

УДК 541.64:532.78

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИАМИДА-6 С ПОЛИПРОПИЛЕНОМ¹

© 1996 г. Е. В. Конюхова, А. И. Бузин, Н. П. Бессонова, Ю. К. Годовский

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 26.01.95 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и вискозиметрии проведено исследование бинарных смесей полиамида-6 с полипропиленом. Обнаружено взаимное влияние компонентов на процесс кристаллизации.

В последние годы большое внимание привлекают смеси с кристаллизующимися компонентами, регулирование структуры которых дает дополнительные возможности модификации свойств таких смесей и затрагивает целый ряд интересных проблем физической химии полимеров [1 - 3]. Большой интерес представляет исследование кристаллизации полимерных систем с двумя кристаллизующимися компонентами, что немаловажно с практической точки зрения.

Взаимное влияние или взаимодействие компонентов может приводить к улучшению или ухудшению кристаллизуемости смеси [4]. В частности, в работе [5], посвященной исследованию процесса плавления смеси полибутилентерефталат-полиэтилентерефталат, отмечается, что избыток последнего подавляет кристаллизацию полибутилентерефталата, а введение трифенилfosфата в подобную смесь, согласно работе [6], увеличивает ее кристалличность.

Ускорение кристаллизации компонентов наблюдали при исследовании смесей ПП-ПА [7, 8] и ПЭ-ПП [9], но, как правило, при введении различных добавок.

В настоящей работе объектом исследования служила система полиамид-6 (ПА-6)-ПП, представляющая собой смесь двух полимеров, обладающих способностью к кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомополимеры, выбранные для исследования, представляли собой отечественные полимеры промышленного производства. Гранулы полимеров предварительно сушили в вакуумном шкафу при 120°C в течение 24 ч. Смешение осуществляли в статическом смесителе пластикордера "Vga-

bender" в течение 10 мин при 240°C, скорость вращения ротора 5 об/мин. Соотношения ПА-6 : ПП в исследуемых смесях составили 50 : 50, 70 : 30 и 90 : 10.

Реологические характеристики смесей и гомополимеров определяли на капиллярном вискозиметре постоянных скоростей "Reoscope 1000" (фирма "Ceast", Италия) при 230 и 250°C и капилляре 1 мм с соотношением длины к диаметру равным 40. Данные обрабатывали по методике фирмы "Ceast".

Исследования параметров фазовых и релаксационных переходов, а также кинетики изотермической кристаллизации проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-30 (фирма "Mettler", Швейцария). Скорость сканирования 10 и 20 град/мин, навески 10 - 20 мг. С целью исключения влияния термической истории на свойства образцов их подвергали предварительному нагреванию до 250°C с последующим резким охлаждением (200 град/мин), т.е. закаливанию. Степень кристалличности образцов вычисляли по теплоте их плавления (кристаллизации) по отношению

$$\alpha = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^0 ,$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{пл}}^0$ – теплота плавления исследуемого и полностью закристаллизованного образцов ($\Delta H_{\text{плПП}}^0 = 188 \text{ Дж/г}$, $\Delta H_{\text{плПА-6}}^0 = 230 \text{ Дж/г}$ [10]).

При изучении кинетики изотермической кристаллизации образцы после выдержки в течение 5 мин при температуре, несколько превышающей температуры плавления (190°C для ПП или 250°C для ПА-6), резко охлаждали до оптимальной температуры изотермической кристаллизации, которая составила 132°C для ПП и 197°C для ПА-6. Эти температуры подобраны на основании предварительных исследований кристаллизации смесей при различной температуре. Сравнение

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04690).

скорости кристаллизации различных образцов производили по значению времени полукристаллизации $\tau_{1/2}$, определяемому соответствующим анализом экзотермического пика кристаллизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку изучение термодинамики кристаллизации бинарных смесей показывает, что кристаллизация существенно зависит от совместимости компонентов, сначала было проведено исследование фазовых и релаксационных переходов компонентов в смеси. Рассмотрение результатов калориметрического исследования начнем с гомополимеров.

На термограмме нагревания закаленного образца ПА-6 идентифицируются следующие фазовые и релаксационные переходы: стеклование в области 48°C , небольшой рекристаллизационный пик при 192°C и пик плавления при 221°C . Степень кристалличности α , вычисленная из площадей этих двух пиков, составила соответственно 2 и 24%. На термограмме охлаждения чистого ПА-6 регистрируется пик кристаллизации ($T = 176^{\circ}\text{C}$, $\alpha = 28\%$).

