

УДК 541.64:536.7

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В РАСТВОРАХ И СМЕСЯХ ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© 2001 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова, М. В. Белоусов, А. А. Гурьев

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 28.09.2000 г.
Принята в печать 27.12.2000 г.

Методами точек помутнения, РСА, ДТА, поляризационной и электронной микроскопии изучен релаксационный характер фазового распада систем ПП-хлорбензол и ПП-ПВА. Рассчитаны концентрационные зависимости параметра взаимодействия между компонентами. Увеличение скорости охлаждения растворов и смесей ПП приводит не только к значительному смещению пограничных кривых, но и к изменению их формы вследствие смены кристаллического разделения фаз на аморфное.

Свойства полимеров во многом определяются их фазовым состоянием и надмолекулярной организацией. Особый интерес представляют кристаллизующиеся полимеры, наличие в которых кристаллических областей приводит к возрастанию прочности и модуля упругости.

Кристаллизация полимеров является релаксационным процессом, т.е. наблюдаемая температура кристаллизации T_{kp} , равно как и морфология образующихся кристаллических образований, во многом определяется скоростью охлаждения системы [1–3]. Однако работы по изучению влияния скорости изменения температуры на фазовые диаграммы в смесях и растворах полимеров малочисленны. Цель настоящей работы – изучить релаксационный характер кристаллического фазового распада в растворах и смесях ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали изотактический ПП с $M_\eta = 1.2 \times 10^5$ и ПВА с $M_\eta = 3.9 \times 10^5$. Кристаллический ПП очищали переосаждением этанолом из растворов в тетралине [4]. Переосажденный ПП для удаления атактической части промывали в приборе Сокса-

лета ацетоном в течение 50 ч, затем эфиrom в течение 50 ч [5] и сушили при остаточном давлении $\sim 10^2$ Па и 333 К до постоянной массы. ММ образца ПП, определенная вискозиметрически в кипильных растворах (при 358 К) с использованием соотношения $[\eta] = 9.6 \times 10^{-4} M^{0.63}$ [6], равна 1.2×10^5 . Рентгенографически установили, что ПП находится в кристаллическом фазовом состоянии. Рентгенограммы снимали с помощью аппарата УРС-55 в излучении $CrK\alpha$ при режиме напряжение 30 кВ, ток 20 мА в течение 90 мин. Образец ПВА получали фракционированием промышенного продукта по методике [7].

Пленки смесей ПП–ПВА готовили выше температуры плавления ПП и ниже температуры термодеструкции $T_{1/2}$ полимеров. Значение $T_{1/2}$ ПП, определенное со скоростью нагревания 60 град/ч, равно 428 К. Термодеструкция ПВА может начинаться при 508 К [8, 9]. Температура термодеструкции ПВА $T_{1/2}$, при которой теряется половина массы образца за 30 мин, составляет 542 К [10], для ПП – 660 К [10]. В этой связи пленки смесей ПП с ПВА готовили при 440 К, т.е. на 100 К ниже температуры термодеструкции аморфного полимера. Для этого порошки полимеров (с диаметром частиц $\sim 10^{-4}$ м) смешивали, прогревали в течение 40 мин и прессовали под давлением 15 МПа в течение 30 мин, получали пленку толщиной ~ 80 мкм. Затем пленку разрезали на квадратные кусочки размером ~ 3 мм, помещали их в пресс-форму, снова прогревали в течение 40 мин и прессовали

¹ Работа выполнена при поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC-005, 2000 г.).

E-mail: sergey.vshivkov@usu.ru (Вшивков Сергей Анатольевич).

в течение 30 мин. Чтобы добиться однородности пленок, эту процедуру повторяли 3–4 раза. Для оценки степени термодеструкции ПВА определяли его ММ после термообработки вискозиметрически в его растворах в хлороформе с использованием соотношения $[\eta] = 2.03 \times 10^{-4}M^{0.72}$ [6]. Уменьшение M_η ПВА в результате термообработки составило 15%.

Растворы ПП в хлорбензоле квалификации х. ч. готовили при 373 К в течение нескольких суток до образования гомогенных растворов, последнее контролировали, рассматривая их в поляризованном свете.

