

УДК 541.64:532.78

ПРИРОДА АНОМАЛИИ В КИНЕТИКЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОМ

© 1994 г. А. В. Филиппов*, В. С. Смирнов**

*Казанский инженерно-строительный институт
420043 Казань, ул. Зеленая, 1

**Казанский государственный университет
420008 Казань, ул. Ленина, 18

Поступила в редакцию 13.12.93 г.

Исследована кинетика изотермической кристаллизации смеси полиэтиленоксида с $M = 4000$ и полипропиленоксида с $M = 425$. Выше некоторой температуры, различной для каждого состава смеси, процесс кристаллизации становится двустадийным. Анализ этого процесса, основанный на кинетической теории кристаллизации полимеров, показывает, что первая стадия происходит со складыванием цепей, так же как в чистом ПЭО. Ускорение процесса на второй стадии может быть объяснено переходом к кристаллизации выпрямленными цепями. Точка перегиба изотерм соответствует этому переходу, который обусловлен уменьшением переохлаждения при вытеснении полипропиленоксида в объемную аморфную фазу. Положение точки перегиба определяется концентрацией компонентов смеси в аморфной фазе в момент начала перехода и температурой кристаллизации, но не исходным содержанием компонентов в аморфной фазе перед кристаллизацией. Наблюдаемая зависимость состава аморфной фазы в момент перехода от температуры кристаллизации качественно описывается теорией вторичного зародышебразования.

Присутствие совместимого кристаллизующегося компонента в смеси полимеров часто приводит к таким особенностям процесса, которые не наблюдаются при кристаллизации одного полимера [1 - 3]. При этом практически во всех случаях в изотермических условиях скорость кристаллизации уменьшается в ходе процесса. В работе [4] впервые сообщалось об аномальном виде изотерм кристаллизации смесей ПЭО с $M = 4000$ и полипропиленоксида (ППО) с $M = 425$. Особенность кристаллизации этой системы заключается в том, что в отличие от кристаллизации смесей ПЭО других ММ и чистого ПЭО с $M = 4000$ в определенной области температур процесс кристаллизации становится двустадийным и на второй стадии скорость кристаллизации увеличивается. Детальное исследование этого явления приводится в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов использовали смеси ПЭО с $M = 4000$, $M_w/M_n \approx 1.1$ ("Combrook-Buchs", Великобритания) и ППО с $M = 425$ ("Ferak-Berlin", Германия). Перед смешением образцы вакуумировали при 70°C в течение 24 ч для удаления влаги. Приготовили четыре образца с весовым содержанием ПЭО $\phi_2 = 1.0$ (образец 1), 0.7 (2), 0.5 (3) и 0.7 (4).

Перед кристаллизацией образцы выдерживали в расплавленном состоянии в термостате при 90°C в течение 20 мин. Изотермическую кристаллизацию проводили в датчике ЯМР-релаксоме-

тра (частота 20 МГц для протонов, точность поддержания температуры 0.2°C). Измеряли динамическую степень кристалличности P_c [5] в зависимости от времени. Значения P_c определяли как относительную долю компоненты спада свободной индукции, соответствующей кристаллической фазе. Коэффициенты самодиффузии измеряли на ЯМР-релаксометре [6] с импульсным градиентом магнитного поля (частота 60 МГц для протонов, максимальная амплитуда импульсов градиента 40 Тл/м) производства МП "Магнитный резонанс".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы кристаллизации, типичные для исследуемых смесей, представлены на рис. 1. Вид изотерм зависит от температуры кристаллизации T_c . При низких T_c наблюдали S-образные зависимости, характерные для кристаллизации полимеров (в том числе и чистого ПЭО) из расплава и смесей (кривые 1, 2) [1 - 3, 7]. При более высоких T_c кривая становится более сложной (кривые 3 - 6). В последнем случае изотерма может быть представлена в виде суперпозиции двух участков, разделенных точкой перегиба. Каждый из этих участков кривой, рассматриваемый по отдельности, как можно убедиться из рисунка, имеет вид изотермы кристаллизации, типичной для чистого полимера. Положение точки перегиба (P_c^* , t_c^*) на изотерме зависит от T_c . В табл. 1 приведены

