

УДК 541.64:536.7

СУПЕРПОЗИЦИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ С КРИСТАЛЛИЗУЮЩИМСЯ КОМПОНЕНТОМ¹

© 1998 г. Н. П. Бессонова, С. К. Данчинов, Ю. Д. Шибанов

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 11.12.97 г.

Принята в печать 04.02.98 г.

На основании анализа фазовых диаграмм изучены случаи наложения фазовых превращений в смесях аморфного и кристаллизующего полимеров, имеющих нижнюю критическую температуру расслоения. Показано, что наложение расслоения и стеклования в таких смесях приводит к возвратному стеклование, тормозящему фазовое разделение. Наложение стеклования и кристаллизации приводит к тому, что ниже точки пересечения линий плавления и стеклования кристаллизация вследствие обогащения расплава аморфным компонентом сопровождается концентрационным стеклование, вызывающим резкое подавление кристаллизации.

Исследованию фазового разделения в полимерных смесях посвящено много работ [1–4]. Особое внимание исследователей привлекают смеси, содержащие кристаллизующийся компонент [5–13], в которых возможно наложение различных фазовых превращений – расслоения, стеклования, кристаллизации. Важным условием для формирования фазовой структуры является соотношение между температурой стеклования аморфного компонента и температурой плавления кристаллического компонента.

Наиболее интересным является случай, когда температура стеклования T_g аморфного компонента равна или выше температуры плавления T_m кристаллического. Очевидно, в таких случаях возможно пересечение бинодали с линией стеклования, а линии стеклования – с линией плавления. В последнем случае на конечной стадии изотермической кристаллизации при определенном соотношении компонентов смешанная фаза может стекловать вследствие обогащения ее аморфным компонентом.

Следует отметить, что большинство работ посвящено исследованию смесей, в которых объемная доля кристаллической фазы превышает долю аморфной (не более 30–40%) и является матрицей. Такие смеси обычно имеют сферолитную структуру, что позволяет считать рост кристаллов в них кинетически контролируемым и использовать теорию Гоффмана–Лауритцена. Влияние фазового расслоения на кристаллизацию прояв-

ляется в переходах режимов кристаллизации $2 \rightarrow 3$ [11] и $2 \rightarrow 1$ [14].

Область большого содержания аморфного компонента является мало изученной. Известно лишь, что при увеличении содержания аморфного компонента до 50% зависимость размера ламелей от времени определяется квадратичной функцией, так что рост кристаллов в данном случае – диффузионно контролируемый [13].

В связи с этим задача данного исследования состояла в изучении специфики развития морфологии в аморфно-кристаллических смесях в условиях наложения фазовых превращений в области концентраций, где стеклюющаяся фаза является матрицей.

Для решения поставленной задачи были выбраны смеси кристаллического ПЭГ и аморфного полисульфона. Ранее были проведены исследования топологии фазовых диаграмм этих смесей в широком диапазоне ММ компонентов [15]. Показано, что смеси имеют фазовые диаграммы, универсальные для исследования наложения фазовых превращений. Смеси характеризуются фазовым разделением типа жидкость–жидкость с НКТР, которая расположена между T_g компонентов. Кривая разделения расположена также немного выше кривой плавления, и кристаллизация смеси может протекать как из гомогенного, так и из двухфазного расплава.

В смесях наблюдается также суперпозиция расслоения и стеклования, причем в отличие от смесей с ВКТР наложение происходит при повышении температуры.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32523а).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на смесях полиариленсульфоноксида (**ПАСО**), содержащего концевые гидроксильные группы, и ПЭГ. Характеристики исходных гомополимеров и способы получения смесей содержатся в работе [15].

Температуры и параметры переходов (плавление, стеклование, вторичные релаксационные переходы) измеряли методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа. Калориметрические исследования проводили на микрокалориметре DSC-7 фирмы "Perkin-Elmer". Скорость изменения температуры в стандартных условиях составляла 10 или 20 град/мин. В случае необходимости использовали более низкие скорости и экстраполировали температуры переходов на нулевую скорость изменения температуры.