Температуры кристаллизации T_{kp} ПП определяли методом точек помутнения [11] и ДТА. Для этого растворы ПП и пленки его смесей с ПВА, запаянные в стеклянные ампулы, помещали в терmostат, температуру которого изменяли с разными скоростями от 1 до 360 град/ч. Нагревание начинали с комнатной температуры, охлаждение – с 440 К. За T_{kp} принимали температуру начала помутнения (просветления) системы при охлаждении (нагревании).

Температуры плавления и кристаллизации ПП с помощью метода ДТА измеряли на приборе, изготовленном в НПО “Полимерпласт” (г. Дзержинск). Образец помещали в камеру прибора и нагревали до $T > T_{ll}$ ПП, а затем охлаждали до комнатной температуры. Скорости нагревания и охлаждения составили 180 и 90 град/ч соответственно. По положению экстремума на термограммах определяли температуру плавления и кристаллизации ПП в смеси.

Фазовое состояние растворов и смесей изучали с помощью поляризационного микроскопа “ПОЛАМ-112” и методом РСА. Морфологию выделяющихся из растворов кристаллических образований ПП исследовали также методом электронной микроскопии с помощью микроскопа “Jem-7”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены пограничные кривые для системы ПП–хлорбензол. Видно, что кривые имеют вид, типичный для систем с кристаллическим разделением фаз [11, 12]. Чем больше скорость охлаждения, тем ниже T_{kp} ПП. При низком содержании ПП температуры кристаллического разделения фаз отличаются лишь на несколько градусов. С увеличением концентрации ПП различие в температурах фазового разделения ΔT ,

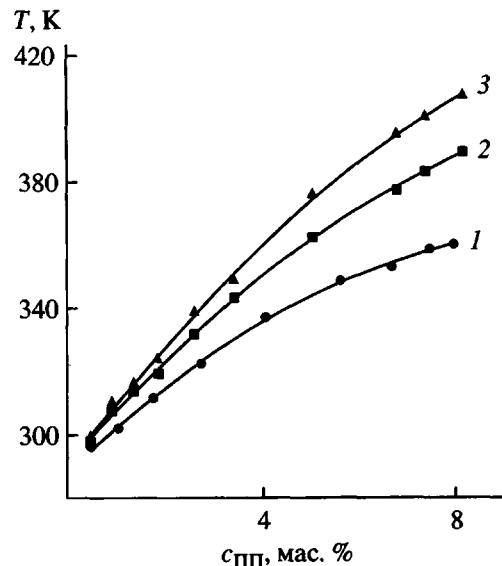


Рис. 1. Пограничные кривые системы ПП–хлорбензол. Скорость охлаждения 120 (1), 5 (2) и 1 град/ч (3).

определенных при разных скоростях охлаждения системы возрастает, и может достигать 50 градусов. Увеличение ΔT с концентрацией полимера обусловлено повышением вязкости растворов, затрудняющей процесс кристаллизации ПП. Для ПП обнаружено, что рост скорости охлаждения его расплава может приводить к изменению температуры кристаллизации на 50–60 К.

Найденные температуры кристаллического разделения фаз растворов ПП в хлорбензоле использовали для расчета параметра термодинамического взаимодействия χ между компонентами. Для этого применили, как в работах [1, 13, 14], модифицированное уравнение, основанное на теории Флори–Хаггинса

$$\frac{1}{T_{kp}} - \frac{1}{T_{kp}^0} = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \varphi_2) - \chi(1 - \varphi_2)^2], \quad (1)$$

где ΔH_2 – энталпия плавления ПП, равная 7669 (Дж/моль) [1], φ_2 – объемная доля ПП, R – универсальная газовая постоянная, V_1 и V_2 – мольные объемы хлорбензола и звеньев ПП соответственно, T_{kp} и T_{kp}^0 – температуры кристаллизации ПП в растворах и расплаве.