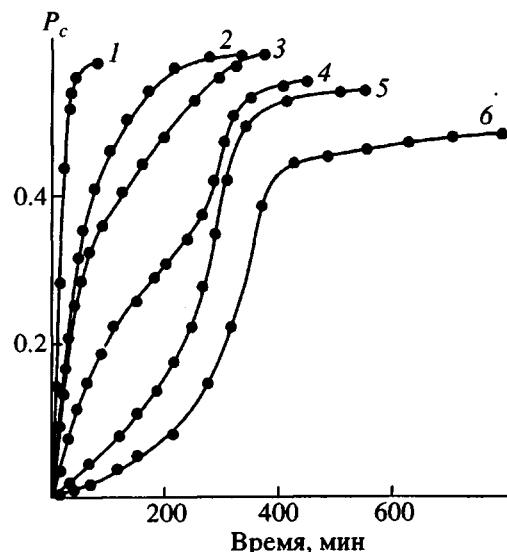


Рис. 1. Изотермы кристаллизации смеси с весовым содержанием 0.7 ПЭО (образец 2) при 41 (1), 42 (2), 43 (3), 44 (4), 46 (5) и 47°C (6).

значения P_c^* , t_c^* для образцов 2 - 4. Как видно, P_c^* и t_c^* зависят от содержания ППО в смеси.

На рис. 2 изотермы кристаллизации, типичные для исследуемой смеси, представлены в координатах уравнения Аврами. И в этом представлении при низких T_c их вид подобен изотермам кристаллизации чистого ПЭО с линейной зависимостью при малых степенях превращения и отклонением, соответствующим замедлению процесса на завершающей стадии (кривые 1, 2). При более высоких температурах форма кривых также становится более сложной и они оказываются "двухкомпонентными" (кривые 3 - 5). При этом наклон начальных участков графиков одинаков. Значение показателя уравнения Аврами n для этих участков при любом содержании ППО равно 1.4 ± 0.2 , так же как в чистом ПЭО, а на второй стадии кристаллизации $n = 4 \pm 0.2$. Кинетика кристаллизации ПЭО в большинстве случаев не подчиняется уравнению Аврами [7], поэтому по зна-

чениям n нельзя установить механизм кристаллизации. Однако постоянство n позволяет полагать, что при T_c во всех образцах на начальных стадиях превращения механизм кристаллизации остается одинаковым и таким же, как в чистом ПЭО (рост ламеллярных кристаллов при гетерогенном зародышебразовании [7]). Вторая стадия, характеризуемая большим наклоном на начальном участке, вероятно, обусловлена изменением механизма кристаллизации.

Дополнительная информация о механизме кристаллизации полимеров может быть получена на основе анализа температурных зависимостей скорости фазового перехода с использованием кинетической теории кристаллизации [8]. Применение теории для смесей не является строго обоснованным, в то же время существуют примеры ее успешного использования для анализа кинетики кристаллизации смесей и блок-сополимеров [1, 2]. Согласно этой теории, зависимость скорости изотермической кристаллизации от температуры определяется вторичным зародышебразованием на существующей поверхности кристаллической фазы и может быть представлена в виде

$$G = G_0 \exp(-E_a/RT_c - \Delta F^{**}/kT_c), \quad (1)$$

где G_0 – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры; E_a – энергия активации переноса молекул кристаллизующегося компонента через границу расплав–кристалл; R – газовая постоянная, ΔF^{**} – свободная энергия образования вторичного критического зародыша кристаллизации; k – постоянная Больцмана. ΔF^{**} определяется выражением

$$\Delta F^{**} = 4i\sigma\sigma_i b_0 T_m / \Delta H \Delta T \rho_c. \quad (2)$$

Здесь σ – боковая свободная поверхностная энергия кристаллита; σ_i – свободная поверхностная энергия торцевых поверхностей кристаллита; T_m – равновесная температура плавления; $\Delta T = (T_m - T_c)$ – переохлаждение; ΔH – удельная теплота плавления, ρ_c – плотность кристаллической фазы, b_0 – толщина полимерной цепи; множитель i принимает значения, равные единице в случае однозародышевого режима I или III (малое или очень большое переохлаждение) или 0.5 при многозародышевом режиме II (умеренное переохлаждение).

