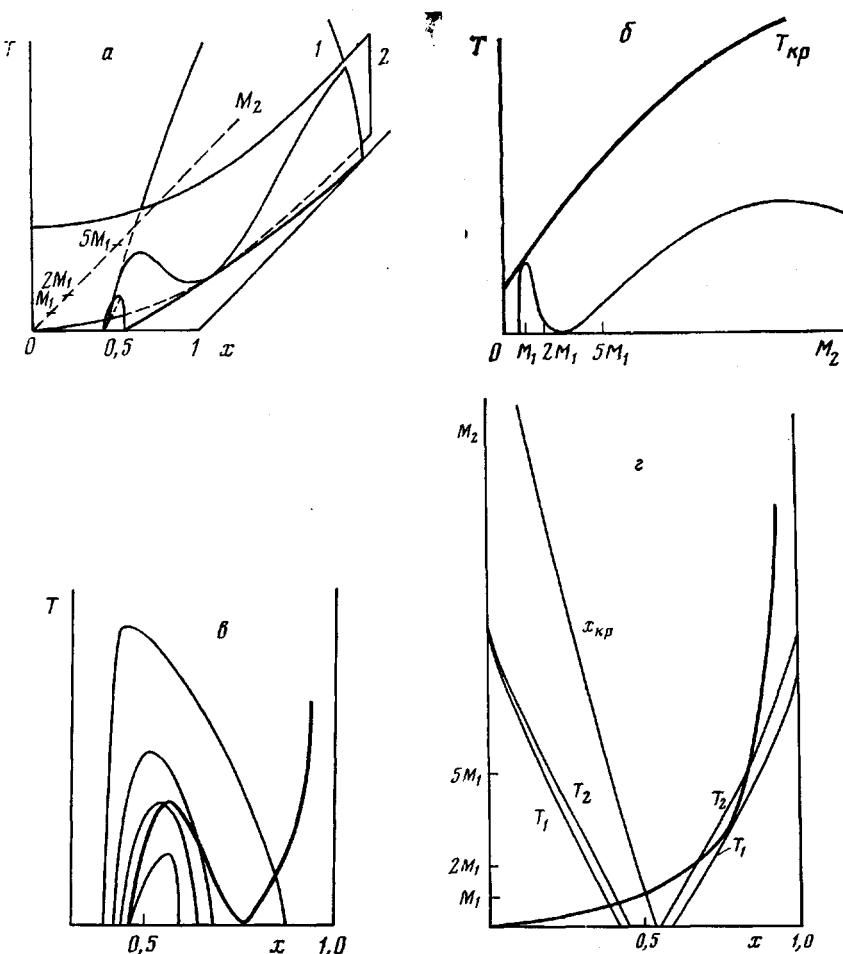


Рис. 1. Схематичное изображение одного из способов пересечения бинодальной поверхности (1) с криволинейным цилиндром (2), в основании которого лежит кри-  
вая  $x(M_2)$  с заданным значением  $M_1$ .  $\alpha$  – трехмерная диаграмма  $T - x - M_2$ ;  $\beta$  – проекция полинодали на плоскость  $T - M_2$  (нанесена также проекция линии кри-  
тических точек  $T_{kp}$ );  $\gamma$  – проекция полинодали на плоскость  $T - x$  (нанесены че-  
тыре  $M_2$  – уровня бинодальной поверхности);  $\delta$  – плоскость  $x - M_2$  с нанесенной за-  
висимостью  $x$  от  $M_2$  линиями двух  $T$ -уровней бинодальной поверхности ( $T_1$  и  $T_2$ )  
и линией критических составов  $x_{kp}$

сти составов компоненты могут совмещаться [11], и можно было надеяться, что критическая температура реально достижима.

Для анализа экспериментальных данных по кривым просветления необходимо рассмотреть возможные формы кривых просветления.

