

УДК 541.64 : 539.2

Л. И. Комаричева, Ю. Д. Шибанов

КОНЕЧНАЯ МОРФОЛОГИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ НАЛОЖЕНИЯ РАССЛАИВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Методом оптической поляризационной микроскопии изучена конечная морфология закристаллизованных образцов смесей полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля, расслаивающихся в расплаве по типу жидкость – жидкость. Быстрое охлаждение из состояния однофазного расплава приводит к образованию различных морфологий в разных областях фазовой диаграммы. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в системе с двумя накладывающимися фазовыми переходами (расслаиванием и кристаллизацией) фиксируются неравновесные аморфно-кристаллические структуры, возникающие в ходе процесса релаксации из состояния, далекого от равновесия.

Кинетика уединенных фазовых переходов давно интересовала исследователей как одна из наиболее важных задач физической кинетики. В последние годы привлекло внимание накладывающиеся фазовые превращения первого рода. Простейшим и часто встречающимся в природе примером наложения фазовых переходов является расслаивание и кристаллизация в смесях двух веществ. При переводе смеси из однофазной области в область неустойчивости или метастабильности по отношению к обоим типам фазовых превращений в процессе релаксации может происходить взаимодействие (конкуренция) расслаивания и кристаллизации. В ходе релаксации могут возникать неравновесные структуры, которые должны фиксироваться в результате отверждения и сохраняться практически неизменными сколь угодно долго. Исследование образования структур в различных физических, химических и биологических неравновесных системах является предметом широкого изучения [1–3]. Настоящая работа посвящена качественному изучению морфологии конечных структур, зафиксированных на конечной стадии кристаллизации в различных областях фазовой диаграммы.

Поскольку для реализации взаимодействия превращений необходимо, чтобы расслаивание происходило достаточно медленно, часть исследователей сосредоточилась на расслаивании в твердой фазе [4–6]. Однако в сильновязких жидкостях расслаивание происходит медленно и в жидкой фазе. Поэтому первые исследования наложения кристаллизации и расслаивания в жидкой фазе проведены на смесях полимеров, которые являются сильновязкими жидкостями [7–11]. При кинетических исследованиях обнаружено замедление кристаллизации из однофазного состояния (по отношению к двухфазному) в смесях, один из компонентов которой способен стекловаться [7, 8], и ускорение кристаллизации вблизи краевой сосуществования жидкость – жидкость [9]. Изучение морфологии привело к обнаружению новых типов неравновесных структур [10, 11].

Морфологию изучали методом поляризационной оптической микроскопии на нагревательном столике. Погрешность регулировки и измерения температуры составляла 0,1 К. Образец смеси помещали между двумя покровными стеклами, которые склеивали по краям эпоксидной смолой во избежание вытекания, испарения и влагопоглощения образцом. Контакта образца со смолой не происходило. Толщина образца составляла 40–60 мкм. Увеличение толщины образцов до 90 мкм не приводило к заметному изменению образующихся морфологий. Замена покровных стекол на кварцевые не вызывала ни изменения скорости кристаллического роста, ни изменения морфологии. Перед исследованием образец отжигали в печи в течение 20–30 мин

при температурах на 15–20 К выше температуры перехода в жидкое однофазное состояние и затем быстро переносили на предварительно термостатированный при температуре кристаллизации T_k столик.

Объектами исследования служили бинарные смеси полипропиленгликоль (ППГ)+ПЭГ, из которых ППГ является аморфным, а ПЭГ кристаллизуется и имеет молекулярные характеристики $M_n=1240$, $M_w/M_n=1,11$. Компоненты изготовлены фирмой «Schuchardt München» для лабораторных исследований; их обезвоживали откачкой в вакууме при 80° в течение 3 сут и затем хранили в экскаторе над P_2O_5 . Изучали два типа смесей – С1 (молекулярные характеристики ППГ: $M_n=930$ и $M_w/M_n=1,12$), которая выше температуры плавления T_{pl} ПЭГ расслаивается по типу жидкость – жидкость (ж–ж), и для сравнения – С2 (M_n ППГ=330 и $M_w/M_n=1,13$), которая в расплаве однофазна [12]. Поэтому существует возможность на примере этих смесей проследить влияние расслаивания на кристаллизацию.