На термограмме нагревания закаленного ПП наблюдается стеклование при -21°C и плавление при 165°C ($\alpha = 45\%$). При охлаждении ПП кристаллизуется при 112°C со степенью кристалличности 52%.

На термограммах нагревания смесей наблюдаются все характерные для гомополимеров фазовые и релаксационные переходы: стеклование ПП и ПА-6, плавление ПП и ПА-6 (рис. 1). Отсутствие на термограмме смеси состава 90 : 10 стеклования ПП можно объяснить его низким содержанием в данной смеси. Значения температуры переходов остаются неизменными при изменении состава смесей и практически совпадают с соответствующими значениями для гомополимеров. Это свидетельствует о том, что компоненты в смесях не совмещаются друг с другом.

На термограммах охлаждения смесей идентифицируются два экзотермических пика. Первый соответствует кристаллизации ПА-6, второй — кристаллизации ПП. Следует отметить, что в смесях температура кристаллизации компонентов несколько выше, чем у гомополимеров, но практически не зависит от состава.

Зависимости теплоты плавления и кристаллизации ПП и ПА-6 от состава выражаются кривыми с минимумами в области 70% ПА-6, причем значения теплоты кристаллизации ПП и ПА-6 в смесях составов 10 : 90 и 50 : 50 превышают соответствующие значения для гомополимеров.

Таким образом, на основании данных ДСК можно сделать вывод о том, что компоненты смеси не совмещаются друг с другом, и предполо-

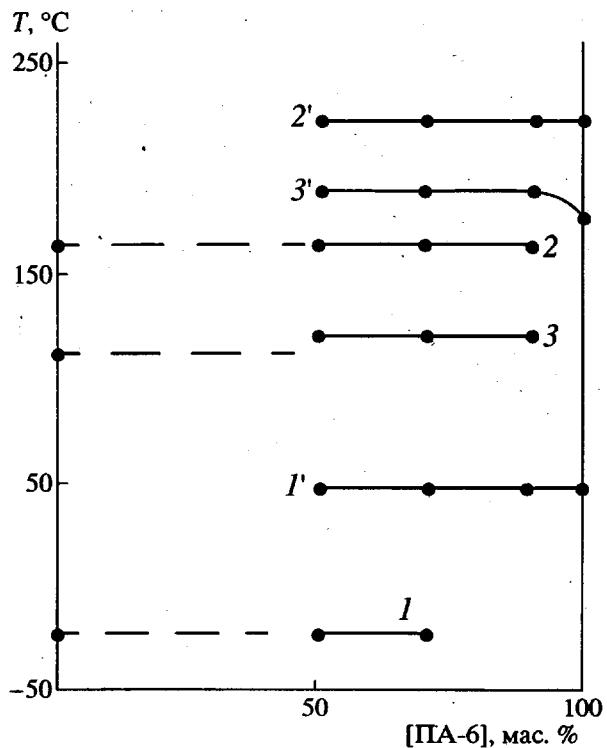


Рис. 1. Концентрационная зависимость температуры стеклования, плавления и кристаллизации ПП (1-3) и ПА-6 (1'-3').

жить, что смешение облегчает кристаллизацию каждого из них в отдельности, что выражается в более раннем начале кристаллизации каждой из фаз. Для более детального изучения этих эффектов необходимо исследовать кинетику изотермической кристаллизации гомополимеров и их смесей.

Для данной системы, как и любой другой, состоящей из двух раздельно кристаллизующихся компонентов, возможны по меньшей мере три условия кристаллизации: кристаллизация первого компонента (ПП) при ранее закристаллизованном втором (ПА-6); кристаллизация второго компонента (ПА-6) из общего расплава; кристаллизация первого компонента (ПП) из общего расплава при быстром охлаждении через температуру кристаллизации фазы второго компонента (ПА-6).

Предварительные исследования показали, что наиболее удобной для фиксирования тепловых эффектов кристаллизации является температура 132°C для ПП и 197°C для ПА-6.

Введение ПП приводит к тому, что изотермы кристаллизации ПА-6 ($T_{\text{распл}} = 250^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{из. кр}} = 197^{\circ}\text{C}$) в смеси сужаются и смещаются к начальному моменту времени, что указывает на возрастание скорости кристаллизации ПА-6. При этом в смесях, содержащих 30% ПП, скорость кристаллизации ПА-6 является наименьшей (таблица).

