

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ИЗОТАКТИЧЕСКОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ В БЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Семенович Г. М., Дубровина Л. В., Липатов Ю. С.

Изучен процесс перехода макромолекул изотактического полипропилена в конформационно-регулярное состояние при охлаждении расплава. Оценены термодинамические параметры этого процесса в объеме полимера и на границе раздела с твердым телом. Установлено, что твердая поверхность, не изменяя механизм спирализации макромолекул ПП, снижает свободную энергию перехода в состояние регулярной спирали. Полученные результаты привлечены для объяснения механизма гетерогенного зародышеобразования.

Физическое модифицирование кристаллизующихся полимеров дисперсными наполнителями тесно связано с проблемой гетерогенного зародышеобразования. Известно, что вблизи поверхности зародышеобразующих добавок полимеры кристаллизуются при меньших степенях переохлаждения, чем в объеме. Добавки вызывают измельчение сферолитов и рост их числа, с чем связано изменение физико-механических и химических свойств матрицы [1–4]. Классическим объектом для изучения механизма гетерогенного зародышеобразования из расплава оказался изотактический ПП [2]. В результате исследований, проведенных на этом полимере и других, установлен ряд эмпирических закономерностей, позволяющих в достаточно грубом приближении сформулировать требования к зародышеобразующим добавкам [2]. В частности, установлено, что свободная поверхностная энергия наиболее активных зародышеобразователей близка к свободной поверхностной энергии полимерных кристаллов. При прочих равных условиях определяющим фактором является соответствие структур подложки и растущего кристалла. Данный фактор формально учтен Бинсбергеном [2] в выражении для свободной поверхностной энергии образования зародыша критического размера через так называемый коэффициент соответствия. Последний равен нулю для инертных добавок и единице для активных зародышеобразователей.

В цитированных работах исследования проводились методами, способными охарактеризовать уже возникшую кристаллическую фазу, в то время как предыстория ее возникновения до настоящего времени практически не изучена. Между тем совершенно очевидно, что появление трехмерного порядка невозможно без перехода макромолекул в конформационно-регулярное состояние. В связи с этим особую роль в понимании механизма гетерогенного зародышеобразования играют представления о конформации макромолекул на межфазной границе. В проведенных ранее исследованиях наполненных расплавов ВМС [5, 6] было установлено, что активный наполнитель существенно изменяет изомерный состав макромолекул. Указанный фактор оказывает определяющее влияние на процесс кристаллизации полимеров. В связи с этим цель настоящей работы — на примере изотактического ПП изучить влияние твердой поверхности на процесс перехода макромолекул в конформационно-регулярное состояние.

Исследования проводили с помощью спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в ИК-области [7] на термостатируемых приставках МНПВО с призмами из кристаллов КРС-5 с углом падения $\theta=55$ и 45° и числом отражений

соответственно 16 и 14. Элементы МНПВО являлись в то же время инородной твердой поверхностью, вблизи которой исследовалась температурная зависимость структурообразования в изотактическом ПП. Температуру определяли по показаниям термопары, встроенной в нагревательный элемент. Для учета температурного градиента, возникающего между поверхностью призма КРС-5 и нагревателем, была проведена дополнительная калибровка показаний термопары по ИК-спектрам перекристаллизованных из раствора кристаллов нафталина и гидрохинона, температуры плавления которых соответственно равны 353 и 441 К. Этalonные вещества помешали непосредственно в приставку МНПВО, температуру плавления фиксировали по изменению ИК-спектров.

Исследовали промышленный изотактический ПП с $\bar{M}_w=45 \cdot 10^4$, $T_{\text{пл}}=449$ К. Образцы готовили горячим прессованием между тефлоновыми прокладками при 493 К с последующей закалкой в жидким азоте. Полученные таким образом пленки помещали в приставку МНПВО, нагревали до 465–470 К, выдерживали при этой температуре 15–20 мин и постепенно охлаждали, термостатируя при фиксированной температуре образец до тех пор, пока не прекращались изменения в спектре МНПВО.