Глубины переохлаждения при наложении расслаивания и кристаллизации отсчитываются от двух уровней: температуры расслаивания T_p , $\Delta T_p=T_p-T_k$ и температуры плавления $\Delta T_k=T_{pl}-T_k$. В различных областях фазовой диаграммы их соотношение различное. Максимальное значение ΔT_k в областях А и Б фазовой диаграммы (рис. 1) составляло 25 К, а $\Delta T_p=55$ К. Изотермичность кристаллизации и, по-видимому, расслаивания обеспечивалась, так как время установления температуры (~35 с) было меньше времени зарождения кристаллитов и капель. В области В максимальное значение ΔT_k составляло 110 К, а $\Delta T_p=150$ К. При таких условиях изотермичность процессов фазового превращения вряд ли выполнялась, однако она, по-видимому, сохранялась до комнатной температуры.

По рентгеновским данным сокристаллизации ПЭГ и ППГ не происходит.

Фазовая диаграмма смеси С1 приведена на рис. 1 [12]. Наиболее интересными для исследования областями фазовой диаграммы являются область, прилегающая к тройной точке T_3 (обозначено буквой А); область, прилегающая к другой ветви бинодали (обозначена Б) и область средних составов (обозначена В).

Исследованные в настоящей работе области заштрихованы. Разделение фазовой диаграммы на три условные области обусловлено тем, что при экстраполяции кривой равновесия ж–ж и спинодали в область метастабильную по отношению к кристаллизации (обоснование такого метода см., например, в работах [13, 14]) в областях А и Б в случае отсутствия кристаллизации расслаивание должно происходить по механизму зародышебразования, а в области В – по спинодальному механизму. Вообще говоря, при взаимодействии с кристаллизацией эти области должны деформироваться, а кинетические режимы усложняться. Рассмотрим конечные морфологии, образовавшиеся в каждой области по отдельности.

Область А. При закалке из однофазного состояния в эту область на первой стадии разделения должно происходить зародышебразование как капель (по типу ж–ж), так и кристаллов. В общем случае зародыши кристаллов могут появляться в материнской, двух дочерних жидких фазах и вблизи их границ. Точно также зародыши жидкой фазы могут образовываться как в глубине жидкой фазы, так и вблизи поверхности образовавшегося зародыша кристалла. Соотношение скоростей зародышебразования, а затем дальнейшего роста зародышей, которое должно зависеть от температуры и состава (при постоянном давлении), а также от наличия примесей, и будет определять образующуюся морфологию. Заметим, в этой области ж–ж расслаивание вблизи поверхности растущего кристалла может происходить по спинодальному механизму, если концентрация кристаллизующегося компонента у поверхности кристалла станет меньше концентрации, соответствующей спинодали.

В области А как вне бинодали, так и внутри ее кристаллизация происходит в виде сферолитов (рис. 2), характерных для чистого ПЭГ [15]. При кристаллизации вне и на бинодали внутри сферолита не видны включения (рис. 2, а), а при кристаллизации внутри бинодали сферолит содержит в себе вытянутые вдоль его радиуса жидкобобразные включения (рис. 2, б). Включения представляют собой образовавшиеся в результате жидкостного расслаивания капли, обогащенные аморфным компонентом, которые при набеге на них фронта сферолита захватываются и деформируются.

