

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В МОНОМЕРЕ ПО МЕХАНИЗМУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА¹

© 1997 г. А. Л. Волынский, Л. И. Лопатина, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 30.07.96 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

Приведена методика применения соотношения Донателли, полученного для оценки размеров фазовых доменов во взаимопроникающих полимерных сетках, к полимерным смесям на основе кристаллических полимеров, подвергнутых делокализованному крейзингу в жидких мономерах. Показано, что величина фазовых доменов полистирола в полипропиленовой матрице, вычисленная по формуле Донателли, составляет ~0.1 мкм, что находится в хорошем соответствии с размерами доменов, определенными для данной системы с помощью электронной микроскопии. Это свидетельствует о том, что процессы фазового разделения при образовании классических взаимопроникающих полимерных сеток имеют много общего с соответствующими процессами, происходящими при полимеризации *in situ* в кристаллических полимерных матрицах, подвергнутых делокализованному крейзингу.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы был подробно изучен и охарактеризован особый вид неупругой деформации полимеров, названный делокализованным крейзингом [1]. Этот вид деформации характерен для кристаллических полимеров при их растяжении в физически активных жидких средах. В отличие от классического крейзинга, при котором переход полимера в ориентированное фибрillлярно-пористое состояние происходит внутри локализованных областей – крейзов, в случае делокализованного крейзинга наблюдать индивидуальные крейзы не удается. Тем не менее в последнем случае деформация полимера в жидкой среде также сопровождается эффективным развитием пористости. Такого рода пористость развивается одновременно по всему объему деформируемого полимера подобно тому, как это происходит в материалах, получивших название *hard elastic*.

Важной особенностью делокализованного крейзинга является то обстоятельство, что по мере деформации развивающаяся пористая структура полимера непрерывно заполняется окружающей жидкой средой. В результате такой деформации образуется пористый полимер, содержащий до 100 об. % и более жидкого компонента. С формальной точки зрения можно считать, что при делокализованном крейзинге удается увеличить набухаемость кристаллического полимера более чем на

порядок, так как набухание недеформированного полимера, например ПЭ или ПП, в тех же жидкостях не превышает 10–15 об. %.

Указанное обстоятельство было использовано в работах [2–5] для получения новых видов полимерных смесей на основе кристаллических полимеров (ПЭВП, ПП, ПА-12), деформированных в жидких мономерах или в их растворах по механизму делокализованного крейзинга. По способу получения такие смеси могут быть названы взаимопроникающими полимерными сетками (ВПС). Напомним, что ВПС – это смеси, которые получают при полимеризации *in situ* мономера II в предварительно набухшем полимере I. Главным отличием классических ВПС от отмеченного выше случая получения полимерных смесей на основе кристаллических полимеров, подвергнутых делокализованному крейзингу, заключается в том, что при образовании ВПС происходит набухание в мономере недеформированного полимера.

Одной из важнейших особенностей ВПС является высокая взаимная дисперсность компонентов, которая может существенно влиять на механические и другие свойства. Эта дисперсность формируется в процессе полимеризации *in situ* мономера в полимерной матрице. При формировании структуры ВПС имеет место целый ряд взаимосвязанных физико-химических процессов. В работе [6] был подробно рассмотрен процесс образования ВПС и получено соотношение, позволяющее рассчитать размер фазовых доменов полимера II образующегося в матрице полимера I.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09830).

В настоящий работе сделана попытка использовать соотношение Донателли для определения размеров фазовых доменов в полимерных смесях на основе ПП, деформированного в жидким мономере (стироле) по механизму делокализованного крейзинга. Методика получения полимерных смесей ПП-ПС данного типа представлена в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Донателли [6] вывел полуэмпирическое уравнение для оценки размеров фазовых доменов в полу-ВПС, основанное на термодинамических принципах. При его выводе учитывали изменение свободной энергии системы в результате смешения полимера I и мономера II, изменения свободной энергии в результате возникновения упругой силы в сетке I при полимеризации мономера II, а также изменение свободной энергии расслоения смеси и свободной поверхностной энергии образования доменов. Учет указанных факторов позволил авторам работы [6] получить следующее соотношение для размеров фазовых доменов полимера II, возникающих при полимеризации мономера II в сетке полимера I:

$$D_2 = \frac{2\gamma w_2}{RTv_1\{(1/(1-w_2))^{2/3} - 1/2\}},$$

где D_2 – размер доменов полимера II, w_2 – массовая доля полимера II, γ – межфазное напряжение, v_1 – плотность сшивания полимера I, R – универсальная газовая постоянная и T – температура.