В качестве аналитических в ИК-спектре ПП использовали полосы регулярности при 998 и 840 см^{-1} . Внутренним стандартом в измерениях служила полоса 973 см^{-1} . Появление в спектре ПП полосы 998 см^{-1} означает, что более 11–12 звеньев закручиваются в регулярную спираль [8]; полоса 840 см^{-1} также является полосой регулярности, хотя она чувствительна к межмолекулярным взаимодействиям. Оптическая плотность указанных полос содержит информацию о средней длине регулярной спирали. С ростом последней оптическая плотность полос регулярности увеличивается. Определяемая из значений данного параметра в максимуме полосы средняя длина регулярной спирали заключена между среднечисленной и средневесовой и обычно приближается к последней [9].

Таким образом, наличие полос 998 и 840 см^{-1} в спектре изотактического ПП свидетельствует лишь об определенной степени конформационной упорядоченности вдоль цепи. Близость оптических плотностей этих полос в ИК-спектрах растворов изотактического ПП при низкой температуре, его образцов, застеклованных из расплава, и высококристаллических образцов [10, 11] свидетельствует о том, что в определенных условиях ПП легко переходит в состояние регулярной спирали, причем последнее не обязательно связано с возникновением трехмерного порядка. Поэтому несмотря на то что в данной работе исследуется процесс кристаллизации изотактического ПП из расплава, в дальнейшем будет использоваться более корректный для данного метода термин «спирализация».

На рис. 1 приведена температурная зависимость оптической плотности полос 998 и 840 см^{-1} . Кривые 1 и 2 получены при глубинах проникновения излучения в полимер 1,5 и 2,4 мкм соответственно. Кривая 3 взята из работы [12]. Она характеризует изменение оптической плотности полосы 998 см^{-1} в спектрах пропускания ненаполненного ПП в процессе его охлаждения, т. е. структурообразование в объеме полимера. Из рис. 1 следует, что в расплаве ПП определенная доля макромолекул находится в состоянии регулярной спирали. Судя по данным работы [13], это явление характерно и для более высокотемпературных расплавов ПП. При охлаждении образца конформационная упорядоченность макромолекул в объеме полимера вначале не изменяется, но затем начинает резко расти (рис. 1, а, кривая 3). Процесс спирализации протекает интенсивно в узком температурном интервале, после чего кривая 3 практически выходит на насыщение.

Конформационная упорядоченность макромолекул в слое, непосредственно прилегающем к элементу МНПВО (рис. 1, кривые 1), при 460 К практически совпадает с объемной. Но при охлаждении образца (в отличие от объема) длина регулярной спирали в этом слое, начиная с 460 К, непрерывно растет. При температуре начала процесса спирализации макромолекул в объеме полимера оптическая плотность полос регулярности в спектре МНПВО достигает уже практически предельного значения, полученного на образцах, охлажденных до комнатной температуры. Это означает, что поверхность КРС-5 инициирует переход макромолекул ПП в состояние регулярной спирали, в связи с чем в непосредственной близости от элемента МНПВО регулярность макромолекул ПП в расплаве оказывается выше, чем в объеме.

Увеличение глубины проникновения от 1,5 до 2,4 мкм (рис. 1, кривые 2) приводит к резкому уменьшению оптической плотности полос регулярности, что свидетельствует о гетерогенной структуре граничного слоя полимера, возникающего в расплаве ПП вблизи поверхности КРС-5. Вслед за непосредственно прилегающим к поверхности элемента МНПВО

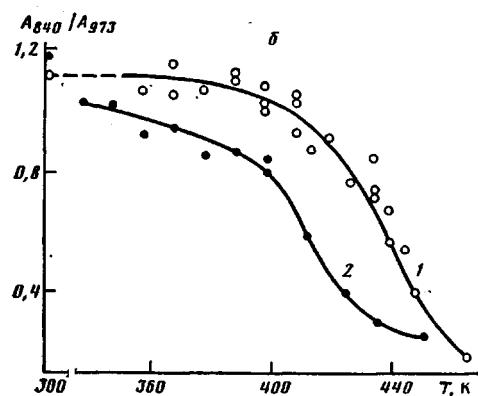
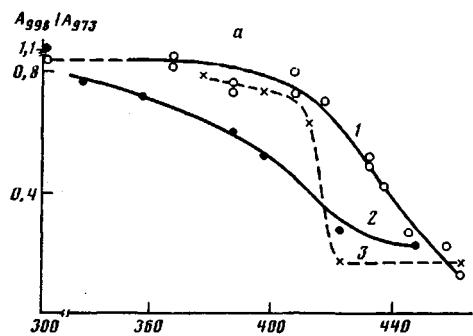