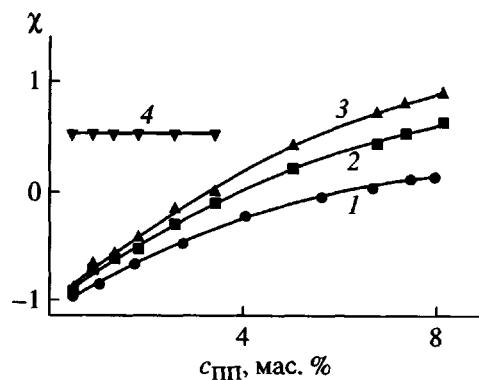


Рис. 2. Концентрационные зависимости χ для системы ПП-хлорбензол. Скорость охлаждения 120 (1), 5 (2) и 1 град/ч (3). Прямая 4 отвечает $\chi_{\text{крит}}$.

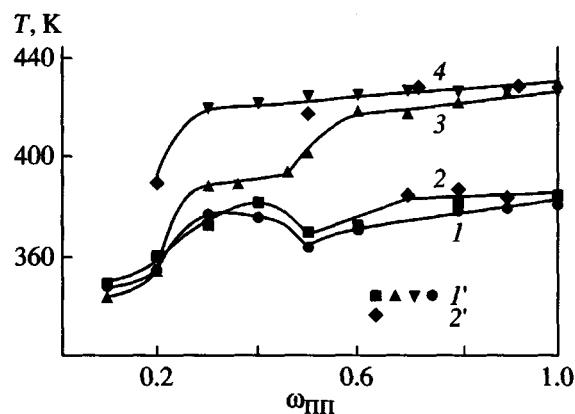


Рис. 3. Пограничные кривые для системы ПП-ПВА. Скорость охлаждения 60 (1), 36 град/ч (2), нагревания 48 (3), 180 град/ч (4). 1' – определено методом точек помутнения, 2' – методом ДТА.

Критическое значение $\chi_{\text{крит}}$ для системы ПП – хлорбензол рассчитывали по уравнению [11]

$$\chi_{\text{крит}} = 0.5 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}} \right)^2 \quad (2)$$

(m – степень полимеризации ПП).

Авторы работы [12] считают более корректным использовать для расчета χ соотношение

$$T = \frac{\Delta H_{\text{пл}} T^0}{RT^0 \left[\frac{\ln \Phi_2}{r_2} + \left(\frac{1}{r_2} - 1 \right) + \chi \Phi_1^2 \right] + \Delta H_{\text{пл}}} \quad (3)$$

Здесь $\Delta H_{\text{пл}}$ – энталпия плавления равновесного кристалла, T и T^0 – равновесные температуры

плавления кристаллов в растворе и монокристалла бесконечно большого размера, r_2 – степень полимеризации.

Как отмечает Wunderlich [1], “значение равновесной температуры плавления ПП остается пока не совсем ясным”. Результаты экстраполяции, используемые для определения равновесной температуры плавления, сильно зависят от степени кристалличности, качества фракционирования, концентрации введенных зародышей. Найденные экстраполяцией значения равновесной температуры плавления ПП находятся в интервале 456–493 К. В этой связи сочли возможным использовать для χ широко используемое уравнение (1), с помощью которого описано фазовое поведение большого числа систем полимер – растворитель [1].

Результаты приведены на рис. 2. Видно, что с увеличением содержания ПП в растворе величина χ возрастает, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами, т.е. наблюдается зависимость, типичная для систем полимер – растворитель [15, 16]. При этом параметр взаимодействия ПП с хлорбензолом в области разбавленных растворов меньше $\chi_{\text{крит}} = 0.53$, что указывает на совместимость компонентов выше кривой ликвидуса. Величина χ , определенная по температурам кристаллизации ПП для разбавленных растворов, является равновесной, поскольку $T_{\text{кр}}$ не зависит от скорости охлаждения. Однако величины χ , рассчитанные для концентрированных растворов, не являются равновесными.

От скорости охлаждения системы зависит не только положение пограничных кривых, но и морфология выделяющихся кристаллических образований ПП-2. Из растворов с $c = 2$ –8% при скорости охлаждения 120 град/ч выделяются кристаллические образования сферолитного типа, а при скорости охлаждения 1 град/ч – более совершенные отдельные кристаллические образования – эдриты. При охлаждении разбавленных растворов образуются не гели, а кристаллические осадки, морфология которых не зависит от скорости охлаждения. С увеличением степени совершенства кристаллических образований, например при переходе от сферолита к монокристаллу увеличивается плотность упаковки макромолекул кристаллических образований. Это должно приводить к ухудшению взаимодействия с растворителем и к возрастанию χ . Действительно, пограничным кривым системы ПП-хлорбензол, определенным с меньшей скоростью охлаждения, отвечают большие значения χ (рис. 2).