Уравнение Донателли неоднократно подвергали экспериментальной проверке [7, 8] и в большинстве случаев наблюдали хорошее соответствие экспериментальным данным. Необходимо отметить, что уравнение Донателли не учитывает действия внешней силы на полимерную сетку I. В случае истинного энтропийно упругого каучука этот учет достаточно прост. Статистическая теория высокозластичности позволяет рассчитать зависимость равновесной степени набухания полимера от величины приложенного внешнего напряжения (деформации) [9]. Зная эту зависимость, легко подставить в уравнение Донателли равновесную степень набухания, соответствующую величине деформации полимера. В рассматриваемом нами случае механическое напряжение также учитывается при подстановке в уравнение Донателли экспериментально найденного значения концентрации второго полимерного компонента в полученной смеси.

Суть метода получения полимерных смесей состоит в том, что пленку ПП растягивали в стироле, содержащем необходимое количество инициатора и сшивающего агента. После растяжения размеры образца фиксировали и проводили

полимеризацию стирола *in situ* в ПП-матрице. В результате такой процедуры получали смесь ПП и ПС типа ВПС, где ПП-фазу можно рассматривать как сшитую, поскольку кристаллический ПП способен только к ограниченному набуханию в стироле.

Так как уравнение Донателли было получено с использованием классических представлений о структуре сетки истинного, т.е. обладающего энтропийной упругостью каучука, способного самопроизвольно набухать в совместимой с ним жидкости, следует сделать некоторые уточнения относительно особенностей набухания кристаллических полимеров и влияния на этот процесс механической деформации.

Как было показано в работе [1], деформация отожженного ПП в пластифицирующей жидкой среде (стирол является набухающим агентом для ПП [5]) осуществляется по механизму делокализованного крейзинга. В данном случае развитие пористости происходит не в дискретных зонах деформации – крейзах, а однородно по всему объему полимера. Хотя механизм этого явления в полной мере пока не ясен, формально такой случай смешения полимера и совместимого с ним низкомолекулярного агента можно рассматривать как истинное объемное набухание полимера I в мономере II. Именно это обстоятельство и позволяет отнести смеси, получаемые при полимеризации *in situ* в матрицах кристаллических полимеров, вытнутых в жидких, совместимых с ними мономерах, к ВПС.

Такое допущение вполне оправдано, хотя исходный полимер I в данном случае и не является сшитым в общепринятом смысле этого слова. Известно, что кристаллические полимеры, как и сшитые каучукоподобные полимеры, способны к ограниченному набуханию в совместимых с ними жидкостях. Деформация по делокализованному крейзингу кристаллических полимеров в таких средах позволяет значительно увеличить набухаемость полимера [1–5], однако не изменяет ситуации по существу. В связи с изложенным выше кристаллический полимер, находящийся в контакте с набухающей жидкостью и (или) деформированный в ее среде, можно рассматривать как набухший сшитый эластомер, поэтому кажется оправданным попытаться использовать уравнение Донателли для оценки размеров фазовых доменов в получаемых смесях, как это было сделано для истинных ВПС [6–8].

Достаточно предположить, что кристаллиты в структуре ПП, недоступные для растворителя (мономера), являются узлами сетки в сшитом полимере. Отличие от сшитого эластомера заключается в физической природе таких узлов и в неопределенности их функциональности. Тем не менее для использования уравнения Донателли

необходимо каким-то способом оценить, хотя бы приблизительно, молекулярную массу отрезка цепи между сшивками (кристаллитами) M_c . Одним из таких методов является получение изотерм сорбции с последующей их обработкой с помощью теории Флори [10].

Необходимо отметить, что для оценки M_c из сорбционных данных нельзя использовать получаемые в результате полимеризации *in situ* смеси ПП и ПС, так как введение второй фазы в аморфные области ПП сильнейшим образом изменяет его сорбционные свойства [11, 12]. В связи с этим в настоящей работе исследовали сорбцию набухающего агента (CCl_4) в исходные ПП-матрицы, полученные деформированием в набухающей жидкости (гептане) и высушенные после этого в вакууме.

Как было показано [5, 13], структура ПП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, практически не зависит от природы набухающего агента и от последующей полимеризации *in situ*. Деформация кристаллического полимера в совместной с ним жидкости по механизму делокализованного крейзинга изменяет его степень ориентации, но не оказывается ни на степени его кристалличности, ни на значениях температур плавления или кристаллизации. Степень кристалличности ПП, определенная методом ДСК, остается равной 38%, а температура плавления 162°C.