Фазовое состояние бинарных систем, состав которых изменяется за счет изменения ММ компонентов, в случае постоянного давления удобно представлять с помощью трехмерных диаграмм температура – состав – ММ одного из компонентов ( $T - x - M_2$ , где  $x$  и  $M_2$  – весовое содержание и ММ второго компонента (рис. 1)). Каждой паре компонентов с фиксированными значениями  $M_1$  и  $M_2$  в сечении, параллельном плоскости  $T - x$  и проходящем через точку  $M_2$ , соответствует истинная бинодаль, определяю-  
щая состав существующих фаз  $x'(M_1, M_2)$  и  $x''(M_1, M_2)$ . Изменение  $M_1$  при фиксированном  $M_2$  приводит к семейству бинодалей в этом сечении. Выбрав в каждом сечении бинодали, соответствующие одному и тому же значению  $M_1$ , и соединив их между собой, можно получить бинодальную поверхность, соответствующую выбранному значению  $M_1$ . Перебирая все возможные значения  $M_1$ , получим семейство таких поверхностей.

Изменение состава, определяемое изменением ММ по известному зако-  
ну  $x = x(M_1, M_2)$ , при каждом фиксированном  $M_1$  можно геометрически

представить в виде кривой в плоскости  $x-M_2$ . Перебирая различные возможные значения  $M_1$ , можно получить семейство таких кривых. Пересечение криволинейного цилиндра, построенного на кривой  $x=x(M_2)$ , с образующей, параллельной оси  $T$  и соответствующей некоторому фиксированному значению  $M_1$ , с бинодальной поверхностью, определяемой тем же значением  $M_1$ , дает некоторую пространственную кривую, которую мы будем называть полинодалью, так как она определяется большим количеством бинодалей. Форма каждой полинодали, задаваемой своим значением  $M_1$ , определяется формой бинодальной поверхности, которая зависит от химической природы и ММ компонентов, и кривизной кривой  $x(M_1, M_2)$ .

Заметим, что системы, которые здесь рассматриваются, не являются квазицинарными в том смысле, как они определяются в работе [1], где квазицинарной называют систему, состоящую из смеси цепей двух химических сортов, каждый из которых определяется химической структурой повторяющегося звена цепи; цепи каждого сорта имеют распределение по длинам. В такой системе ни средневесовая ММ, ни ММР не меняются при изменении состава, который, таким образом, определяется только количественным соотношением компонентов. Такая система при каждом фиксированном составе является многокомпонентной. В нашей работе рассматриваются системы, которые при каждом фиксированном составе являются двухкомпонентными, т. е. состоят из двух монодисперсных компонентов, однако вся полинодаль соответствует многокомпонентной системе. Поэтому естественно назвать такую систему полицинарной. Строго говоря, фазовый состав такой системы нельзя исследовать по температурным аномалиям какого-либо свойства в зависимости от состава, т. е. определяя проекцию полинодали на плоскость  $T-x$  (кривую точек просветления). Это связано с тем, что кривая просветления не совпадает ни с одной из бинодалей. При каждом фиксированном составе фазовое состояние образца должно определяться только по составам существующих фаз при различных температурах.

Типичный вид бинодальной поверхности при фиксированном  $M_1$  изображен на рис. 1. Известно, что бинодаль скашивается в сторону компонента с меньшей ММ [1]. Поэтому, когда  $M_1$  фиксировано, при  $M_2 < M_1$  бинодальная поверхность оказывается склоненной в сторону второго компонента, а при  $M_2 > M_1$  — в сторону первого; в случае  $M_1=M_2$  бинодаль должна быть симметричной. Вследствие этого линия критических точек, проходя при  $M_1=M_2$  через точку  $x=1/2$ , при  $M_2 < M_1$  смещена в область  $x > 1/2$ , а при  $M_2 > M_1$  прижимается к плоскости  $x=0$ . Соответственно расположена и ее проекция на плоскость  $x-M_2$  — линия критических составов  $x_{kp}(M_1, M_2)$  (рис. 1, 2).

Зависимость типа дробно-линейной функции

$$x = \frac{M_2}{a(n)M_1 + M_2} = \frac{1}{1 + a(n)M_1/M_2}, \quad (1)$$

по-видимому, обобщает все возможные зависимости  $x(M_1, M_2)$  для различных способов спшивания компонентов. Для полиблочных блок-сополимеров (общее число блоков равно  $n$ )  $a(n)=1$ , если конечные блоки разного сорта,  $(n+1)/(n-1)$ , если конечные блоки первого сорта,  $(n-1)/(n+1)$ , если конечные блоки второго сорта. Для привитых сополимеров  $a(n)=(n-1)/n$ , если прививаются блоки второго сорта (здесь  $n$  — число привитых блоков). Мы будем полагать  $a(n)=1$ , поскольку зависимость  $a$  от  $n$  легко учесть.