Скорость кристаллизации характеризовали величиной, обратной времени достижения 0.2 от максимальной степени кристалличности для данного образца ($t_{0.2}^{-1}$). При этом первая стадия процесса не успевает закончиться, а состав аморфной компоненты смеси не успевает существенно измениться в отличие от более поздних стадий процесса кристаллизации. Таким образом, результаты данного анализа будут относиться к начальной стадии кристаллизации.

Таблица 1. Координаты точки перегиба на изотермах кристаллизации

$T_c, ^\circ\text{C}$	P_c^*	$t, \text{мин}$	P_c^*	$t, \text{мин}$	P_c^*	$t, \text{мин}$
	образец 2	образец 3	образец 4			
39	–	–	–	–	0.2	40
41	–	–	–	–	0.225	100
42	–	0.29	–	90	–	–
43	0.46	190	–	–	0.15	270
44	0.31	200	0.125	160	–	–
46	0.16	210	–	–	–	–
47	0.11	280	–	–	–	–

Величину E_a принимали равной E_D – энергии термической активации самодиффузии молекул ПЭО в расплавленном состоянии каждой смеси при данной температуре. В свою очередь E_D определяли из температурной зависимости коэффициента самодиффузии ПЭО D_s в окрестностях T_c , используя уравнение

$$D_s = D_0 \exp(E_D / RT).$$

где D_0 – постоянная. Определенные таким образом значения E_D приведены в табл. 2. Они оказались близкими значениям энергии активации вязкого течения в расплавах ПЭО (29 кДж/моль), использованным ранее [9] при анализе кинетики кристаллизации ПЭО.

Равновесная температура плавления смеси совместимых компонентов обычно ниже, чем чистого кристаллизующегося полимера вследствие изменения химического потенциала аморфной фазы [10]. Экспериментальное определение равновесной температуры плавления полимеров само по себе представляет проблему, так как эта температура может зависеть от толщины кристаллической ламели и, следовательно, температуры кристаллизации, предшествовавшей плавлению, а также от наличия дефектов на поверхности ламели. Однако для фракций ПЭО с $M < 6000$ зависимости T_m от T_c в чистом полимере и смеси не обнаружено [3, 7, 11]. С целью уменьшения влияния дефектности поверхности кристаллита кристаллизацию смесей осуществляли при температурах, насколько это возможно близких к T_m , что контролировалось по времени кристаллизации. Далее смесь нагревали со скоростью ~ 0.01 град/мин, регистрируя температуру исчезновения остатков кристаллов ($P_c = 0$) [12]. Полученные таким образом значения могут не совпадать с равновесными, однако они систематически отражают влияние Φ_2 на T_m . Определенные значения T_m представлены в табл. 2. Видно, что T_m уменьшается с уменьшением Φ_2 , а E_D в области исследованных составов остается практически неизменной.

Зависимость скорости кристаллизации от температуры в координатах $\lg(t_{0.2}^{-1})$ от $T_m/T_c\Delta T$ показана на рис. 3. Видно, что эта зависимость для каждого образца может быть аппроксимирована линиями с одинаковым наклоном, равным $58 K^{-2}$. Если кристаллизация описывается закономерностями вторичного зародышебразования (2), то наклон определяется формулой

$$K_g = 4ib_0\sigma\sigma_i/k\Delta H\rho_c.$$

Отсюда могут быть получены значения свободной поверхностной энергии торцевых поверхностей кристаллитов [1, 7 - 8]. Для этого предварительно определим значения параметра i с помощью параметра Лауритцена [8]

$$z = (L/2b_0)^2 \exp(-K_g T_m / iT_c \Delta T),$$

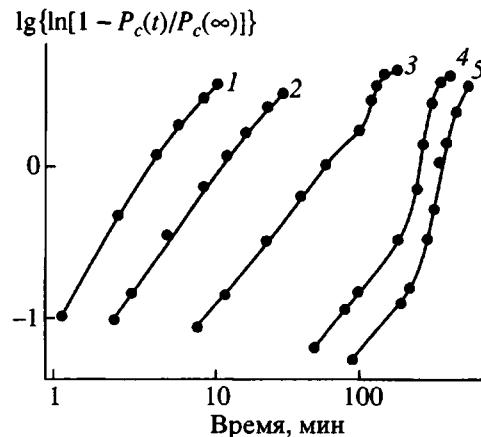


Рис. 2. Изотермы кристаллизации образца 2 в координатах уравнения Аврами при 39 (1), 42 (2), 44 (3), 46 (4) и 47°C (5).