Итак, воспользуемся для оценки эффективного значения M_c в ПП, подвергнутом вытяжке в пластифицирующей жидкости по механизму делокализованного крейзинга, уравнением Флори–Ренера [10]

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \left(\phi_2^{1/3} - \frac{2\phi_2}{f} \right) \right]$$

Здесь $\Delta\mu_1$ – химический потенциал растворителя; ϕ_2 – объемная доля полимера в набухшем образце; d_2 – плотность полимера; \bar{V}_1 – парциальный мольный объем растворителя; χ_1 – параметр межмолекулярного взаимодействия; M_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки; f – функциональность сетки.

Получение экспериментальных изотерм сорбции позволяет провести замену $\Delta\mu_1$ на $RT\ln(p/p_s)$, где p/p_s – отношение парциального давления пара растворителя к давлению его насыщенных паров при данной температуре T . Экспериментальное значение параметра ϕ_2 также дает изотерма сорбции. После преобразований уравнение Флори–Ренера

нера приобретает следующий вид:

$$\frac{\ln(p/p_s) - \ln(1 - \phi_2) - \phi_2}{\phi_2^2} = \chi_1 + \frac{d_2 \bar{V}_1 \left(\phi_2^{1/3} - \frac{2\phi_2}{f} \right)}{M_c \phi_2^2}$$

Кроме M_c неизвестным здесь является значение функциональности сетки f . Если отложить по оси ординат величину $[\ln(p/p_s) - \ln(1 - \phi_2) - \phi_2]/\phi_2^2$, а по оси абсцисс $d_2 \bar{V}_1 \left(\phi_2^{1/3} - \frac{2\phi_2}{f} \right)/\phi_2^2$, то их зависимость должна выразиться прямой линией, из наклона которой можно рассчитать величину M_c , а из отрезка, отсекаемого по оси ординат – величину χ_1 (параметр взаимодействия).

На рис. 1 представлены типичные сорбционные данные для ПП, предварительно деформированного в гептане, построенные в координатах уравнения Флори–Ренера. Для большей части экспериментов наблюдаются отклонения от прямолинейности в областях малых и больших концентраций. Однако наличие большого прямолинейного участка в области средних концентраций позволяет определить M_c .

Разумно предположить, что кристаллиты в ПП связывают по крайней мере десятки макромолекул. Иными словами, один кристаллит служит структурным центром, из которого выходят десятки макромолекул, образующих аморфные области ПП. Напомним, что степень кристалличности исследуемого ПП составляет 38%, т.е. значительная часть полимера находится в аморфном состоянии в межкристаллитном пространстве. В отличие от сшивок, возникающих при вулканизации каучуков, которые можно рассматривать как точечные контакты макромолекул, кристаллиты, являющиеся сшивками в ПП, имеют достаточно большие размеры (сотни ангстрем) и занимают значительную долю объема полимера.

В связи с тем, что f и χ_1 для исследуемых систем неизвестны, расчет уравнения Флори–Ренера проводили для различных f в интервале 2–1000, чтобы проанализировать их влияние на вид кривых. Как видно из рис. 1, при увеличении f кривые полностью сохраняют свой характер, несколько смещаясь по оси абсцисс. При этом наклон прямолинейных участков остается практически постоянным, что доказывает независимость определения M_c от функциональности сетки. При бесконечно больших значениях f уравнение Флори–Ренера

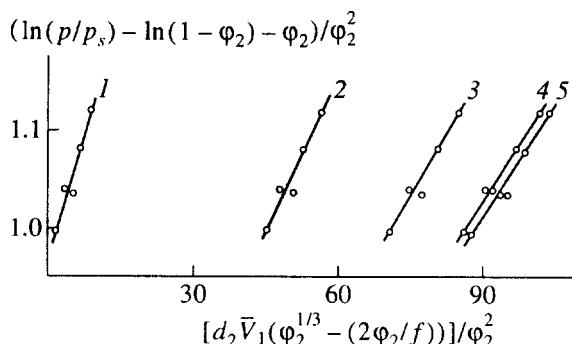


Рис. 1. Сорбция CCl_4 ПП, предварительно деформированным в гептане на 200%, в координатах уравнения Флори-Ренера при величинах функциональности сетки 2 (1), 4 (2), 10 (3), 100 (4) и 1000 (5).