Кривизна кривой (1) с уменьшением  $M_1$  растет. Поэтому можно ожидать, что при малых  $M_1$  эта кривая дважды пересечет  $T$ -уровень бинодальной поверхности, и если кривизна кривой (1) после этого будет превышать кривизну  $T$ -уровня, то она опять пересечет  $T$ -уровень, приводя к полинодали и к кривым просветления, изображенным на рис. 1 ( $a-e$ ). При изменении  $M_1$  кривые просветления будут деформироваться так, как изображено на рис. 2. Аномальные кривые просветления (с минимумом) могут наблюдаться, таким образом, только в системах, у которых кривизна  $T$ -уровней невелика ( $T$ -уровни — практически прямые линии, с небольшим наклоном). По-видимому, такая ситуация достаточно реалистична при малых  $M_1$ .

Предсказание аномальных кривых просветления носит качественный характер. Так как теория Флори — Скотта является лишь приближенной,

а теория Пригожина — Флори требует знания параметров, большинство из которых не определено с достаточной точностью, точный расчет кривых  $x''(M_1, M_2)$ , исходя из этих теорий, крайне затруднен. Вместе с тем в литературе отсутствуют также в явной форме экспериментальные зависимости  $x''(M_1, M_2)$  для различных пар полимеров. Поэтому наш анализ требует соответствующей экспериментальной проверки.

Рассмотрим теперь возможное влияние соотношений температур смешения, плавления и кристаллизации на механизм выделения кристаллической фазы.

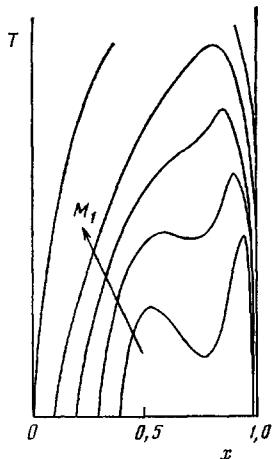


Рис. 2

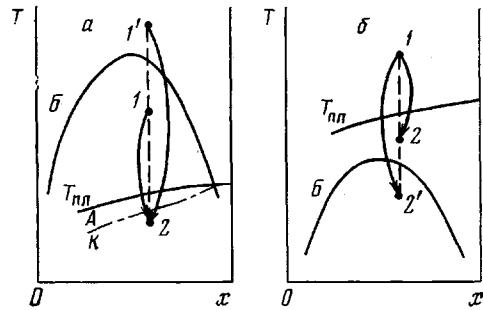


Рис. 3

Рис. 2. Схематичное изображение возможных проекций полинодалей, соответствующих различным значениям  $M_1$ , на плоскость  $T$ - $x$ .

Рис. 3. Схематичное изображение взаимного расположения бинодали  $B$ , зависимости температуры плавления от состава  $T_{\text{пл}}$ , температур предварительного отжига (1) и температур кристаллизации (2).  $a$  —  $T_{\text{пл}}$  выше бинодали, а  $T_{\text{отж}}$  ниже (1) или выше бинодали (1');  $b$  —  $T_{\text{пл}}$  ниже бинодали, а  $T_{\text{отж}}$  выше (2) или ниже бинодали (2')

ской фазы. Для системы, имеющей верхнюю критическую температуру растворения, возможны следующие случаи<sup>1</sup>:

1. Температура плавления ниже бинодали (рис. 3, а).

А. Если температура предварительного отжига  $T_{\text{отж}}$  находится выше бинодали (рис. 3, а, кривая 1'), то система однофазна, и при последующем охлаждении до температуры кристаллизации  $T_{\text{кр}}$  либо сначала происходит распад на две аморфные фазы с составом, определяемым бинодалью, и затем в фазе, богатой кристаллизующимся компонентом, происходит зарождение кристаллической фазы (область  $A$ ), либо кристаллическая фаза образуется сразу из однофазного раствора (область  $K$ ). Конкретный механизм определяется соотношением скоростей аморфного расслоения и кристаллизации, а так как это соотношение зависит от положения точки на фазовой диаграмме, механизм разделения в разных частях фазовой диаграммы может быть различен.