Механизм захвата напоминает тот, который происходит при захвате жидкых эмульсий при росте кристаллов из раствора [16, 17]; в частности, существует критическая скорость захвата капель в механизме захвата, ко-

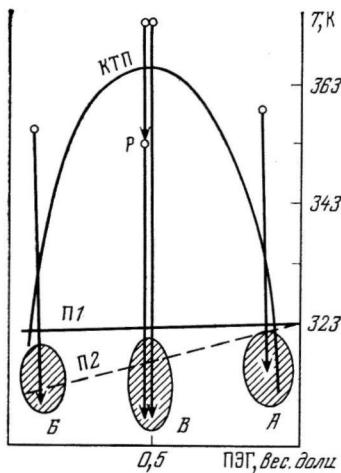


Рис. 1

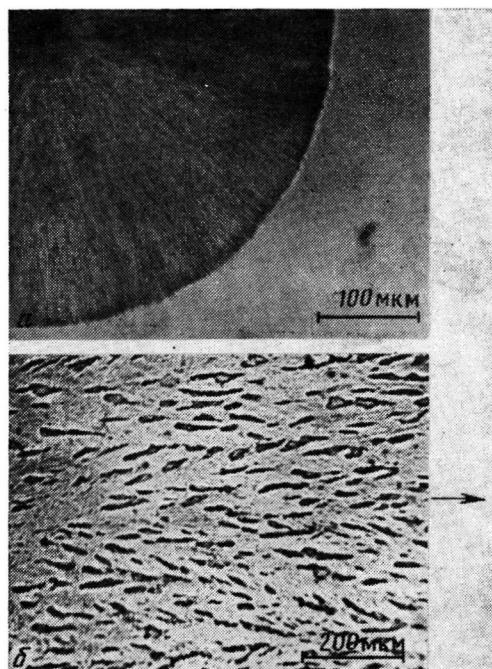


Рис. 2

Рис. 1. Фазовая диаграмма смесей C1 и C2. Расслаивающаяся смесь C1: КП — крияя точек помутнения смеси, П1 — кривая плавления. Нерасслаивающаяся смесь C2: П2 — кривая плавления (расслаивание в расплаве отсутствует). Области A, B и B*, исследованные в работе, заштрихованы. Стрелками показаны способы закалки смесей из однофазного состояния, где точки обозначают температуры отжига. Точка P — температура промежуточного отжига

Рис. 2. Морфология смеси на и под бинодалью смеси C1 в области A: а — сферолит, растущий на продолжении бинодали при 303,2 К ($x=95$ вес.% ПЭГ). Угол между поляроидами 45° . $\times 165$. б — периферический участок сферолита после кристаллизации под бинодалью при 301,9 К ($x=87,9$ вес.% ПЭГ). Снимок сделан без поляроидов; стрелкой указано направление радиального роста сферолита. $\times 77$

торый заключается в том, что в нашем случае при соприкосновении двух диффузионных зон (вблизи границы кристалла и вблизи границы капли) происходит обмен кристаллизующимся и некристаллизующимся компонентами между каплей и прифронтовой зоной.

Область Б. В этой области фазовой диаграммы ж—ж расслаивание под бинодалью также должно происходить по механизму зародышеобразования, но капли обогащены кристаллизующимся компонентом, а не аморфным, как в области А. При концентрации ПЭГ в смеси 6,3 вес.% капли с размером более 3–5 мкм не проявляются. Тем не менее кристаллизация идет из определенных немногочисленных центров за счет радиального роста, приводя к морфологии (не характерной для сферолита) с хаотическим распределением коротких отрезков лучей (рис. 3). Четкий фронт кристаллизации при этом отсутствует.

Капли с размером менее 3–5 мкм все же существуют в расплаве, поскольку интенсивность света, рассеянного под углом 90° , резко возрастает ниже точки расслаивания [12]. После образования кристаллического зародыша его рост, по-видимому, происходит через образование внутри капли вытянутого игольчатого кристаллита [17] и последующего индуцирования кристаллизации в соседних каплях.