Динамические механические свойства (модуль Юнга и тангенс угла механических потерь) измеряли резонансным методом на установке ВЭЛ-1. Образец в форме волокна диаметром ~0.1 мм или узкой полоски с характерными размерами $0.1 \times 1 \text{ mm}^2$ подвешивали вертикально в зажиме концентратора колебаний, который возбуждался от пьезокерамической пластины. К нижнему концу образца прикрепляли грузик массой ~2 г с магнитом на конце. Колебания нижнего конца образца детектировали индукционной катушкой. Акустическую систему настраивали в резонанс так, что на длине образца укладывалось полволны. Из измеренной резонансной частоты f , рассчитывали модуль Юнга E , используя формулу

$$E = 4\pi^2 M L f_r^2 / S,$$

где L , M и S – длина, масса и площадь поперечного сечения образца соответственно. Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ находили из ширины резонансной кривой на уровне 0.707 по формуле

$$\tan \delta = Q^{-1} = \Delta f / f_r,$$

Исследовали только неориентированные образцы. При небольшой массе используемых грузиков создавались пренебрежимо малые напряжения в образце, которые оказывались существенными только при размягчении всего образца.

При необходимости исследовать расплавы высокомолекулярных образцов их наносили в расплавленном состоянии на оплетку из углеродных волокон и также подвешивали в зажимы описаным выше способом. Поскольку углеродные волокна обладают пренебрежимо малыми в сравнении с полимерами внутренними потерями, такой способ позволяет проводить измерения абсолютных значений $\tan \delta$ и относительные измерения модуля Юнга (его изменение с температурой),

значения которого пропорциональны резонансной частоте такой композиции. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 1 \text{ K}$, модуля Юнга 5% и внутренних потерь 1%.

Эволюцию морфологии исследовали методами обычной, поляризационной и фазово-контрастной микроскопии по проходящему свету. Динамику развития морфологии при фазовом разделении изучали с помощью оптического микроскопа. Радиус сферолита или характерные размеры других морфологических образований в зависимости от времени измеряли по измерительной линейке окуляра микроскопа или при помощи цифрового анализа изображений. Цифровой анализ изображений проводили после записи изображения, полученного телекамерой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовая диаграмма высокомолекулярных смесей ПАСО ($M = 35000$) + ПЭГ ($M = 100000$) представлена на рис. 1. НКТР расположена между T_g компонентов и вблизи кривой плавления, а кривая точек помутнения пересекает линию стеклования в точке Γ , помеченной на графике. Такое расположение линий переходов позволяет перевести расплав повышением температуры из гомогенной области в двухфазную и затем кристаллизовать двухфазный расплав понижением температуры. По параметрам плавления кристаллической и стеклования аморфной фаз изучали фазовое состояние расплава. Значения T_g и T_m определяются концентрацией соответствующей фазы, а теплота плавления (степень кристалличности α) – концентрацией и объемной долей фазы, богатой кристаллическим компонентом. Исследовали смесь с концентрацией кристаллического компонента (ПЭГ) 30%, т.е. смесь, обогащенную аморфным компонентом (ПАСО), имеющим высокую T_{gl} . Следует отметить, что ПАСО в области изученных температур изотермического фазового разделения является твердым.

В отличие от смесей с ВКТР, где суперпозиция расслоения и стеклования происходит при понижении температуры, в исследуемых смесях с НКТР наложение расслоения и стеклования происходит при повышении температуры. Медленное нагревание такой смеси приводит сначала к фазовому разделению, а затем к застекловыванию фазы, богатой твердым при этих температурах компонентом. Такой тип застекловывания можно, по-видимому, назвать возвратным стеклованием в отличие от обычного стеклования, которое происходит при охлаждении гомогенной смеси.