Время полукристаллизации исследуемых образцов гомополимеров и их смесей в зависимости от различных режимов кристаллизации

Образец	$\tau_{1/2}$, мин		
	режим I	режим II	режим III
ПА-6			6.10
ПА-6 : ПП = 90 : 10	2.10	5.50	1.30
ПА-6 : ПП = 70 : 30	2.15	16.5	1.45
ПА-6 : ПП = 50 : 50	3.15	6.25	0.95
ПП	31.0	50.0	

Примечание. Режимы кристаллизации: I – $T_{\text{распл}} = 190^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}} = 132^\circ\text{C}$; II – $T_{\text{распл}} = 250^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}} = 132^\circ\text{C}$; III – $T_{\text{распл}} = 250^\circ\text{C}$, $T_{\text{кр}} = 197^\circ\text{C}$.

Рассмотрим изотермы кристаллизации ПП в присутствии закристаллизованной фазы ПА-6. Кристаллизацию ПП осуществляли при 132°C после пятиминутного прогревания в расплаве при 190°C и резкого охлаждения до температуры изотермической кристаллизации. При этом ПА-6 находится в закристаллизованном состоянии. Изотерма кристаллизации гомополимера, снятая в тех же условиях, имеет классический характер с первоначальным индукционным периодом, нарастанием скорости кристаллизации и последующим ее падением с выходом на нулевую линию. Индукционный период до начала кристаллизации составляет 5 мин, $\tau_{1/2} = 31$ мин. Форма и положение изотерм кристаллизации ПП в смесях с такой же предысторией отличались от гомополимера: на изотермах кристаллизации ПП в смесях отсутствует индукционный период, характерный для гомополимера; максимум изотерм кристаллизации ПП в случае смесей смещен к началу координат, а форма более узкая и резкая. Величина $\tau_{1/2}$ ПП в смесях значительно меньше, чем у гомополимера. Все перечисленные факты означают существенное возрастание скорости кристаллизации ПП в смесях с ранее образованной кристаллической фазой ПА-6 по сравнению с чистым ПП. При снижении концентрации ПП в смесях скорость его кристаллизации возрастает.

Кристаллизацию ПП из общего расплава осуществляли путем прогревания смесей при 250°C , резкого охлаждения до 132°C и выдержки при данной температуре. Кристаллизация ПА-6 успевала практически полностью завершиться до начала кристаллизации ПП. В этих условиях также наблюдается повышение скорости кристаллизации ПП в смесях по отношению к скорости кристаллизации исходного гомополимера, а минимальная скорость кристаллизации ПП, как и в случае кристаллизации фазы ПА-6, приходится на смесь, содержащую 30% ПП.