Рис. 1

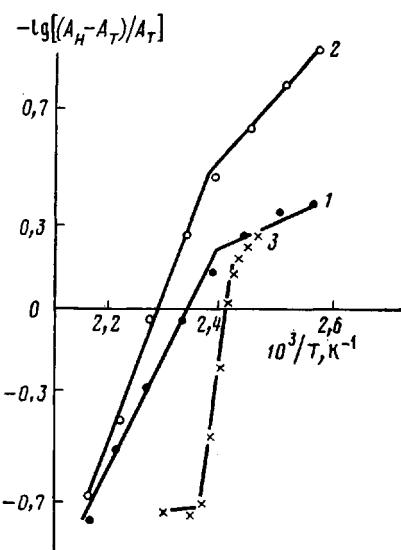


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость оптической плотности полос регулярности 998 (а) и 840 см⁻¹ (б) в спектрах МНПВО (1, 2) и пропускания ПП (3). Условия получения спектров МНПВО: 1 – $\theta = 55^\circ$, $N = 16$, $d_p = 1,5$ мкм; 2 – $\theta = 45^\circ$, $N = 14$, $d_p = 2,4$ мкм

Рис. 2. Зависимость $-\lg [(A_n - A_r)/A_r]$ от обратной температуры для полос 998 (1, 3) и 840 см⁻¹ (2) в ИК-спектрах МНПВО при $\theta = 55^\circ$ (1, 2) и пропускания ПП (3)

слоем полимера с повышенной степенью конформационной регулярности макромолекул расположен слой, в котором достаточно длинные конформационно-регулярные фрагменты возникают либо при значительно более низких температурах, чем в объеме полимера, либо процесс спирализации протекает настолько медленно, что в данных условиях эксперимента практически не фиксируется. Последующее охлаждение и длительная выдержка образцов при комнатной температуре приводят к тому, что сформированные вблизи межфазной границы структуры, по-видимому, в результате замедления скорости релаксационных процессов оказываются менее совершенными, нежели в более удаленных слоях, так как в спектрах закристаллизованных образцов, зарегистрированных через 1 сут после охлаждения до комнатной температуры, оптическая плотность полос регулярности оказалась выше в слое с $d_p = 2,4$ мкм (рис. 1).

В работе [10] при сравнении ИК-спектров высококристаллических образцов изотактического ПП, ПС и поли-*n*-хлорстиrola с ИК-спектрами их растворов при низкой температуре был сделан вывод о том, что конформация макромолекул в этих полимерах стабилизируется в основном внутримолекулярными взаимодействиями. Исходя из этого, мы провели термодинамический анализ процесса спирализации в терминах поворотной изомерии [14]. При этом наблюдаемые экспериментально спектры рассматривают как взвешенные суммы спектров упорядоченных и неупорядоченных структур. Для них должно быть справедливо соотношение

$$c_{\text{нерег}}/c_{\text{рег}} = e^{-\Delta G_0/RT}, \quad (1)$$

где $c_{\text{нерег}}$ и $c_{\text{рег}}$ – концентрация мономерных звеньев в нерегулярном и регулярном фрагментах макромолекул соответственно; ΔG_0 – разность

свободных энергий Гиббса в неупорядоченной и регулярной спирали; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Следует отметить, что такой подход применим лишь к термодинамически обратимым процессам, к которым, согласно литературным данным [2], относятся первые стадии процесса кристаллизации. В то же время использование указанного соотношения к описанию процесса спирализации макромолекул при отжиге застеклованных образцов невозможно из-за того, что длина конформационно-регулярных фрагментов увеличивается за счет передвижения уже имеющихся стержнеподобных образований вдоль цепи и упаковки их в когерентные структуры [11]. Применительно к нашим данным выражение (1) принимает вид

$$(A_n - A_t)/A_t = e^{-(\Delta H - T\Delta S)/RT}, \quad (2)$$

где A_n и A_t — оптические плотности полос регулярности соответственно в полностью закристаллизованном образце и при данной температуре; ΔH и ΔS — энタルпия и энтропия перехода макромолекул ПП в состояние регулярной спирали.

Логарифмируя выражение (2), должны получить линейную зависимость $\ln[(A_n - A_t)/A_t]$ от $1/T$. Действительно, представление кривых рис. 1 в координатах $-\lg[(A_n - A_t)/A_t]$, $10^3/T$ приводит к их спрямлению на отдельных участках. Результаты этой обработки, изображенные на рис. 2, указывают на сложность процесса спирализации макромолекул ПП как в объеме, так и вблизи поверхности КРС-5.

