

УДК 541.64:536.6

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИУРЕТАН НА ОСНОВЕ ОЛИГОКАПРОЛАКТОНГЛИКОЛЯ — ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Липатов Ю. С., Шилов В. В., Близнюк В. Н.

Кристаллизацию олигокапролактоновых блоков полиуретана из аморфной матрицы ПУ — ПВХ исследовали методами широкоуглового и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Было установлено, что кристаллизация происходит крайне медленно с полупериодом кристаллизации $t_{1/2} = 300$ мин и описывается уравнением Аврами с показателем $n=3$. Заторможенность подвижности макромолекул связывается с соизмеримостью температур стеклования и кристаллизации смесей. Данные малоугловой рентгенографии свидетельствуют о включении аморфного компонента ПВХ в межламелярные внутрикристаллические области композиций.

К настоящему времени известно достаточно большое количество пар взаиморастворимых полимеров [1, 2]. Однако в большинстве случаев жидкые (аморфные) компоненты совместимы только в определенном интервале температур или составов [1]. При нагревании или охлаждении они претерпевают фазовый переход типа жидкость — жидкость с расслоением на две макроскопические фазы. Если один или оба компонента способны кристаллизоваться, то при понижении температуры наблюдается переход жидкость — кристалл [1, 2]. Оба указанных перехода интересны в том отношении, что открывают широкие возможности «конструирования» той или иной микрофазовой структуры полимерной системы, а следовательно, и направленного формирования комплекса ее физико-химических характеристик. Следует отметить, что подобные методы регулирования строения и свойств полимерных многокомпонентных систем, несмотря на их очевидную простоту и перспективность, еще не получили широкого распространения. Очевидно, причиной этого является то обстоятельство, что в отличие от термодинамики подобных систем, кинетические и динамические аспекты формирования их гетерогенной структуры изучены исключительно мало. В полной мере это относится и к такому важному в промышленном отношении полимеру как ПВХ. Как известно, свойства ПВХ таковы, что в чистом виде его практически невозможно использовать. Ввиду этого особую актуальность приобретает нахождение методов его совмещения с другими полимерами или низкомолекулярными веществами, которые позволили бы без существенного изменения рецептур достичь широкой вариации свойств.

Вполне приемлемыми в этом отношении являются соединения на основе поли- ϵ -капролактона (ПКЛ), совместимость которого с ПВХ, особенности кристаллизации из аморфной смеси [3, 4] и структура смесей [5] были изучены в ряде опубликованных в последнее время работ. Было также установлено, что полимеры на основе олигомерного ПКЛ и дизоцианата проявляют хорошую совместимость с ПВХ [6]. Причем фазовый переход жидкость — кристалл для данной системы происходит при более низких температурах, чем в системе ПВХ — ПКЛ. Это замедляет процессы взаимодиффузии компонентов и открывает большие возможности оперативного вмешательства в процессе формирования гетерогенности системы ПВХ — ПУ(ПКЛ). Поэтому цель настоящей работы — изучение совместимости указанной смеси как фактора, влияющего на ее структурное состояние, и исследование кинетики роста надмолекулярных структур кристаллического ПУ из аморфной смесевой матрицы в условиях заторженной подвижности компонентов.

Объектом исследования служили промышленный ПВХ марки С-70 с $M=14 \cdot 10^4$ [7] и ПУ на основе олигокапролактонгликоля (ММ олигомера $2 \cdot 10^3$) и дифенилметандиизоцианата, синтезированый полимеризацией в блоке [6]¹. Измеренное значение вязкости при 253 K в ТГФ позволило оценить молекулярную массу ПУ, равную $4,8 \cdot 10^4$ [8].

Исходные полимеры очищали переосаждением, затем сушили в вакууме. Пленки готовили поливом из совместного раствора в ТГФ на фторопластовую подложку с последующим удалением растворителя сначала при 80° на воздухе, а затем в вакууме (~ 1 мм рт. ст.) при 60° в течение 2 сут. Для изучения кинетики кристаллизации смесь, содержащую 25% вес. ПВХ, подвергали закалке в следующих условиях. Исходную пленку толщиной 0,7 мм выдерживали на воздухе при 100° в течение 0,5 ч и затем закаляли погружением в ледяную воду.