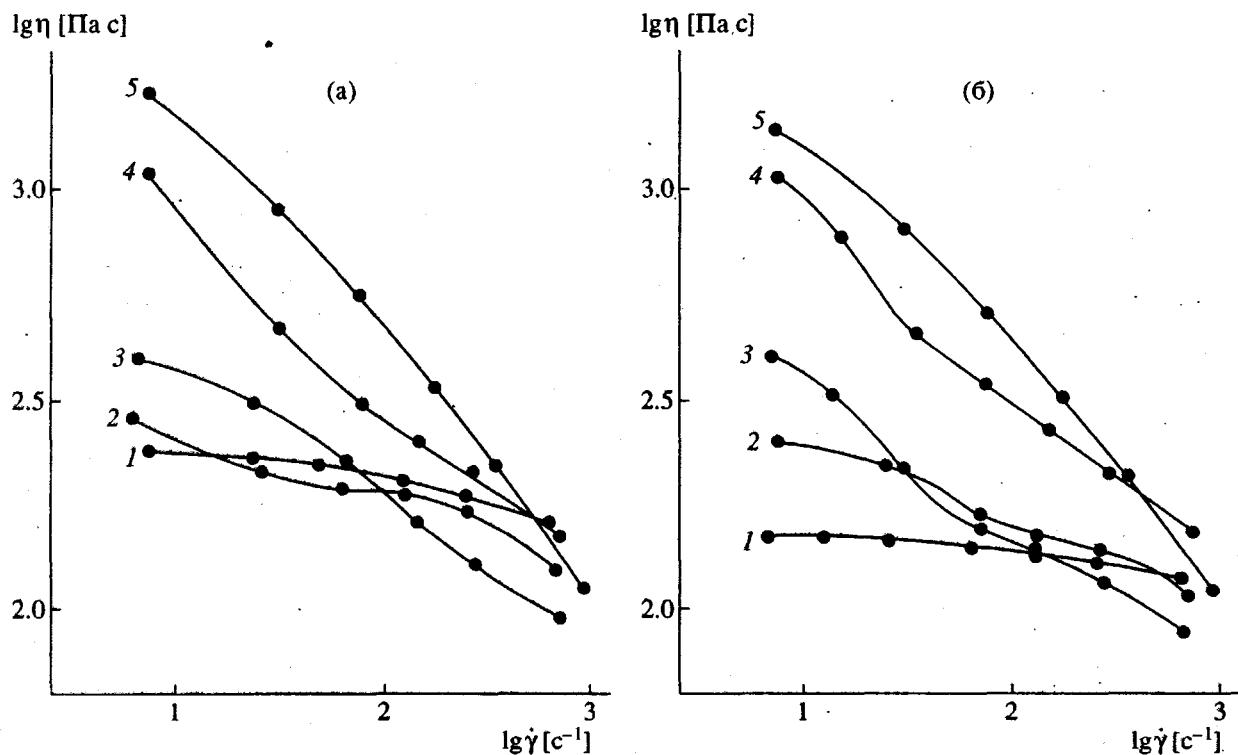


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости ПА-6 (1), смеси ПП : ПА-6 состава 90 : 10 (2), 70 : 30 (3) и 50 : 50 (4), а также ПП (5) от скорости сдвига при 230 (а) и 250°C (б).

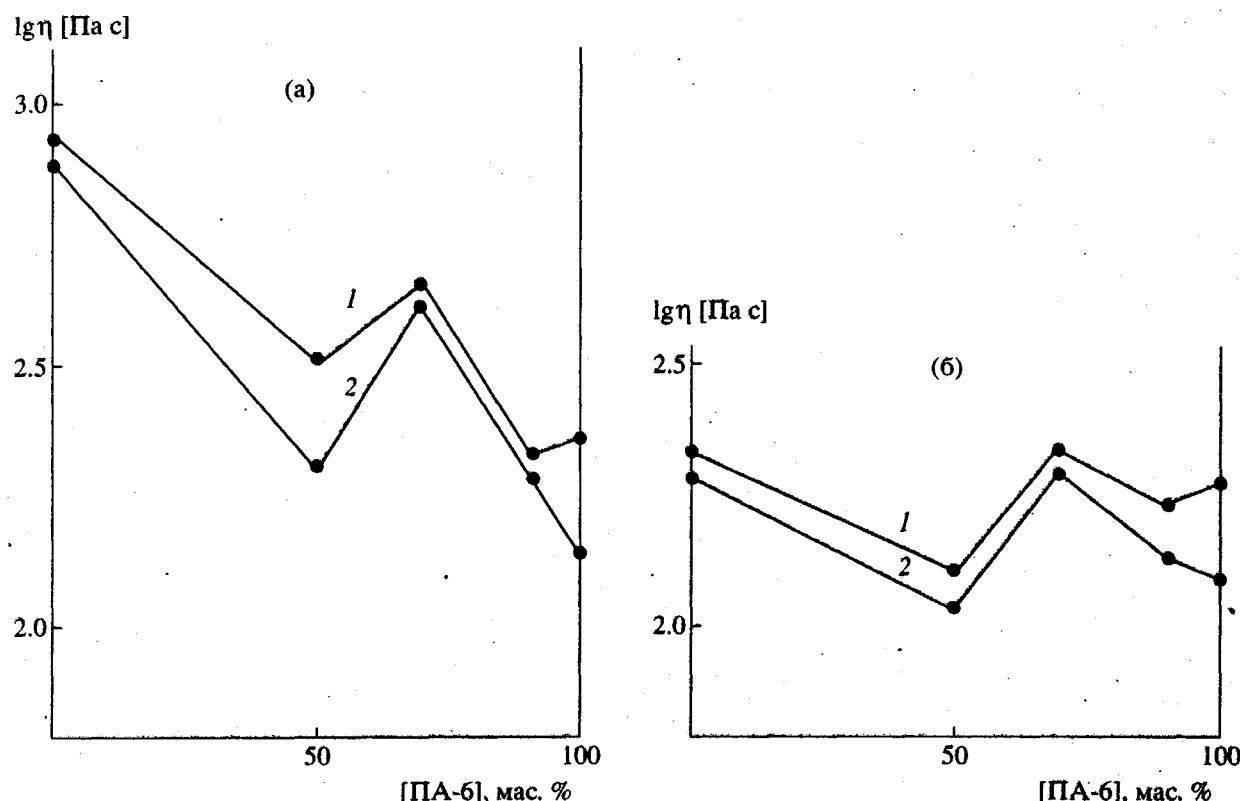


Рис. 3. Концентрационные зависимости эффективной вязкости смесей и гомополимеров при 230 (1) и 250°C (2). Скорость сдвига 24 (а) и 240 с^{-1} (б).