В объеме полимера переход макромолекул в состояние регулярной спирали особенно интенсивно протекает в интервале 420–410 К. Энталпия этого процесса, составляющая 402 кДж/моль, очень велика в сравнении с энталпийей спирализации макромолекул ПП в растворе $CS_2 - CHCl_3$ и даже с энталпийей плавления ПП в блоке. Соответствующие значения равны 6,2 [10] и 8,7 [15] или 9,9 кДж/на 1 моль мономерного звена [16]. Необычайно высокая энталпия перехода макромолекул ПП в конформационно-регулярное состояние в интервале 420–410 К может быть объяснена, если предположить, что в данном процессе одновременно участвует большое число мономерных звеньев. Для расчета их количества использовали первое из приведенных выше значений. В результате оказалось, что в интервале температур 420–410 К в расплаве ПП возникают фрагменты регулярной спирали, включающие ~65 мономерных звеньев.

Воспользовавшись этим значением, рассчитали из наших экспериментальных данных величину энтропии перехода одного мономерного звена ПП в состояние регулярной спирали. Она составила 15 Дж/К на 1 моль мономерного звена, что находится в ряду величин, характерных для полимеров винилового ряда [17]. Поскольку период идентичности для спирали З₁ ПП равен 0,42 нм [13], длина фрагментов регулярной спирали, возникающих в расплаве ПП в температурном диапазоне 420–410 К, составляет 9 нм. Эта величина сравнима с размерами критического зародыша вдоль оси макромолекул [2]. Достигнув, по-видимому, критической длины, конформационно-регулярная цепь, складываясь, образует зародыш. После этого процесс вступает в fazu совершенствования и роста кристаллической структуры.

Из наших и литературных данных следует, что в расплаве определенная часть макромолекул ПП находится в состоянии регулярной спирали. С понижением температуры средняя длина регулярной спирали в объеме расплава вначале остается практически на одном и том же уровне, а затем резко увеличивается в узком температурном диапазоне. Температурный интервал, в котором это явление наблюдается, расположен несколько выше температуры максимальной скорости кристаллизации [18, 19]. В отличие от объема вблизи поверхности элемента МНПВО с понижением температуры средняя длина регулярной спирали непрерывно растет, достигая максимальных значений при более высоких температурах, чем в объеме. Близость ординат точек излома на кривых 1 и 3 (рис. 2) позволяет предполагать, что первая стадия процесса спирализации и вблизи межфазной границы завершается при достижении критической длины регу-

лярной спирали, сопоставимой с размерами зародыша кристаллической фазы (9 нм). Тогда в пересчете на мономерное звено энталпия процесса спирализации макромолекул изотактического ПП вблизи поверхности КРС-5, определенная по полосам 998 и 840 см⁻¹, равна соответственно 1,3 и 1,7 кДж/моль, а энтропия 3,0 и 4,0 Дж/(моль·К), т. е. как ΔH , так и ΔS вблизи поверхности КРС-5 уменьшаются в ~5 раз. Отсюда следует, что поверхность КРС-5, снижая свободную энергию перехода макромолекул ПП в состояние регулярной спирали, в то же время не изменяет сам механизм этого процесса.

Критическая длина регулярной спирали у поверхности элемента МНПВО достигается при меньшей степени переохлаждения, чем в объеме полимера: ΔT составляет ~6–10 К.

Таким образом, вблизи поверхности элемента МНПВО в расплаве ПП формируется гетерогенный по структуре граничный слой. Снижая свободную энергию перехода макромолекул в состояние регулярной спирали, поверхность элемента МНПВО инициирует спирализацию макромолекул при более высоких температурах, чем в объеме. В связи с этим в прилегающих к межфазной границе слоях полимера регулярная спираль достигает критической длины при более высоких температурах, чем в объеме, что приводит к повышению температуры кристаллизации ПП у поверхности элемента МНПВО. В более удаленных слоях, по-видимому, вследствие полидисперсности полимера кристаллизация протекает значительно медленнее. Однако длительная выдержка образцов при комнатной температуре приводит к тому, что сформированная вблизи межфазной границы структура, вероятно, вследствие снижения сегментальной подвижности макромолекул оказывается менее совершенной, нежели в более удаленных слоях.