принимает вид

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} \phi_2^{1/3} \right]$$

Высокие значения f , видимо, наиболее точно отвечают выбранной физической модели кристаллического полимера.

Итак, сорбционные данные позволяют независимым способом оценить величину M_c , необходимую для вычисления v_1 , плотности сшивания полимера I (в данном случае ПП, вытянутого в пластифицирующей жидкости по механизму делокализованного крейзинга). Зная M_c , можно найти степень полимеризации P отрезка цепи между сшивками (в данном случае между кристаллитами в ПП).

Рассматривая кристаллический полимер как θ -раствор, можно оценить радиус сферы r_c , центром которой является узел сшивки (кристаллит)

$$r_c = \sqrt{Pa},$$

где a – линейный размер мономерного звена. Число узлов, находящихся на расстоянии r_c , можно рассчитать по уравнению

$$\rho = \frac{1}{4/3\pi r_c^3} = \frac{1}{4/3\pi P^{3/2} a^{3/2}}$$

Тогда плотность сшивки

$$v_1 = \frac{1}{4/3\pi P^{3/2} a^{3/2} N_A}$$

(N_A – число Авогадро).

Теперь для определения размера фазовых доменов ПС в смеси с ПП по уравнению Донателли

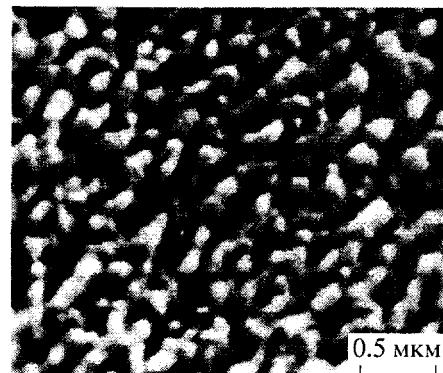


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография смеси ПС-ПП после экстракции ПП.

необходимо знать только величину межфазного натяжения, которую приближенно можно оценить по уравнению Вендта–Оуэнса [14]

$$\gamma = (\gamma_{\text{ПП}}^{1/2} - \gamma_{\text{ПС}}^{1/2})^2$$

Здесь $\gamma_{\text{ПП}}$ и $\gamma_{\text{ПС}}$ – поверхностное натяжение ПП и ПС, равное 32×10^{-5} и 43×10^{-5} Н/см соответственно. Подстановка всех найденных величин в уравнение Донателли дает размер фазовых доменов ПС в ПП-матрице ~ 0.1 мкм.

Для оценки достоверности расчетных данных, полученных с помощью уравнения Донателли, были сделаны попытки экспериментального определения размеров фазовых доменов ПС в смесях, полученных при полимеризации *in situ* стирола в ПП, подвергнутому делокализованному крейзингу. С этой целью образцы смесей ПС-ПП, полученные указанным выше способом, подвергали обработку в декане при повышенной температуре. В этих условиях ПП экстрагируется из объема смеси, в то время как ПС-фаза не растворяется, поскольку является химически сшитой. Микрофотография структуры смеси после такой обработки в растворителе представлена на рис. 2.

После экстрагирования ПП остается ПС-каркас в виде белой пористой пленки. Это однозначно свидетельствует о двойной фазовой непрерывности получаемых смесей. Фаза ПП, выступающая в роли матрицы, была непрерывной изначально, поэтому естественно, что ее непрерывность сохраняется в полученной смеси после полимеризации стирола *in situ*. ПС-фаза оказывается непрерывной, так как образуется в аморфных областях ПП. Аморфные области в кристаллических полимерах формируют непрерывную фазу, а кристаллиты, которые не затрагиваются набухающим растворителем, можно рассматривать как

дискретные включения в непрерывной аморфной матрице.

После растяжения ПП в набухающей жидкости (стироле) в результате делокализованного крейзинга возникает система, которую можно отнести к набухшему аморфному гелю, сшитому кристаллитами. Полимеризация *in situ*, сопровождающаяся фазовым разделением, ввиду несовместимости полимерных компонентов образует систему с двойной фазовой непрерывностью. Как следует из рис. 2, ПС-фаза в сформировавшейся смеси образует ячеистую структуру, построенную из шарообразных элементов, связанных тонкими мостиками в единую сетку. Размеры структурных элементов в таком сетке составляют ~0.1–0.2 мкм, что находится в хорошем соответствии с размерами фазовых доменов, вычисленными по уравнению Донателли.