Б. Если температура отжига находится ниже бинодали и близка к  $T_{\text{пл}}$  (рис. 3, а, кривая 1), то система уже разделена на две аморфные фазы, и последующее охлаждение до  $T_{\text{кр}}$  приводит к тому, что в одной из двух аморфных фаз происходит образование кристаллитов. Скорость выделения кристаллической фазы в этом случае определяется только скоростью зародышебразования, так как влияние изменения состава фаз с температурой почти исключено (область  $K$  распространяется на всю область под  $T_{\text{пл}}$ ).

2. Температура плавления выше бинодали (рис. 3, б).

<sup>1</sup> Подобное рассмотрение для системы полимер — растворитель было проведено Папковым С. П. (см., например, работу [13]).

А. Если температура кристаллизации выше бинодали (рис. 3, б, кривая 2), то кристаллиты могут образовываться только непосредственно из однофазного раствора (область  $K$  имеет в качестве верхней границы кри-  
вую  $T_{пл}$ , а нижняя граница лежит под бинодалью).

Б. Если только температура кристаллизации опускается ниже бино-  
дали (рис. 3, б, кривая 2'), то, как и в случае 1, А, в системе на скорость выделения кристаллической фазы начинает влиять и скорость аморфного разделения.

Подчеркнем, что мы здесь не уточняем, по какому механизму проис-  
ходит аморфное разделение (по зародышевому или по спинодальному).

Кривые просветления определяли только для смесей, так как для блок-сополи-  
меров невозможно измерить их простым оптическим методом. Поэтому готовили  
смеси, состав которых изменялся из-за изменения ММ компонентов по тому же за-

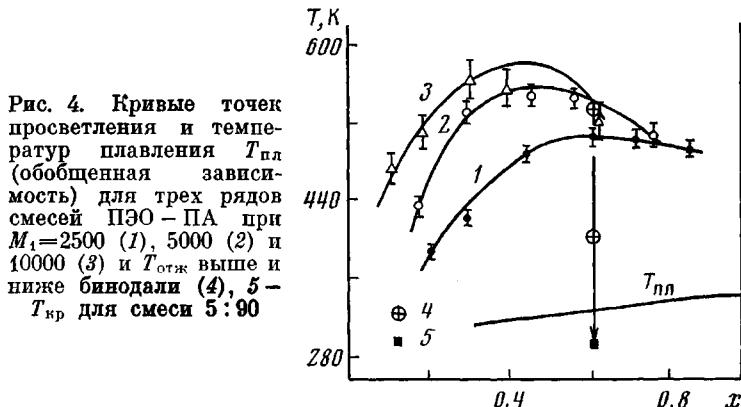


Рис. 4. Кривые точек просветления и температур плавления  $T_{пл}$  (обобщенная зависимость) для трех рядов смесей ПЭО - ПА при  $M_1=2500$  (1), 5000 (2) и 10000 (3) и  $T_{отж}$  выше и ниже бинодали (4), 5 -  $T_{кр}$  для смеси 5:90

кону, что и в блок-сополимерах. Качественное сходство зависимостей температур переходов от состава для блок-сополимеров и смесей [11] позволяет предположить, что их кривые просветления отличаются незначительно. Изучали три ряда смесей и блок-сополимеров ПЭО и ПА с длиной ПА-блока 5, 10 и 20 мономерных звеньев. Метод получения и характеристика образцов описаны в работах [11, 14].

Температуры просветления смесей измеряли следующим образом. Образец массой ~50 мг помещали на предметное стекло с выемкой, которое находилось внутри нагревательного столика со сквозным отверстием. Образец подсвечивался снизу источником света. Скорость нагревания составляла 5 град/мин. За температуру про-  
светления принимали температуру начала просветления первоначально мутного образца<sup>2</sup>.

Кинетику кристаллизации и плавление изучали на калориметре ДСК-2.