Скачкообразное повышение температуры гомогенного расплава к температурам ниже точки Γ приводит к фазовому разделению с нарастающим

во времени различием вязкостей фаз, аналогичному тому, как это имеет место в смесях с ВКТР при скачкообразном понижении температуры. После скачкообразного нагрева к температурам выше точки Γ над спинодалью нарастающие флуктуации концентрации фиксируются на полуperiode с высокой концентрацией твердого компонента (рис. 2). Это происходит в результате стеклования на данном полуperiоде в процессе фазового разделения. Взаимодействие двух указанных процессов заключается в том, что расслоение вызывает стеклование одной из фаз, которое в свою очередь тормозит фазовое разделение. С точки зрения теории образования структур в неравновесных условиях это взаимодействие можно назвать отрицательной обратной связью.

Как и в смесях с ВКТР [16], в смесях ПАСО + + ПЭГ при высоких концентрациях аморфного компонента при фазовом разделении выше бинодали, несмотря на помутнение образца, не наблюдается видимых в оптическом микроскопе следов новой фазы с размерами частиц более 1 мкм. Тем не менее закалка из положения выше бинодали приводит к существованию двух T_g и к появлению кристаллической фазы. В скрещенных поляроидах она выглядит как почти однородное слабо светящееся поле. Эти факты позволяют считать расслоение при высоких концентрациях стеклющегося компонента микрорасслоением.

Смесь с 30% ПЭГ не кристаллизуется при закалке из гомогенного расплава. Если такую смесь скачкообразно нагреть и перевести в двухфазную область, а затем выдержать при температуре отжига T_{an} определенное время t_{an} , в течение которого протекает фазовое разделение, то при последующей закалке смесь закристаллизовывается. Кристаллизация происходит в фазе, богатой ПЭГ, что проявляется на ДСК-термограммах в понижении T_g этой фазы и в появлении эндотермы плавления при нагревании закаленных образцов. Теплота плавления отражает диффузионную (раннюю) стадию процесса фазового разделения.

При заданной T_{an} степень кристалличности нарастает со временем и выходит на предельное для данной температуры значение (рис. 3). Постоянная времени уменьшается до $T = 135^\circ\text{C}$ (примерно на линии точки Γ) и почти не изменяется при дальнейшем повышении температуры. Ускорение процесса фазового разделения с увеличением перегрева относительно бинодали согласуется с теоретическими предсказаниями. Процесс фазового разделения является обратимым: смесь, выдержанная в двухфазной области при T_{an} ниже точки Γ , становится гомогенной (перестает кристаллизоваться) после ее перевода в гомогенную область уже через ~ 5 мин. Однако если увеличить T_{an} выше точки Γ , время совмещения резко возрастает до ~ 1 ч.