Фазовая диаграмма кристалл — жидкость данной системы была установлена по методу точек помутнения [1]. При этом использовали микроскоп МБС-9 в режиме на просвет. Проходящий свет регистрировался с помощью фотоэлектронного умножителя; применяли цифровую индикацию. Скорость нагревания образцов не превышала 2 град/мин.

Структуру исходных компонентов и их смесей исследовали методом широкоугловой рентгенографии на дифрактометре ДРОН-2,0 в интервале углов $2\theta=5-40^\circ$ с шагом сканирования $0,2^\circ$. Использовали излучение медного анода, отфильтрованное никелем. Малоугловые рентгенографические исследования проводили на дифрактометре КРМ-1 в интервале углов $0,1-2^\circ$ с шагом сканирования $0,03^\circ$. Дифрактограммы пересчитывали к одинаковой толщине образца с учетом поглощения [9]. Структурные изменения, происходящие в полимерных смесях в результате термообработки, изучали методом широкоугловой рентгенографии при 20° .

Кривая сосуществования жидкость — кристалл для системы ПУ — ПВХ представлена на рис. 1. Здесь же изображена фазовая диаграмма системы ПКЛ — ПВХ [3]. Как видно, наблюдается снижение температуры плавления кристаллов ПКЛ по мере добавления аморфного компонента (ПВХ) по закону, близкому к параболическому. Такая зависимость характерна для совместимых в расплаве полимерных смесей и позволяет определить параметр взаимодействия χ_{12} по методике, разработанной Ниши и Вангом [10].

На рис. 2, а приведены широкоугловые рентгенограммы исследовавшихся смесей. Видно, что два кристаллических максимума на кривых для ПУ, обусловленных кристаллизацией олигокапролактонгликоля, наблюдаются также и в смесях, содержащих <50% ПВХ. Смесь ПУ : ПВХ = 50 : 50 практически аморфна. На основании широкоугловой дифрактограммы ПВХ можно отнести к сильнодефектным кристаллическим полимерам. В рассматриваемых смесях любой концентрации ПВХ уже аморфен. Кристалличность, присущая олигокапролактонгликолю, не подавляется в ПУ, по-видимому, вследствие малости дифенилметандиизоцианатных связей, составляющих не более 15% общего молекулярного веса полимера.

Малоугловые рентгенограммы представлены на рис. 2, б. Малоугловые максимумы (или по крайней мере перегибы на кривых рассеяния) характерны практически для всех исследовавшихся смесей, а также для чистого ПУ. Дифрактограмма совершенно диффузного типа характерна лишь для чистого ПВХ. По мере добавления ПВХ в ПУ малоугловой максимум смещается в область меньших углов рассеяния. Так, в ПУ он наблюдается при $2\theta=22'$, а в смеси ПУ : ПВХ = 75 : 25 при $2\theta=9'$, что соответствует большим периодам $L=241$ и 570 \AA соответственно.

Большой период, наблюдаемый рентгенографически в гибкоцепных кристаллизующихся полимерах, обычно связывается с наличием одномерной периодичности в расположении кристаллических ламелей [5]. Очевидно, возрастание такой периодичности при добавлении совместимого некристаллизующегося компонента происходит только за счет возрастания толщины аморфных промежутков между ламелями, т. е. ПВХ абсорбируется в указанных межламелярных слоях. Поскольку смеси, содержащие 50 и 75% ПВХ являются практически аморфными, рассмотр-

¹ Полиуретан на основе поли- ϵ -капролактонгликоля был синтезирован В. А. Шрудовичем.

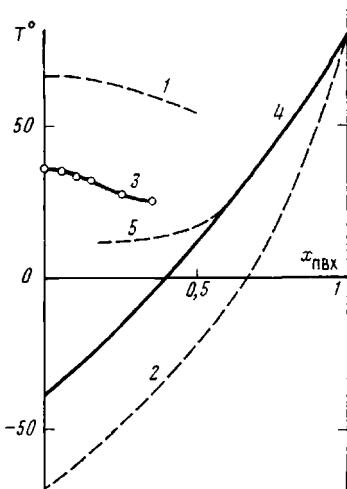


Рис. 1

Рис. 1. Фазовые диаграммы $T_{\text{пл}}$ систем ПКЛ – ПВХ [3] (1), ПУ(ПКЛ) – ПВХ (3) и T_c систем ПКЛ – ПВХ [3] (2) и ПУ(ПКЛ) – ПВХ (расчет по методике [12]) (4); 5 – T_c , рассчитанные с учетом предела растворимости компонентов