На рис. 3 приведены пограничные кривые для системы ПП-ПВА, отвечающие разным скоро-

ствам охлаждения и нагревания смесей. Видно, что в широком диапазоне составов температура плавления ПП изменяется незначительно. Как и для растворов ПП, обнаружена сильная зависимость $T_{\text{кр}}$ от скорости изменения температуры, что связано с релаксационным характером кристаллического разделения фаз. Из рис. 3 также видно, что в зависимости от скорости изменения температуры меняется и форма пограничной кривой. Кривая, определенная при нагревании со скоростью 180 град/ч, типична для систем с кристаллическим разделением фаз [1]. На кривой, полученной с меньшей скоростью нагревания (48 град/ч), в диапазоне составов ПП $0.30 < \omega_{\text{пп}} < 0.45$ наблюдается горизонтальный участок. Такого рода пограничные кривые для систем ПП–алкилацетаты (низкомолекулярные аналоги ПВА) определены в работах [17, 18]. Было показано, что этот вид кривых не случаен, а обусловлен особыми свойствами растворов, в которых для того же полимера реализуется аморфное разделение фаз. При быстром охлаждении, т.е. в условиях, затрудняющих кристаллизацию ПП, на пограничных кривых в указанном диапазоне составов появляется выпуклый кверху участок. Такие пограничные кривые характерны для систем, в которых происходит наложение аморфного и кристаллического разделения фаз [11, 12, 19].

Следовательно, при больших скоростях охлаждения кристаллизация ПП в смесях с $0.30 < \omega_{\text{пп}} < 0.45$ не реализуется. Об этом свидетельствует тот факт, что полученные при скорости охлаждения 60 и 36 град/ч мутные пленки смесей ПП с ПВА с содержанием ПП $\omega_{\text{пп}} < 0.30$ и $\omega_{\text{пп}} > 0.45$ анизотропны, а пленки смесей с $0.30 < \omega_{\text{пп}} < 0.45$ изотропны. Об этом же свидетельствуют данные ДТА. Для смеси с содержанием ПП $\omega = 0.3$ на кривых ДТА не обнаружены пики, свидетельствующие о плавлении ПП, а для систем с $\omega_{\text{пп}} = 0.2$ и $\omega_{\text{пп}} > 0.45$ на кривых ДТА имеются экстремумы, свидетельствующие о плавлении ПП.

Таким образом, увеличение скорости охлаждения растворов и расплавов смесей полимеров приводит к значительному смещению пограничных кривых в область более низких температур, и может привести к изменению формы пограничных кривых, обусловленному изменением типа фазового распада системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984.
2. Тагер А.А., Вишков С.А., Андреева В.М., Тарасова Р.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 592.
3. Тагер А.А., Вишков С.А., Приданникова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 3. С. 566.
4. Kinsinger J.B., Hughes R.E. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. № 11. P. 2002.
5. Nakajima A., Fujiwara H. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 8. P. 723.
6. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
7. Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М., Гумарова Я.Я., Черноскутова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1661.
8. Привалко В.П. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев: Наукова думка, 1984.
9. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
10. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Вишков С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1991.
12. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Химия, 1998.
13. Вишков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 8. С. 1419.
14. Русинова Е.В., Вишков С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1611.
15. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
16. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
17. Вишков С.А., Русинова Е.В., Лемеш О.С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 159.
18. Вишков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1353.
19. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.

Relaxation Character of the Phase Transitions in Polypropylene Solutions and Blends

S. A. Vshivkov, E. V. Rusinova, M. V. Belousov, and A. A. Gur'ev

*Ural State University,
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

Abstract—The methods of cloud points, X-ray diffraction, DTA, and polarization and electron microscopy were used to study the relaxation characteristics of the phase separation in the polypropylene–chlorobenzene and polypropylene–poly(vinyl alcohol) systems. The concentration dependences of the parameter of interaction between the components were calculated. An increase in the cooling rate of solutions and blends results in a considerable shift of the boundary curves and in a change of their shape due to changeover from crystalline- to amorphous-type phase separation.