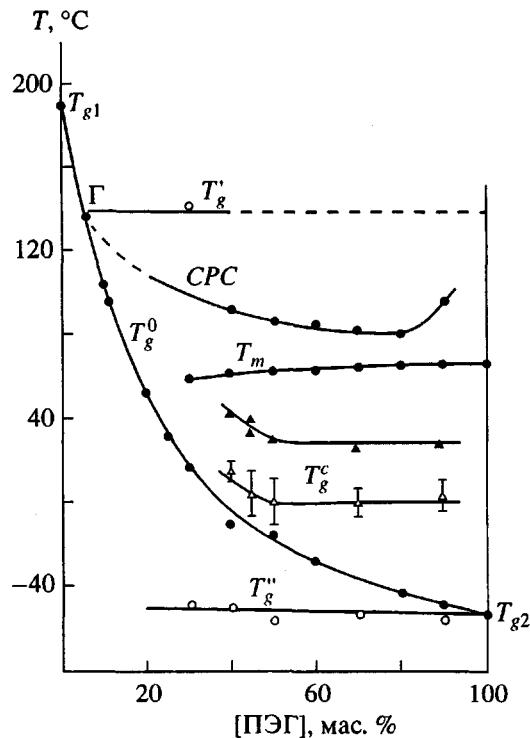


Рис. 1. Диаграмма состояний смеси ПАСО ($M_w = 35\ 000$) и ПЭГ ($M_w = 100\ 000$); CPC – кривая точек помутнения, T_m – линия плавления смесей, закристаллизованных из гомогенного состояния, T_{g1} и T_{g2} – температуры стеклования аморфного и кристаллического полимеров, T_g^0 – кривые стеклования гомогенных аморфизованных смесей, Γ – точка пересечения линий расслоения и стеклования, T_g' и T_g'' – линии стеклования двух фаз с высоким и низким содержанием ПАСО соответственно после отжига при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, T_g^c – температура стеклования смесей, закристаллизованных из гомогенного состояния (по данным динамического механического анализа).

С повышением T_{an} фаза, богатая ПЭГ, обогащается им во все большей степени, т.е. фазовое разделение становится все более полным. На это указывает рост предельной степени кристалличности с увеличением T_{an} (рис. 4) и понижение T_g закаленных смесей (рис. 5). Зависимость степени кристалличности от T_{an} можно поделить на три характерных участка: между температурой помутнения и температурой, соответствующей точке Γ (T_Γ), где происходит быстрый рост степени кристалличности; выше точки Γ до температуры $\sim 170^\circ\text{C}$, где наблюдается более медленный рост α ; область более высоких температур, где α не зависит от T_{an} . Температура стеклования фазы, богатой ПЭГ, измеряемая после закалки отожженных

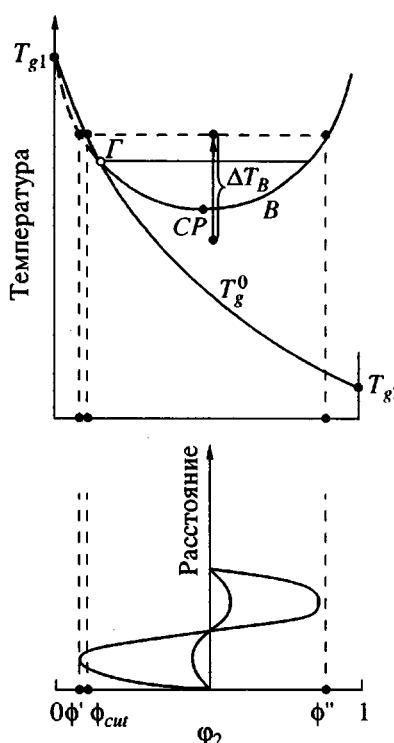


Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси аморфных полимеров с НКТР. CP – критическая точка расслоения, B – бинодаль в отсутствие влияния стеклования, ϕ' и ϕ'' – равновесные концентрации двух фаз, $\Phi_{cut}(T)$ – фиксируемая концентрация, при которой амплитуда флюктуации концентрации ограничивается стеклованием, ΔT_B – перехлаждение; остальные обозначения аналогичны 1.

смесей, плавно понижается до $T_{an} = T_\Gamma$ и затем сохраняется практически постоянной и равной -50°C , что соответствует концентрации ПЭГ в этой фазе $\sim 90\%$.

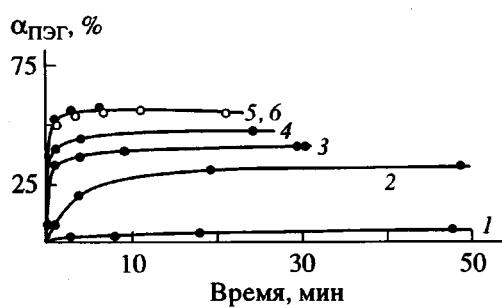


Рис. 3. Зависимости степени кристалличности ПЭГ в смеси ПАСО + ПЭГ с 30% ПЭГ от времени отжига t_{an} в двухфазном состоянии расплава при температуре отжига 115 (1), 125 (2), 135 (3), 150 (4), 170 (5) и 180°C (6).