Кривые просветления для трех рядов смесей ПЭО - ПА, состав которых изменяется из-за изменения ММ компонентов, полученные оптиче-  
ским методом, подобны кривым для систем, имеющих верхнюю критиче-  
скую температуру растворения (рис. 4). Из рис. 4 видно, что кривые про-  
светления имеют нормальный вид с одним максимумом. Аномальный минимум, возможно, отсутствует либо потому, что используемая в опыте  $M_1=2500$  недостаточно мала для его обнаружения, либо потому, что диапазон составов выше 0,86 остался неисследованным. Точка, соответствующая максимуму на кривой просветления, строго говоря, не является критической. Критическая точка, хотя и лежит на кривой просветления, но сдвинута влево от максимума. Поэтому точку, соответствующую максимуму, следует называть квазикритической. Увеличение длины цепи ПА приводит к росту квазикритической температуры.

Рассмотрим теперь влияние положения бинодали на кристаллизацию в системе ПЭО - ПА. В этом случае различие между бинодалью и кривой просветления не является принципиальным, и мы будем отождествлять эти понятия, что является обоснованным, так как отжиг производился достаточно далеко от кривой просветления. Из рис. 4 видно, что соотношение

<sup>2</sup> Мутность смеси под кривой просветления не связана с влиянием растворителя, так как отжиг в вакууме в течение 6 ч смеси состава 5:90 при 383 K, когда она является вязкотекучей, не приводит к исчезновению мутности.

температуру смешения и плавления в системе ПЭО – ПА соответствует случаю 1.

Различия в кинетике аморфно-кристаллического разделения смеси, предварительно отожженной ниже и выше бинодали, видны на примере смеси состава 5 : 90. Время полукристаллизации этой смеси, определенное по изотерме кристаллизации для  $T_{kp}=290$  К, при отжиге ниже бинодали ( $T_{отж}=400$  К, продолжительность отжига 1 ч) составляет 158 с. Образец, полностью закристаллизованный в течение 10 мин, плавится с теплотой 131 Дж/г ПЭО. Если же предварительный отжиг производится выше бинодали ( $T_{отж}=530$  К, продолжительность отжига также 1 ч) и затем об-

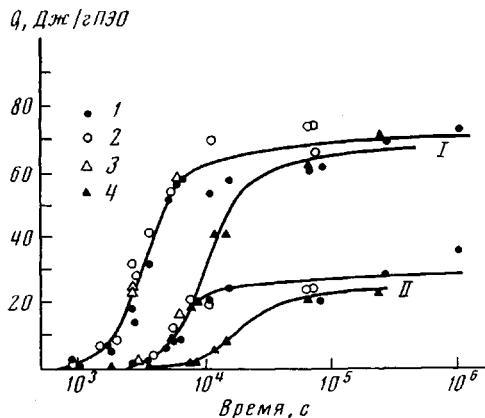


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы кристаллизации блок-сополимера состава 5 : 90 при  $T_{kp}=290$  К. Время предварительного отжига 10 мин.  $T_{отж}=353$  (I), 400 (2), 450 (3) и 500 К (4). I – теплоты высокотемпературных пиков, II – низкотемпературных

Рис. 6. Эндотермы плавления смеси состава 5 : 90 при скорости нагревания 10 град/мин: 1 –  $T_{отж}=400$  К (1 ч),  $T_{kp}=290$  К (10 мин); 2 –  $T_{отж}=530$  К (20 мин),  $T_{kp}=290$  К (2 ч)

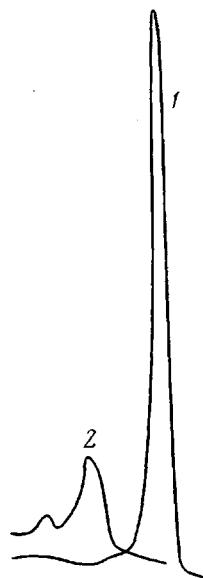


Рис. 6

разец кристаллизуется при той же температуре (290 К) и времени кристаллизации 2 ч, то теплота плавления составляет лишь 38 Дж/г ПЭО. Измерить время полукристаллизации в таком случае трудно, так как для этого необходимо знать время совмещения компонентов выше бинодали, которое сложно определить калориметрическим методом. Тем не менее очевидно, что кристаллизация во втором случае значительно замедлилась.