Несмотря на первоначальное отсутствие перекрывания капель, образование игольчатых кристаллитов приводит к перколоционной конечной структуре кристаллического образования.

Представление о влиянии расслаивания на кристаллизацию смеси C1 подтверждается тем, что в смеси C2 морфология представляет собой обыч-



Рис. 3



Рис. 4

Рис. 3. Морфология края растущего центросимметричного кристаллического образования в области Б под бинодалью ($x=6,3$ вес.% ПЭГ), $T_k=297,7$ К; поляроиды скрещены под углом 90° , $\times 165$

Рис. 4. Конечная морфология смеси С2 в области Б ($x=6,3$ вес.% ПЭГ), $T_k=287,5$ К; поляроиды скрещены под углом 90° , $\times 165$

ный сферолитный тип, хотя и с чрезвычайно редкими двулучепреломляющими лучами (рис. 4).

Область В. При прямой закалке из однофазного состояния расслаивание в этой области на начальной стадии происходит по спинодальному механизму (для этого, конечно, концентрация на поверхности растущего кристаллита не должна выходить за пределы спинодального интервала концентраций). Конечная морфология при средних T_k (~273–243 К) представляет собой сферолиты, вблизи центра которых расположены концентрические недвулучепреломляющие кольца. Расстояние между кольцами вдоль радиуса сферолита возрастает при удалении от центра (рис. 5). На некотором удалении от центра кольца разбиваются на капли, диаметр которых возрастает с увеличением расстояния от центра. Форма капель при этом также изменяется от вытянутой в тангенциальном направлении до сферической.

Вероятной причиной возникновения кольцевой структуры является захват в момент зародышеобразования сферолита спинодальной стадии расслаивания. Как известно [18, 19], с течением времени длина волны, соответствующая периодической спинодальной структуре, возрастает. С этим может быть связано увеличение расстояния между кольцами. На поздних стадиях расслаивания спинодальная структура переходит в капельную [20], что и отражается в образовании капель на более поздних стадиях роста сферолита. Вопрос о взаимосвязи спинодального распада в объеме и в прифронтовой зоне сферолита остается открытым.

При больших переохлаждениях ($\Delta T_k=100$ К) образуется мелкокристаллическая морфология с редкими вкраплениями мелких сферолитов.

Если смесь С1 из однофазной области перевести сначала в двухфазную выше $T_{\text{пл}}$ (рис. 1, точка Р), выдержать некоторое время и затем закристаллизовать, ее морфология напоминает цветок георгина (рис. 6). Это связано, по-видимому, с укрупнением капель при их созревании на стадии отжига в двухфазном расплаве. Без промежуточного отжига созревание не успевает происходить. Таким образом, сравнение двух морфологий (рис. 5, 6) позволяет заключить, что кристаллизация после закалки из однофазного состояния идет до достижения при расслаивании термодинамического равновесия, и тем самым происходит конкуренция расслаивания и кристаллизации.

В этой же области температур и концентраций в нерасслаивающейся смеси С2 сферолиты не содержат капельных включений, а аморфный компонент либо находится в межламелярном сферолитном пространстве, либо выталкивается вне сферолита. Это является свидетельством того, что в расслаивающейся смеси С1 расслаивание в значительной степени влияет на конечную надмолекулярную структуру.