где L – длина боковой поверхности ламели, z принимает значения ≤ 0.01 в режиме I и > 1 в режиме II. Расчет показывает, что если бы наблюдался режим I, то в области температур эксперимента ($\Delta T \sim 15^\circ$) должно быть $L \ll 0.162b_0$, что нереально для цепочечных полимерных молекул при ламелярной кристаллизации. Однако если кристаллизация происходит в режиме II ($i = 0.5$), то $L \geq 130b_0$, что вполне допустимо. Используя известные для ПЭО значения [7] $b_0 = 0.465$ нм, $\rho_c = 1.239$ г/см³, $\Delta H = 1.88 \times 10^2$ Дж/г и полагая, что на значение $\sigma = 9.74$ эрг/см² не оказывает влияния присутствие ППО в аморфной фазе, находим $\sigma_i = 39$ эрг/см². Это значение несколько меньше определенного ранее для торцевой поверхности, образованной складками цепей ПЭО (45 эрг/см² [1, 7]), и отличается от типичного для выпрямленных цепей (24 эрг/см²). Ранее подобное наблюдалось при кристаллизации фракций ПЭО и объясняли тем, что цепи ПЭО сложены однократно или двукратно и поверхность кристаллита образована и складками и свободными концами [9]. Таким образом, во всех образцах, по крайней мере до степени превращения 0.2, кристаллизация происходит в режиме II со складыванием цепей.

Проведенный анализ показывает, что присутствие ППО не изменяет механизма кристаллизации ПЭО в смеси на начальной стадии. То, что аномалия кинетики кристаллизации не наблюдается в чистом ПЭО, а только в смеси, дает основание предположить, что причины ее обусловлены

Таблица 2. Значения температуры плавления и энергии активации ПЭО в смесях

Образец, №	Φ_2	$T_m, ^\circ\text{C}$	$E_D, \text{кДж/моль}$
1	1.0	61.5	32.1
2	0.7	57.2	32.1
3	0.5	55.2	32.0
4	0.3	53.9	30.5

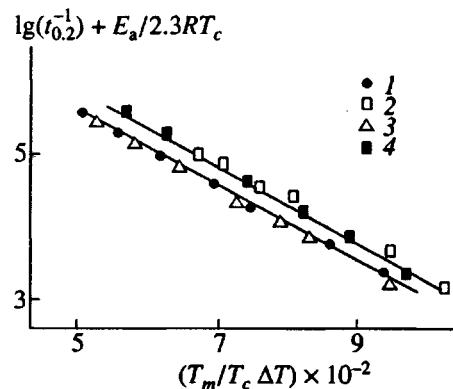


Рис. 3. Зависимость скорости кристаллизации от температурного параметра для образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4).

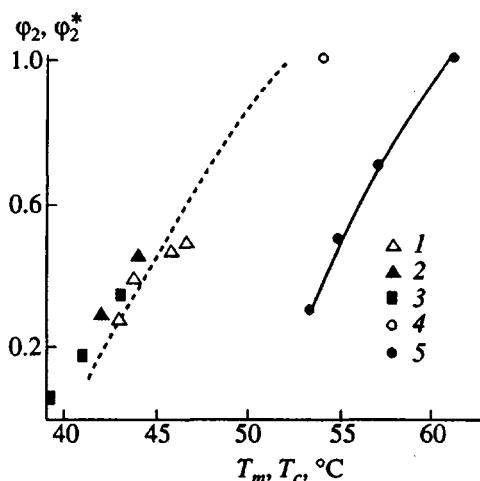


Рис. 4. Зависимость весового содержания ПЭО в аморфной фазе ϕ_2^* в точке перегиба изотерм от температуры кристаллизации для образцов 2 (1), 3 (2), 4 (3). Температура перехода от кристаллизации сложенными цепями к кристаллизации полностью выпрямленными цепями ПЭО с $M = 4000$ отмечена точкой 4 [9]; 5 – зависимость между ϕ_2 и T_m . Штриховая линия построена по соотношению (3).