Для блок-сополимера состава 5 : 90 удалось измерить изотермы кристаллизации в случае отжига выше и ниже бинодали при  $T_{kp}=290$  К (рис. 5). Замедление скорости кристаллизации в изученных системах при отжиге выше бинодали может быть связано как с совмещением компонентов выше бинодали, вследствие чего выделение кристаллической фазы оказывается затрудненным, так и с уменьшением числа гетерогенных зародышей вследствие их распада при высоких температурах. Последнее предположение можно, однако, исключить в связи со следующим обстоятельством. Температура стеклования смеси состава 5 : 90, отожженной над бинодалью и затем закаленной, на 20 К выше, чем у той же смеси, но отожженной ниже бинодали и также затем закаленной. Это свидетельствует о том, что выше бинодали компоненты совместились. Таким образом, совмещение компонентов выше бинодали приводит к замедлению кристаллизации.

Замедление может происходить либо из-за того, что перед кристаллизацией происходит распад за конечное время на две аморфные фазы, либо из-за того, что кристаллизация идет непосредственно из однофазной системы (раствор меньше пересыщен). В смеси состава 5 : 90 выделение кристаллитов при  $T_{\text{кр}}=290$  К происходит по второму механизму (случай 1, A; область K), так как эндотермы плавления образца, закристаллизованного выше и ниже бинодали, принципиально отличаются (рис. 6). Если бы сначала происходил распад на две аморфные фазы, то эндотермы плавления были бы идентичны. Наличие трех пиков плавления в случае кристаллизации выше бинодали (в отличие от одного пика в случае кристаллизации ниже бинодали) свидетельствует, по-видимому, о том, что в этом случае образуется другое распределение кристаллитов по размерам. В пользу того, что кристаллизация идет из однофазного раствора, говорит также то, что образец после кристаллизации в течение примерно трех недель остается прозрачным и лишь по прошествии примерно месяца заметно мутнеет. Заторможенность распада на две аморфные фазы при  $T_{\text{кр}}=290$  К перед кристаллизацией, возможно, связана с влиянием стеклования, которое может смещаться при изменении состава фаз, и одна из фаз может оказаться застеклованной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Koningsveld R., Kleintjens L. A., Schoffeleers H. M. Pure Appl. Chem., 1974, v. 39, № 1–2, p. 1.
2. McMaster. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 760.
3. Allen G., Gee G., Nicolson J. P. Polymer, 1961, v. 2, № 1, p. 8.
4. Nishi T., Kwei T. K. Polymer, 1975, v. 16, № 4, p. 285.
5. Tsouladze G., Skoulios A. J. Chem. Phys., 1963, v. 60, № 3, p. 626.
6. Perret R., Skoulios A. Makromolek. Chem., 1972, v. 162, p. 147.
7. Kilian H.-G. Makromolek. Chem., 1979, Suppl. 3, p. 277.
8. O'Malley J. J. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 60, p. 151.
9. Nishi T., Wang T. T. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 909.
10. Zachmann H. G. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B. 60/61, № 2, s. 249.
11. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.
12. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 923, № 4, с. 866.
13. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981.
14. Годовский Ю. К., Валецкий П. М., Брауде Л. М., Левин Е. И., Шибанов Ю. Д., Виноградова С. В., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1149.

Научно-исследовательский  
физико-химический  
инstitut им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27.VIII.1981

#### FEATURES OF LIQUID AND AMORPHOUS-CRYSTALLINE SEPARATION IN BLOCK COPOLYMERS AND MIXTURES WITH VARIABLE MOLECULAR MASSES

*Shibanov Yu. D., Godovskii Yu. K.*

#### Summary

The possible types of brightening curves in polymer-polymer systems with variable M of components are discussed from the geometrical viewpoint. The possibility of anomalies in the form of minima is shown, because in such systems the curve of brightening points is determined by the polynodal, while in the systems with independent composition and M this curve is determined by the binodal. The measured by optical method curves of PEO – polyarylate systems with the composition being changed as a result of the change of M of components are alike the curves of systems with upper critical temperature of dissolution. There are however no anomalies on these curves. The preliminary heating of the mixture of 5 : 90 composition above the binodal results in the proceeding of crystallization at following cooling down to 290 K immediately from the one-phase solution without the preliminary separation into two amorphous phases.