Рис. 2. Широкоугловые (а) и малоугловые (б) рентгенограммы ПВХ (1), ПУ (4), а также систем ПУ : ПВХ = 50 : 50 (2), 75 : 25 (3) и 25 : 75 (5)

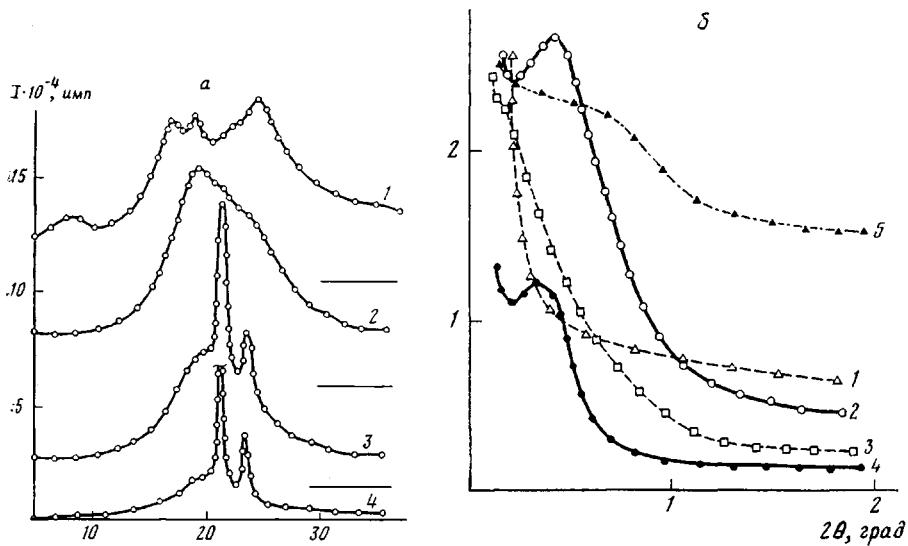


Рис. 2

ренная выше простая трактовка характера и изменения периодичности, отражающихся в данных малоуглового рассеяния, является неприемлемой. Об иной природе соответствующих малоугловых максимумов свидетельствует также тот факт, что увеличение содержания ПВХ в смеси приводит к их смещению не в сторону меньших, а в сторону больших углов рассеяния.

Кинетику кристаллизации ПУ из смеси ПУ : ПВХ = 75 : 25 исследовали методом широкоугловой рентгенографии (рис. 3). На рисунке показан участок дифрактограммы вблизи кристаллических максимумов ПУ. Сразу после закалки расплава смесевого образца его помещали в дифрактометр и кристаллизацию исследовали *in situ*. Вид кривой рассеяния закаленным образцом свидетельствует об аморфизации его закалкой, поскольку никаких кристаллических максимумов не наблюдается. По мере отжига (при комнатной температуре) кристаллические рефлексы ПУ появляются не сразу, а через ~4 ч. Затем они быстро возрастают по интенсивности при неизменном местоположении и остаются практически постоянными спустя ~10 ч после закалки.

О кинетике валовой кристаллизации лучше судить по изменению во времени индекса кристалличности образца. Такая зависимость представ-

лена на рис. 4, а. Индекс кристалличности z определялся как отношение площади под кристаллическими пиками за вычетом аморфного рассеяния к общей площади под широкоугловой рентгенограммой. Из рис. 4, а можно видеть медленное увеличение z в течение первых 4 ч отжига, резкое возрастание кристалличности в течение последующих 6–7 ч и практически полное замедление фазового разделения через 10 ч после закалки.

Известно, что процесс фазового разделения в аморфной полимерной смеси может лимитироваться уменьшением подвижности макромолекул из-за близости температур отжига и стеклования на температурной шкале [11]. При этом отмечается, что добавление совместимого аморфного компонента к кристаллизующемуся уменьшает скорость кристаллизации при условии, что T_c смеси при этом повышается [1]. По-видимому, такая ситуация наблюдается и в данном случае. Действительно, T_c для смеси, содержащей 25% ПВХ, составляет $\sim 14^\circ$ согласно расчету по методике [12] с учетом предела растворимости компонентов и литературных данных для температур стеклования исходных компонентов ($T_c = -39^\circ$ для ПУ [13], $T_c = 80^\circ$ для ПВХ [1]), а температура помутнения $T_g = 28^\circ$. По мере увеличения содержания ПВХ значение T_c смеси возрастает. Это приводит к тому, что выделение кристаллической фазы ПУ становится вообще невозможным уже при 50% ПВХ в смеси.