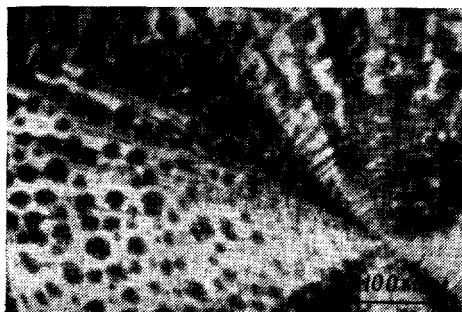


Рис. 5

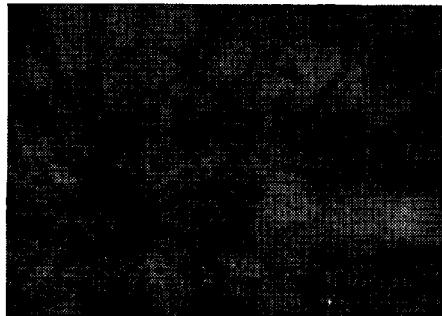


Рис. 6

Рис. 5. Конечная морфология смеси С1 в спинодальной области *B* ($x=54,0$ вес.% ПЭГ), $T_i=273,2$ К; поляроиды скрещены под углом 90° . $\times 165$

Рис. 6. Конечная морфология под бинодалью в области *A* после двухступенчатого охлаждения: $T_{отж\,1}=380$ К (40 мин), $T_{отж\,2}=360$ К (30 мин), $T_k=298$ К ($x=54,0$ вес.% ПЭГ); снимок сделан без поляроидов. $\times 165$

В заключение описание различных морфологий отметим, что точное положение на фазовой диаграмме границ перехода от одной морфологии к другой зависит не только от скоростей роста, но и от скоростей зародышевобразования, которые в свою очередь определяются наличием примесей, границ и т. д. Поэтому проведенное в работе отнесение морфологии к определенным областям фазовой диаграммы относится к конкретной системе. Исключить влияние скорости зарождения кристаллов можно, искусственно внедряя в закаленный расплав кристаллические зародыши, однако в задачу настоящей работы входило изучение образования морфологии за счет протекания естественных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис С., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979.
2. Хакен Г. Синергетика. М., 1980.
3. Хакен Г. Синергетика. М., 1985.
4. Чернов А. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1967. Т. 53. С. 2090.
5. Гейликман М. Б., Темкин Д. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 7. С. 238.
6. Geilikman M. B., Temkin D. E. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 67. P. 607.
7. Шибанов Ю. Д. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982.
8. Шибанов Ю. Д., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 339.
9. Шибанов Ю. Д., Комаричева Л. И. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 64.
10. Tanaka H., Nishi T. // Phys. Rev. Letters. 1985. V. 55. № 10. P. 1102.
11. Inaba N., Sato K., Suzuki S., Hashimoto T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 1690.
12. Шибанов Ю. Д., Раджабов Т. М., Комаричева Л. И., Годовский Ю. К. // Композиционные полимерные материалы. 1987. № 32. С. 28.
13. Перепечко Дж., Буттингер В. // Диаграммы фаз в сплавах/Под ред. Бенета Л., Массалски Т., Гиссенса Б. М., 1986. С. 177.
14. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М., 1972.
15. Buckley C. P., Kovacs A. I. // Structure of Crystalline Polymers./Ed. by Hall I. N. 1984. P. 261.
16. Клия М. О., Соколова И. Г. // Кристаллография. 1958. Т. 3. № 2. С. 219.
17. Чернов А. А. // Современная кристаллография. Т. 3. М., 1980.
18. Binder K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
19. Baumgartner A., Heerman D. W. // Polymer. 1986. V. 27. № 11. P. 1777.
20. Reich S. // Phys. Letters. A. 1986. V. 114. № 2. P. 90.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3.XII.1987

**FINAL MORPHOLOGY OF POLYMER BLENDS IN CONDITIONS
OF COMBINATION OF PLY SEPARATION AND CRYSTALLIZATION**

Komaricheva L. I., Shibanov Yu. D.

S u m m a r y

Final morphology of samples of polyethylene glycol – polypropylene glycol blends separating in the melt following liquid – liquid type has been studied by optic polarization microscopy method. Fast cooling from the one-phase melt state results in formation of various morphologies in various regions of the phase diagram. Experimental data point out the fixation of nonequilibrium amorphous-crystalline structures arising in the course of relaxation from the state far from the equilibrium in the system with two simultaneous phase transitions (ply separation and crystallization).