Сравнивая между собой скорость кристаллизации ПП в смесях, содержащих ранее закристаллизованную фазу ПА-6, и в смесях, охлаждавшихся из общего расплава, можно отметить, что в первом случае она заметно выше. Необходимо отметить, что скорость кристаллизации чистого ПП, прогретого при 190°C, также превышает скорость кристаллизации чистого ПП, прогретого при 250°C.

Особенности поведения смеси состава 70 : 30 удалось прояснить при исследовании реологических свойств смесей. Реология расплавов смесей и гомополимеров была изучена при 230 и 250°C. Кривые течения гомополимеров, представляющие собой зависимость логарифма вязкости расплава от логарифма скорости сдвига, имеют вид, характерный для большинства полимеров, которые являются псевдопластичными системами: вязкость расплава с увеличением скорости сдвига уменьшается, причем в случае ПП это уменьшение происходит быстрее, чем в случае ПА-6 (рис. 2).

Вид кривых течения смесей имеет более сложный характер, однако общая тенденция к снижению вязкости с увеличением скорости сдвига сохраняется. Значения вязкости смесей имеют промежуточные значения между вязкостями обоих гомополимеров. При высоких скоростях сдвига наблюдается сближение кривых течения гомопо-

лимеров и смесей. С возрастанием температуры различия между вязкостями образцов уменьшаются.

Сравнение реологических свойств смесей между собой показывает, что вязкость смеси, содержащей 70% ПА-6, значительно превышает вязкость двух других смесей и приближается к вязкости ПП при обеих исследованных температурах (рис. 3). Подобные аномалии в поведении смеси состава 70 : 30 могут быть вызваны особенностями ее морфологии, поскольку повышенное значение вязкости расплава характерно для смеси, находящейся в области обращения фаз. По-видимому, экстремальный характер зависимостей теплоты плавления и кристаллизации от состава, а также наименьшее по сравнению со смесями других составов увеличение скорости кристаллизации компонентов, наблюдавшиеся в этой смеси, вызваны именно аномально высоким значением ее вязкости.

Таким образом, во всей области исследованных составов в присутствии полипропилена ПА-6 кристаллизуется значительно быстрее гомополимера и, наоборот, ПА-6 ускоряет кристаллизацию ПП. Однако следует отметить, что ПП кристаллизуется в присутствии кристаллического ПА-6, тогда как при кристаллизации ПА-6 полипропилен находится в расплаве. Выяснение меха-

низма взаимного влияния компонентов требует более детальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *You Changjiang, Wei Xiuping // China Synth. Rubber Ind.* 1992. V. 15. № 2. P. 115.
2. *Barlow J.W. // 34th IUPAC Int. Symp. Macromol. Book Abstrs. S.I. Prague, 1992.* P. 5/2.
3. *Porter R.S., Wang Li-Hui // Polymer.* 1992. V. 33. № 10. P. 2019.
4. *Nadkarni V.M., Shingankuli V.L., Jog J.P. // J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 48. P. 339.
5. *Yang Hua, Yang Shikun, Chen Yujun // Acta Sci. natur. / Univ. Sunyatseni. Press.* 1988. № 4. P. 125.
6. *Youxi Liu, Yuhua Tong / 34th IUPAC Int. Symp. Macromol. Book Abstrs. Prague, 1992.* P. 700.
7. *Grof I., Durcova O., Jambrich M. // Colloid and Polym. Sci.* 1992. V. 270. № 1. P. 22.
8. *Holsti-Miettinen R., Seppala J., Ikkala O.T. // Polym. Eng. and Sci.* 1993. V. 49. P. 1165.
9. *Zhang R.Y., Luo X.L., Zheng H.F., Ma D.Z. // Chem. J. Chin. Univ.* 1993. V. 14. № 10. P. 1464.
10. *Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров.* Киев: Наукова думка, 1984. Т. 2.

Specific Features of Crystallization in the Blends of Polyamide-6 with Polypropylene

E. V. Konyukhova, A. I. Buzin, N. P. Bessonova, and Yu. K. Godovskii

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—Binary blends of polyamide-6 and polypropylene were examined by differential scanning calorimetry and viscometry. Mutual effect of both components on crystallization was revealed.