Для оценки характера термодинамического взаимодействия компонентов определяли параметр взаимодействия χ_{12} в соответствии с методикой [10]. При этом была построена зависимость $1/\varphi_1 [1/T_{пл} - 1/T_{пл}^0]$ от $\varphi_1/T_{пл}$ (φ_1 — объемная доля ПВХ, $T_{пл}$ и $T_{пл}^0$ — температуры плавления смесей и чистого ПУ соответственно). Из наклона такой, обычно прямолинейной, зависимости определяется величина удельной энергии компонентов B , а затем χ_{12} . В результате проведенных расчетов были получены значения $B = 0,5$ Дж/см³ ПВХ и $\chi_{12} = 0,00 \pm 0,05$. При этом использовали значения энтальпии плавления ПКЛ на 1 моль звена $\Delta H_{пл}^0 = 2,3$ кДж/моль [8], мольных объемов элементарных звеньев: ПКЛ — 86,7 и ПВХ — 46,3 см³/моль, рассчитанные на основании значений плотностей $\rho_{ПКЛ} = 1,20$ и $\rho_{ПВХ} = 1,35$ г/см³ [5], и не учитывалось влияние дифенилметандиизопианатных звеньев в ПУ из-за малого вклада в объем этого компонента. По величине χ_{12} и B можно судить о совместимости компонентов смеси. Нулевое значение параметра взаимодействия в случае больших молекулярных масс свидетельствует о том, что система должна разделяться на две жидкые фазы.

Систему ПУ(ПКЛ) — ПВХ интересно рассмотреть в сравнении с системой ПКЛ — ПВХ, которая достаточно полно изучена. Сравнительные результаты, характеризующие совместимость компонентов, структуру смесей и кинетику фазового разделения при кристаллизации ПКЛ, приведены в таблице. Как видно из таблицы, параметр взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{12} , характеризующий совместимость, возрастает до 0 при переходе от ПКЛ к ПУ(ПКЛ). Без сомнения, это связано с наличием в ПУ «инородных звеньев», т. е. фрагментов дифенилметандиизопианата.

Близость температур стеклования и плавления смеси ПУ — ПВХ создает, как уже отмечалось, удобные условия для изучения кинетики кристаллизации, поскольку этот процесс происходит достаточно медлен-

Сравнение термодинамических, структурных и кинетических параметров систем ПКЛ — ПВХ и полиуретан на основе олигокапролактонгликоля 2000 (ОКЛ) — ПВХ

Система	χ_{12}	L (0% ПВХ), Å	L (25% ПВХ), Å	$T_{пл} - T_{кр}^*$, К	$t_{1/2}$, мин	n , Аврами
ПКЛ — ПВХ	-0,31 **	161 ***	240 ***	35	20 ****	~ 3 ****
ПУ(ОКЛ) — ПВХ	-0,00	241	580	8	300	~ 3

* Глубина переохлаждения при наблюдении кристаллизации.

** Взято из работы [3].

*** Данные [5] для щелевой коллимации.

**** Данные работы [4].

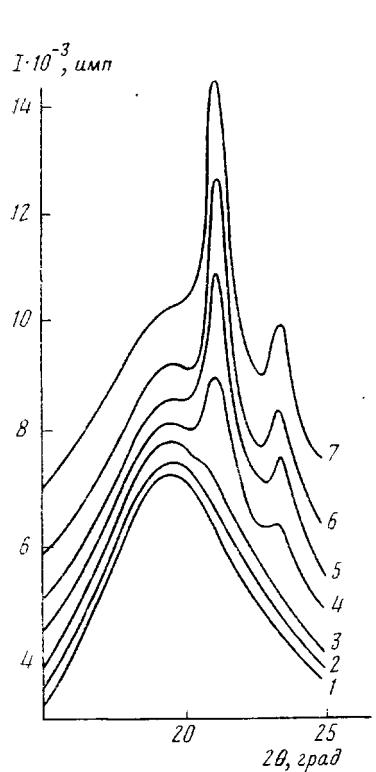


Рис. 3

Рис. 3. Появление кристаллических максимумов олигокапролактонгликоля в процессе отжига при 20° смеси ПУ : ПВХ = 75 : 25. Время, прошедшее после закалки: 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 2,5; 4 - 4,2; 5 - 5,5; 6 - 8; 7 - 15 ч