изменением условий кристаллизации через параметры, характеризующие не только кристаллическую, но и аморфную фазу. Известно, что в зависимости от соотношения трансляционной подвижности молекул в аморфной фазе и скорости продвижения фронта кристаллизации некристаллизующийся компонент может либо захватываться в виде включений в кристаллической матрице, либо выталкиваться в объемную аморфную фазу; могут реализовываться и промежуточные случаи [2, 3]. В зависимости от хода этого процесса возможно изменение состава объемной аморфной фазы, который в свою очередь может изменить механизм кристаллизации смеси. Определим состав аморфной фазы на момент на-

чала второй стадии кристаллизации ϕ_2^* . Это возможно при использовании соотношения

$$\phi_2^* = [(P_{\text{ПЭО}} - P_c)/y_1]/[(P_{\text{ПЭО}} - P_c)/y_1 + P_{\text{ППО}}/y_2],$$

где $y_1 = 4/44$ и $y_2 = 6/58$ – числа протонов на единицу атомного веса мономерного звена ПЭО и ППО соответственно; $P_{\text{ПЭО}}$ и $P_{\text{ППО}}$ – доли протонов ПЭО и ППО в смеси, определенные через весовую долю ϕ_2 ПЭО: $P_{\text{ПЭО}} = \phi_2 y_1 / [\phi_2 y_1 + (1 - \phi_2) y_2]$; $P_{\text{ППО}} = 1 - P_{\text{ПЭО}}$.

Полученные значения ϕ_2^* в зависимости от T_c для образцов 2 – 4 представлены на рис. 4. Видно, что ϕ_2^* не зависит от ϕ_2 (все точки лежат на одной кривой), но зависит одинаковым образом от T_c для всех образцов. Если учесть, что существует зависимость T_m от ϕ_2 и различные образцы при одинаковой T_c на начальных стадиях процесса кристаллизуются с различной скоростью и при этом ϕ_2^* в точке перегиба не изменяется, становится очевидным, что при кристаллизации ППО полностью вытесняется в объемную аморфную фазу с содержанием ПЭО, равным ϕ_2^* .

Из формул (1) и (2) видно, что в правую часть соотношения (1) входят параметры, которые могут зависеть от содержания некристаллизующегося компонента в смеси E_a , σ_i , T_m , i . Из табл. 2 видно, что при изменении ϕ_2 не происходит резкого изменения E_D и T_m . В то же время из самого факта зависимости T_m и вытеснения ППО в объемную аморфную фазу следует, что изотермический процесс происходит при изменяющемся переохлаждении, а значения σ_i и i зависят от степени переохлаждения [7, 10], причем изменяются скачком. Из числа этих переменных следует исключить i , так как при его изменении от 0.5 в начале кристаллизации (режим II) до единицы, согласно соотношениям (1) и (2), должно произойти замедление кристаллизации, а в действительности происходит ее ускорение. В таком случае остается предположить, что аномальный вид изотермы кристаллизации обусловлен уменьшением σ_i от значения, соответствующего складкам цепей, к значению, отвечающему полностью выпрямленным цепям. Это предположение тем более обосновано, что об изменении конформации цепи в кристалле ПЭО с $M = 4000$ от сложенной к выпрямленной при уменьшении переохлаждения сообщалось и ранее [7, 9]. Данный вывод подтверждается также результатами малоугловой дифракции рентгеновских лучей [4].

Полагают [13], что причина складывания макромолекул при кристаллизации заключается в возможности реализации одной из термодинамически стабильных конформаций полимерной цепи. Наиболее термодинамически стабильная конформация (с полностью выпрямленными цепями) не может быть реализована в области умеренных

степеней переохлаждения из-за высокой скорости протекания процесса.