Хорошее соответствие экспериментальных данных уравнению Донателли кажется весьма неожиданным. Действительно, уравнение Донателли было получено при предположении, что полимерная матрица (полимер I) является истинным энтропийноупругим каучуком. Такое же положение лежит в основе уравнения Флори–Ренера, которое было использовано нами для оценки M_c кристаллического полимера, подвергнутого делокализованному крейзингу. Не вызывает сомнения тот факт, что аморфная фаза в кристаллическом полимере, даже если он находится выше T_c , не является истинным каучуком. Об этом однозначно свидетельствуют механические, сорбционные, теплофизические и другие свойства кристаллических полимеров [15, 16].

Тем не менее можно сделать некоторые предположения о причинах обнаруженного соответствия уравнения Донателли рассмотренным выше экспериментальным данным. Для этого необходимо напомнить некоторые особенности деформации кристаллических полимеров в набухающих жидких средах. Как было отмечено выше, такого рода деформация сопровождается развитием пористости по всему объему деформируемого полимера. В отличие от деформации кристаллического полимера на воздухе, которая сопровождается рекристаллизацией и образованием шейки, процесса рекристаллизации практически не наблюдается до достаточно больших (300–400%) значений удлинения. Более того, растянутый в набухающей жидкости полимер демонстрирует большие обратимые деформации [17] и сильнейшее силовое размягчение [18] при повторной вытяжке. Такое механическое поведение совершенно не характерно для соответствующих полимеров, деформированных на воздухе с образованием шейки.

Эти и некоторые другие экспериментальные данные позволили авторам работы [2] высказать предположение о механизме деформации крис-

таллического полимера в пластифицирующей (набухающей) жидкой среде. Согласно этому механизму, при растяжении набухшего кристаллического полимера в среде той же набухающей жидкости происходит “вырывание” проходных макромолекул из кристаллитов с последующим их растворением в набухающей жидкости. Присутствие жидкости в аморфных областях препятствует рекристаллизации “вырванных” из кристаллитов проходных молекул и способствует их дальнейшей деформации. Данный процесс сопровождается увеличением степени набухания аморфной фазы аналогично тому, как это имеет место при растяжении истинного каучука в набухающей жидкости [9, 19]. В результате растянутый в набухающей жидкости кристаллический полимер приобретает структуру, аналогичную набухшему гелю, узлами спивки в котором служат сохранившиеся кристаллиты. В этой связи становится очевидным, что полимеризация *in situ* жидкого компонента в такой системе протекает так же, как и при образовании классических ВПС. Вероятно, последнее обстоятельство и является причиной соответствия уравнения Донателли полученным экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
2. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
3. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
4. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Занегин В.Д., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 831.
5. Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
6. Donatelli A.A., Sperling L.H., Thomas D.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 5. P. 1189.
7. Yenwo G.W., Sperling L.H., Pulido J., Manson J.A., Conde A. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. № 4. P. 251.
8. Siegfried D.L., Manson J.A., Sperling L.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 4. P. 583.
9. Трелоар Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973.
10. Flory P.J. Principle of Polymer Chemistry. Ithaka; New York: Cornell. Univ. Press, 1953. P. 576.
11. Лопатина Л.И., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 823.
12. Волынский А.Л., Барвинский И.А., Лопатина Л.И., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1382.
13. Лопатина Л.И. Автореф. дис.... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.

14. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. Р. 138.
15. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
16. Чалых А.Е. Диффузия в полимерах. М.: Химия, 1987.
17. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
18. Бондарев В.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
19. Dusek K., Prins W. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. P. 1.

Structure of Polymer Blends Based on Semicrystalline Polypropylene Prepared by Tensile Drawing in Monomer via the Mechanism of Delocalized Solvent Crazing

A. L. Volynskii, L. I. Lopatina, L. M. Yarysheva, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

The application of the Donatelli relationship derived to estimate the dimensions of phase domains in the interpenetrating polymer networks to the polymer-polymer blends based on semicrystalline polymers after their deformation via delocalized crazing in liquid monomers is described. The dimensions of the phase domains of polystyrene in a polypropylene matrix calculated by the Donatelli equation were found to be $\sim 0.1 \mu\text{m}$, and this assessment appears to be in good correlation with the dimensions of phase domains as estimated by electron microscopic observations. This suggests that phase separation induced by the development of classical interpenetrating polymer networks has much in common with the corresponding processes taking place during in situ polymerization in semicrystalline polymer matrices prepared by delocalized solvent crazing.