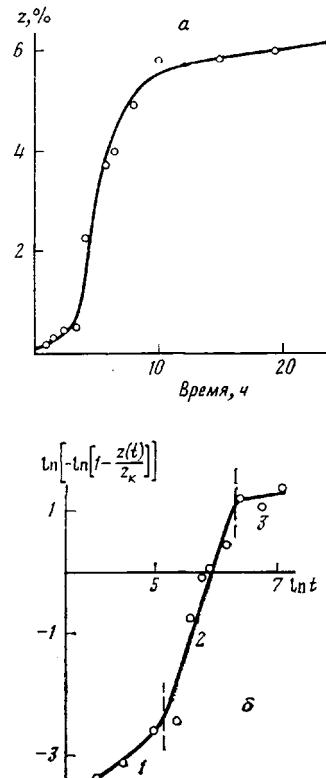


Рис. 4

Рис. 4. Кинетика кристаллизации смеси ПУ : ПВХ = 75 : 25 при 20° (а) и в координатах уравнения Аврами (б). 1-3 - этапы кристаллизации.

Пояснения в тексте

но. Первые 4 ч после закалки смеси ПУ : ПВХ = 75 : 25 — характерный этап фазового разделения по нуклеационному механизму, так называемый инкубационный период [14]. Вопрос о механизме фазового разделения может быть решен в пользу нуклеационного, как и в других подобных системах с одним кристаллизующимся компонентом [15], уже в силу того факта, что в процессе фазового разделения один из компонентов выделяется из аморфной смеси в чистом виде, как это видно из широкугловых рентгенограмм (рис. 3).

Для формального рассмотрения процесса кристаллизации удобно воспользоваться зависимостью $\ln \left[-\ln \left(1 - \frac{z(t)}{z_k} \right) \right]$ от $\ln t$ (в координатах Аврами [16]), здесь t — время кристаллизации, $z(t)$, z_k — текущая и максимально наблюдаемые на опыте степени кристалличности. Полученные зависимости изображены на рис. 4, б. Наклон прямолинейного участка дает величину характерного параметра кристаллизации n . Как видно, на кривой (рис. 4, б) можно выделить три участка: начальный с $n \sim 1$, собственно кристаллизация с $n \approx 3$ и участок совершенствования микрокристаллов после того как через них прошел фронт роста (процесс вторичной кристаллизации) [16]. В результате проведенных расчетов установлено, что $n \approx 3$. Такая же величина параметра Аврами характерна для системы ПКЛ — ПВХ (таблица), что позволяет говорить об идентичности механизмов кристаллизации в обоих случаях, т. е. о гетерогенной нуклеации, сопровождающейся трехмерным ростом [4]. Известно, что в расплаве совместимых полимеров диффузия кристаллизующегося ком-

понента в обедненную зону вблизи зародыша зачастую оказывается параметром, контролирующим кристаллизацию [15]. В рассматриваемом случае диффузионные процессы доминируют на первом этапе кристаллизации (рис. 4, б), когда $n \sim 1$, т. е. во время инкубационного периода. При дальнейшей кристаллизации они не исчезают, но маскируются более сильной временной зависимостью $\exp[-kt^n]$ трехмерной кристаллизации (против $t^{1/2}$ для кристаллизации контролируемой диффузией).

В качестве параметра, характеризующего общую скорость кристаллизации, часто выбирается полупериод кристаллизации $t_{1/2}$, определяемый как время, необходимое для того, чтобы степень кристалличности достигла половины своей максимальной величины. Как видно из таблицы, величина $t_{1/2}$ для системы ПУ(ПКЛ) — ПВХ более чем на порядок превышает полупериод кристаллизации ПКЛ — ПВХ (данные приводятся для смесей одинакового состава ПУ(ПКЛ) : ПВХ = 75 : 25). Этот факт может быть объяснен меньшим интервалом эластичности в системе ПУ — ПВХ (рис. 1).

Присутствие незначительных по объему в сравнении с ПКЛ-блоками дифенилметандиизоцианатных звеньев существенно влияет на надмолекулярную структуру — макрорешетку, образованную ламелями кристаллического ПКЛ. Как следует из данных малоугловой рентгенографии (таблица), большой период L возрастает при переходе от ПКЛ к ПУ на основе ПКЛ. Происходит разрыхление надмолекулярной структуры. Добавление совместимого компонента (ПВХ) приводит и в том и в другом случае к еще большему возрастанию L , как следствие возрастания дефектности ПКЛ-кристаллитов, что можно объяснить, как и в системе ПКЛ — ПВХ [5], включением аморфного ПВХ во внутрикристаллические области.