Известно [20], что любой фазовый переход первого рода протекает через промежуточное метастабильное состояние, в пределах которого в исходной фазе образуются зародыши новой фазы. Зародыши возникают в результате так называемых гетерофазных флуктуаций плотности. Последние особенно явно прослеживаются вблизи кривой фазового равновесия. По-видимому, в расплаве ПП роль таких гетерофазных флуктуаций могут играть фрагменты регулярной спирали, достигающие длины, соизмеримой с продольными размерами критических зародышей.

Введенная в расплав ПП зародышеобразующая твердая фаза, снижая свободную энергию перехода макромолекул в конформационно-регулярное состояние, смещает область гетерофазных флуктуаций в сторону более высоких температур, создавая тем самым предпосылки для кристаллизации полимера при более низких степенях переохлаждения, чем в объеме.

ПП легко переходит в состояние регулярной спирали. В закаленных из расплава в жидким азоте и затем отожженных в течение 1 мин при 298 К образцах данного полимера обнаружены фрагменты регулярной спирали длиной 9–10 нм, не упакованные в трехмерную периодическую структуру [11]. Именно по этой причине целый ряд самых разнообразных по своей природе соединений является активными зародышеобразователями в ПП. Однако выводы, сделанные в настоящей работе, по-видимому, имеют более общий характер и могут быть привлечены для объяснения гетерогенного зародышеобразования на более широком круге систем кристаллизующийся полимер — твердое тело. Действительно, проведенные ранее [5, 6] исследования влияния аэросила на процесс кристаллизации двух полярных полиморфных высокомолекулярных соединений подтверждают вывод о том, что смещение фазовых равновесий в системе кристаллизующийся полимер — наполнитель обусловлено в первую очередь нарушением нормального термодинамического распределения поворотных изомеров в наполненном расплаве. Повышенная в расплаве концентрация «кристаллического» конформера, твердая фаза тем самым создает благоприятные условия для возникновения гетерофазных флуктуаций при более высокой температуре. И наоборот, снижение концентрации «кристаллического» конформера в расплаве или вероятности перехода в это состоя-

ние приводит к снижению температуры возникновения конформационно-регулярных последовательностей критической длины и, как следствие, к ингибированию процесса кристаллизации ВМС твердой фазой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 304.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. С. 574.
3. Соголова Т. И. // Успехи химии и физики полимеров. М., 1979. С. 232.
4. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев, 1980. С. 264.
5. Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Дубровина Л. В. // Докл. АН УССР. Б. 1981. № 12. С. 42.
6. Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Дубровина Л. В. // Докл. АН УССР. Б. 1984. № 1. С. 38.
7. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970. С. 336.
8. Киссин Ю. В., Цветкова В. И., Чирков Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1092.
9. Кумпаненко И. В., Чуканов Н. В. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 9. С. 1627.
10. Kobayashi M., Tsumura K., Tadokoro H. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 8. P. 1493.
11. Glotin M., Rahalkar R., Hendra P., Cudby M., Willis H. // Polymer. 1981. V. 22. № 6. P. 731.
12. Соломко В. П., Нижник В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 4. С. 257.
13. Poddubny V. I., Lavrentyev V. K., Shevelev V. A. // Polymer Bull. 1984. V. 11. № 1. P. 41.
14. Внутреннее вращение молекул/Под ред. Орвилл-Томаса В. Дж. М., 1977. С. 512.
15. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 624.
16. Miller K. L. // J. Polymer Sci. 1962. V. 57. № 165. P. 975.
17. Кумпаненко И. В., Казанский К. С. // Успехи химии и физики полимеров. М., 1973. С. 64.
18. Beck H. N. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 5. P. 673.
19. Griffith J. H., Ranby B. G. // J. Polymer Sci. 1959. V. 38. № 133. P. 33.
20. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., 1975. С. 592.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18.VII.1985

STRUCTURIZATION IN ISOTACTIC POLYPROPYLENE IN THE VICINITY OF THE SOLID INTERFACE

Semenovich G. M., Dubrovina L. V., Lipatov Yu. S.

Summary

The transition of isotactic PP macromolecules into the conformation-regular state during cooling of the melt has been studied. The thermodynamic parameters of this process in the polymer volume and on the solid interface have been evaluated. The solid surface decreases the free energy of the transition into the regular helix state without the change of the mechanism of this process. Basing on results obtained the mechanism of heterogeneous nucleation is explained.