Таким образом, описанные выше экспериментальные данные показывают, что точка Γ является характерной точкой на фазовой диаграмме, определяющей динамику изменения и конечные концентрации фаз на ранней стадии разделения. Ниже ее концентрации фаз за время порядка нескольких минут достигают конечных значений, близких к концентрациям существующих фаз. При увеличении T_{an} и приближении к точке Γ скорость изменения концентрации увеличивается, а объемная доля фазы, богатой ПЭГ, и его концентрация в этой фазе возрастают (это следует из увеличения конечного значения α и понижения T_g). Эти закономерности характерны для фазового разделения жидких (вязкотекущих) полимерных смесей.

Выше точки Γ концентрации фаз быстро достигают конечных значений, которые слабо меняются с изменением температуры отжига (определенено из T_g фаз). При этом объемная доля фазы, богатой ПЭГ, возрастает на $\sim 30\%$ (рис. 4).

Для полного объяснения различной динамики изменения концентрации ниже и выше точки Γ необходимы реологические исследования, однако на основании полученных данных можно предположить, что фазовое разделение на ранней стадии происходит через нарастание концентрационных флюктуаций, которое ниже точки Γ вызывает повышение вязкости фазы, богатой ПАСО. Ниже точки Γ разность концентраций существующих фаз $\phi'' - \phi'$ (рис. 2) быстро возрастает с увеличением температуры. Это приводит к уменьшению T_g фазы, богатой ПЭГ (рис. 5), и росту конечной степени кристалличности этой фазы (рис. 4). Одновременно с повышением $\phi'' - \phi'$ в соответствии с правилом рычага происходит увеличение объемной доли этой фазы, что также вызывает увеличение α . Эти эффекты объясняют быстрый рост α с температурой отжига в диапазоне между температурой расслоения и T_Γ (рис. 4).

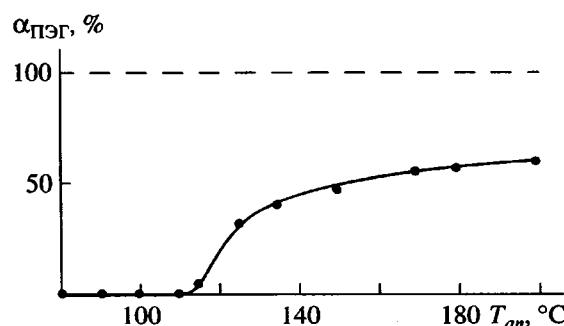


Рис. 4. Зависимость конечной степени кристалличности ПЭГ от температуры отжига (время отжига 30 мин) расплава смеси ПАСО + ПЭГ с 30% ПЭГ.

Стеклование, вызванное изменением концентрации, сдерживает фазовое разделение выше точки Γ , приводит к тому, что концентрация фазы, богатой ПАСО, не достигает равновесной и фиксируется при $\phi_{\text{ст}}$. Концентрации обеих фаз изменяются с температурой медленнее, чем определено бинодалью. По этой же причине медленнее изменяется и объемное соотношение фаз, что объясняет более медленный рост α с T_{an} выше точки Γ (рис. 4).

Выше 170°C происходит расстекловывание фазы, богатой ПАСО, а $\phi^{\prime\prime}-\phi'$ уже практически не меняется. Соответственно α перестает зависеть от температуры.