Интересной в структурном отношении является смесь ПУ : ПВХ = 50 : 50. С точки зрения широкоугловой рентгенографии она аморфна, а из малоугловых рентгенограмм (рис. 2, б) видна значительная ее гетерогенность. Существенная негомогенность ПВХ и его аморфных смесей с ПКЛ объяснялась в работе [5] гель-структурой, присущей ПВХ, и наличием в смесях двух аморфных фаз. Однако происхождение этих фаз никак не объяснялось. С другой стороны, в работе [17] теоретически рассматривалась возможность фазового разделения типа жидкость — жидкость с НКТС для системы ПКЛ — ПВХ. В таком случае можно связывать гетерогенность аморфных смесей ПУ(ПКЛ) — ПВХ с результатами незавершенного, из-за заторможенной сегментальной подвижности ($T_c = 14^\circ$), фазового разделения жидкость — жидкость. Наблюдаемый при этом малоугловой максимум может быть отражением модулированных по составу структур, характерных для спинодального распада. Безусловно, вопрос природы гетерогенности аморфных смесей ПУ — ПВХ нуждается в более детальном изучении и остается пока открытым.

Таким образом, модификация ПВХ полиуретаном на основе олигокапролактонгликоля приводит к полимер-полимерной смеси с практическими нулевым параметром взаимодействия, т. е. к менее совместимой системе, чем чистый полиг- ϵ -капролактон — ПВХ. Как следует из приведенных результатов, характерная для данной системы большая заторможенность кристаллизации ПКЛ-блоков полиуретана способствует значительному возрастанию полупериода кристаллизации и тем самым существенно расширяет возможности регулирования степени завершенности фазового разделения жидкость — кристалл. Учитывая большую величину параметра взаимодействия компонентов, можно ожидать, что в сравнительно узком температурном интервале вблизи комнатных температур в рассмотренной системе реализуется как фазовое разделение типа жидкость — кристалл, так и фазовое разделение жидкость — жидкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.* Polymer – Polymer Miscibility. N. Y.: Acad. Press, 1979, p. 126.
2. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 42.
3. *Ziska J. J., Barlow J. W., Paul D. R.* Polymer, 1981, v. 22, № 7, p. 918.
4. *Ong C. J., Price F. P. J.* Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, v. 63, p. 59.
5. *Khambatta F. B., Warner F., Russell T., Stein R. S.* J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1391.
6. *Bandyopadhyay P. K., Shaw M. T.* J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, p. 4323.
7. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 835.
8. *Crescenzi V., Manzini G., Calzolari G., Borri C.* Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 3, p. 449.
9. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982, с. 296.
10. *Nishi T., Wang T. T.* Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 909.
11. *Nojima S., Nose T.* Polymer J., 1982, v. 14, № 4, p. 269.
12. *Couchman P. R.* Phys. Letters, A, 1979, v. 70, p. 155.
13. *Van Bogart J. W. C., Gibson P. E., Stuart L.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 1, p. 65.
14. *Gerold V., Kostorz G.* J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, № 2, p. 376.
15. *Шилов В. В., Близнюк В. Н., Гомза Ю. П., Липатов Ю. С.* В кн.: Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Ташкент, 1983, ч. 4, с. 7.
16. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 192.
17. *Olabisi O.* Macromolecules, 1975, v. 8, № 3, p. 316.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3.XII.1984

CRYSTALLIZATION IN THE SYSTEM: POLYURETHANE ON THE BASIS OF OLIGOCAPROLACTONE GLYCOL – POLYVINYL CHLORIDE

Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Bliznyuk V. N.

Summary

Crystallization of oligocaprolactone blocks of polyurethane from the PU – PVC amorphous matrix has been studied by wide- and small-angle X-rays scattering methods. Crystallization is shown to proceed very slow ($t_{1/2}=300$ min) and to be described by Avraami equation with the power $n=3$. The retardation of mobility of macromolecules is related with comparability of glass transition and crystallization temperatures of blends. The data of small-angle X-ray analysis point out the inclusion of the amorphous component (PVC) into interlamellar intracrystalline regions of compositions.