Если рассматривать температуру перехода от кристаллизации сложенными к кристаллизации выпрямленными цепями как верхний предел, при котором еще возможно образование вторичного зародыша со сложенными цепями, то для температурной зависимости длины складки в области умеренных переохлаждений должно выполняться соотношение вида [13]

$$L = A + B/(T_m - T_c),$$

где A и B постоянные. Для кривой, соединяющей точки перегиба (рис. 4), можно полагать L постоянной величиной, так как при более высоких температурах или разбавлениях ПЭО L увеличивается. Поэтому температурную зависимость параметров перехода можно оценить из соотношения

$$T_m(\varphi_2) - T_c = \text{const.} \quad (3)$$

Удовлетворяющая последнему соотношению зависимость может быть получена сдвигом вдоль оси T зависимости между T_m и φ_2 (кривая плавления смеси – точки 5), на рисунке она обозначена штриховой линией. Как видно, эта зависимость достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Точка 4 на этом рисунке соответствует переходу в ПЭО с $M = 4000$ (54.6°C) [9].

Таким образом, экспериментально наблюдаемая форма изотерм кристаллизации смеси может быть объяснена последовательно происходящими процессами кристаллизации со складыванием цепей и кристаллизации полностью выпрямленными цепями, а точка перегиба изотерм соответствует переходу от первого ко второму режиму. Переход обусловлен уменьшением степени переохлаждения при вытеснении ППО в объемную аморфную фазу. Ускорение кристаллизации на

второй стадии связано с уменьшением свободной поверхностной энергии торцевой поверхности зародышей кристаллизации. Положение точки перегиба определяется концентрацией компонентов смеси в аморфной фазе в момент начала перехода и температурой кристаллизации, но не исходным содержанием компонентов в аморфной фазе перед кристаллизацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 990.
- Martuscelli E. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 8. P. 563.
- Alfonso G.C., Russell T.P. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1143.
- Филиппов А.В., Смирнов В.С., Гиматдинов Р.С., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 854.
- Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966. С. 168.
- Скирда В.Д., Севрюгин В.А., Сундуков В.И. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 6. С. 122.
- Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
- Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I.Jr. // Treatise of Solid State Chemistry / Ed. by Hanney N.B. N.Y.: Plenum Press, 1976. V. 3. P. 497.
- Kovacs A.J., Gonthier A. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1972. V. 250. P. 530.
- Nishi T., Wang T.T. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 909.
- Buckley C.P., Kovacs A.J. // Colloid. Polym. Sci. 1976. V. 254. P. 695.
- Гиматдинов Р.С., Филиппов А.В. // Тез. докл. III Всесоюз. науч. техн. конф. по пластификации полимеров. Сузdal', 1988. С. 61.
- Вундерлик Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. С. 116.

The Nature of Anomalous Behavior in the Kinetics of Crystallization of Poly(ethylene Oxide)-Poly(propylene Oxide) Mixture

A. V. Filippov* and V. S. Smirnov**

*Kazan Institute of Civil Engineering, ul. Zelenaya 1, Kazan, 420043 Tatarstan, Russia

**Kazan State University, ul. Lenina 18, Kazan, 420008 Tatarstan, Russia

Abstract – Kinetics of isothermal crystallization in the mixture of poly(ethylene oxide) (PEO) with $M = 4000$ and poly(propylene oxide) (PPO) with $M = 425$ was studied. Above a certain temperature characteristic of each composition of the mixture studied, crystallization was shown to proceed in two stages. Analysis of such crystallization based on the kinetic theory of polymer crystallization demonstrated that the first stage of crystallization was associated with chain folding, similar to that in a pure PEO. At the second stage, an increase in the crystallization rate was related to the transition to crystallization with extended chains. This transition associated with the inflection point in the crystallization isotherms was rationalized by a decrease in supercooling on expelling PPO to the volume amorphous phase. The position of the inflection point was shown to be controlled by the concentration of the components in the amorphous phase at the onset transition and crystallization temperature, and not by initial concentration of the components in the amorphous phase. The dependence of the composition of the amorphous phase at the onset of transition on crystallization temperature was qualitatively described by the theory of secondary nucleation.