Для выявления влияния стеклования на кристаллизацию мы исследовали совместимую в расплаве смесь ПАСО ($M_w = 4600$) + ПЭГ ($M_w = 1500$). Как видно из рис. 6, исследуемые смеси имеют точку пересечения линий плавления и стеклования, что свидетельствует о возможности суперпозиции кристаллизации и стеклования. Расплав смеси ниже кривой расслоения гомогенен. Было обнаружено, что при кристаллизации из этого состояния линейная скорость роста радиуса сферолитов постоянна во времени в исследованном диапазоне концентраций. Аналогичный результат был получен и в изученной ранее совместимой смеси полипропиленгликоль (ППГ, $M_w = 400$) + ПЭГ ($M_w = 1500$) [16]. При уменьшении концентрации ПЭГ морфология исследуемой смеси сохраняется сферолитной до тех пор, пока смесь не становится аморфной (при ~30% ПЭГ). Размер сферолитов при этом уменьшается, а их количество на единицу объема увеличивается. Температурные зависимости скорости роста сферолитов, так же как в совместимых смесях ППГ + ПЭГ и смесях полиарилат-ПЭГ [14], хорошо описываются уравнением Гоффмана-Лауритцена с учетом экспериментальной зависимости T_g от концентрации. Изменение наклона происходит при $\Delta T = 12.5$ К, а отношение наклонов составляет 2.5. В настоящее время неясно, с чем связан этот излом: с переходом от кристаллизации с выпрямленными цепями к кристаллизации со сложенными цепями или с переходом режимов кристаллизации 2 → 3. Первый механизм, по-видимому, более вероятен.

Концентрационная зависимость скорости роста для исследуемой смеси сильно отличается от таковой для смеси ППГ + ПЭГ. В области концентраций 40% кристаллизующегося компонента она стремится к нулю. В этой же области концентраций происходит соответственно и резкое падение конечной степени кристалличности. Аналогичные временные, температурные и концентрационные зависимости скорости роста были также обнаружены в смесях полиарилат + ПЭГ [14].

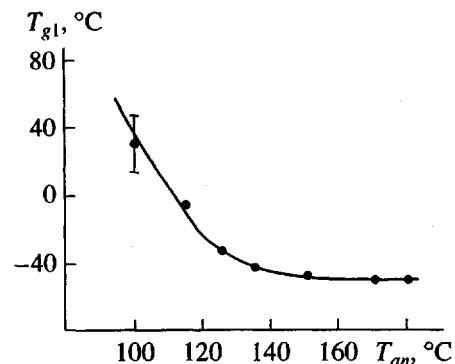


Рис. 5. Зависимость конечной T_g -фазы, богатой ПЭГ, от T_{an} смеси ПАСО + ПЭГ с 30% ПЭГ, закаленной после отжига.

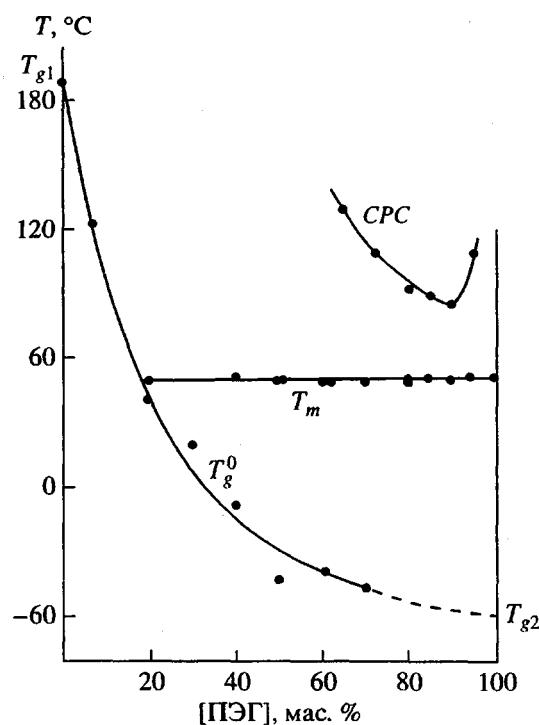


Рис. 6. Диаграммы состояний смеси ПАСО ($M_w = 4600$) и ПЭГ ($M_w = 1500$). Обозначения те же, что и на рис. 1.

Резкое замедление и даже остановка кристаллизации и падение конечной степени кристалличности в области концентраций ПЭГ менее ~60% происходит из-за стеклования расплава. В данной области концентраций кристаллизация вызывает обогащение расплава ПАСО и связанное с этим “концентрационное” стеклование, которое влияет на процесс кристаллизации. Стеклование аморфного компонента, естественно, приводит к повышению вязкости начального расплава

при увеличении содержания ПАСО, что не может не отразиться на кристаллизации ПЭГ.

Принципиальным отличием влияния стеклования от влияния вязкости начального расплава является (помимо чрезвычайно сильного увеличения вязкости по мере кристаллического роста) постепенный переход областей расплава, обогащаемых в процессе кристаллизации ПАСО, в стеклообразное состояние. Очевидно, стеклообразное состояние должно вызывать не только колоссальное нарастание вязкости, но и может привести к затвердеванию. В этом и проявляется взаимосвязь кристаллизации и стеклования.

Механизм такой связи в настоящее время не до конца понятен, однако экспериментальные данные свидетельствуют в пользу связи между кристаллизацией и стеклованием на стадии вторичной кристаллизации, т.е. позади фронта сферолита. В области концентраций до 50% аморфного компонента фронт сферолита растет по закону $R \sim t$, что считается характерным для кинетически контролируемого роста. Движение фронта роста обычно относят к первичной кристаллизации. Лидирующие кристаллизующиеся лучи отторгают аморфный компонент в межлучевое пространство, которое по мере движения фронта обогащается этим компонентом. Вторичная кристаллизация, протекающая в этом межлучевом пространстве позади фронта роста, постепенно замедляется и останавливается концентрационным стеклованием расплава. При таком механизме T_g застекленной части расплава по завершении кристаллизации должна быть равна температуре кристаллизации, что подтверждается опытом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han C.C. // Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems / Ed. by Nagasawa M. 1988. V. 2. P. 223.
2. Higgins G.S. // Self-Order and Form in Polymeric Materials / Ed. by Keller A., Warner M., Windl A.H. London: Chapman and Hall, 1995. P. 129.
3. Snyder H., Meakin P. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1985. V. 73. P. 217.
4. Binder K. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 112. P. 181.
5. Martuscelli E. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 8. P. 563.
6. Amelino L., Martuscelli E., Sellitti C., Silvestre C. // Polymer. 1990. V. 31. № 6. P. 1051.
7. Matsuura M., Saito H., Nakata S., Imai Y., Inoue T. // Polymer. 1992. V. 33. № 15. P. 3210.
8. Saito H., Okada T., Hamane T., Inoue T. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 15. P. 4446.
9. Polymer Blends. Processing, Morphology and Properties / Ed. by Martuscelli E., Palumbo R., Kryszewski N. New York: Plenum Press, 1980. P. 101.
10. Iriarte M., Iribarren J.I., Etxeberria A., Iruin J.J. // Polymer. 1989. V. 30. № 6. P. 1160.
11. De Juana R., Cortazar M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1170.
12. Alfonso G.C., Russell T.P. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1143.
13. Hachmann U., Petermann J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 1633.
14. Годовский Ю.К., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 990.
15. Раджабов Т.М., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1340.
16. Комаричева Л.И., Шибанов Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1436.

Superposition of Phase Transitions in Polymer Blends Containing a Crystallizable Component

N. P. Bessonova, S. K. Danchinov, and Yu. D. Shibanov

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—Within the framework of the analysis of phase diagrams, a superposition of phase transitions in the blends of amorphous and crystallizable polymers with a low critical separation temperature was considered. A superposition of phase separation and glass transition in such blends is accompanied by the recurrent glass transition, which hinders phase separation. Below the intersection point of the melting and glass transition curves, a superposition of glass transition and crystallization leads to the enrichment of the melt with an amorphous component and to crystallization, which is accompanied by a concentration vitrification and results in a dramatic depression in crystallization.