

УДК 541.64:536.7

***p*–V–T-СВОЙСТВА И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИПРОПИЛЕНА
С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ**

© 2003 г. Х. И. Аль-Итави*, В. Е. Древаль**, В. Н. Кулезнев*,
Е. В. Котова**, Э. И. Френкин**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 05.06.2002 г.
Принята в печать 07.10.2002 г.

Измерены удельный объем, коэффициент термического расширения α и сжимаемость β смесей ПП с ЖК-сополимером *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ в интервале температур 20–300°C и давлении до 300 МПа. Найдено, что в области твердого состояния (до ~70°C) или при температурах, отвечающих вязкотекучему состоянию смеси ($T \geq 173^\circ\text{C}$), величина α по-разному изменяется с ее составом в зависимости от приложенного давления. Высокое давление приводит, по-видимому, к появлению упорядоченности в расплаве ПП. В промежуточном температурном интервале наблюдаются различные по характеру изменения удельного объема, α и β . В области температур плавления и кристаллизации ПП обнаружено экстремальное возрастание α и β для всех составов смесей (100–25% ПП) при незначительном изменении этих параметров для ЖК-сополиэфира. В этом случае можно ожидать развитие локальных напряжений в смеси при ее охлаждении, влияющих на ее структуру. Зависимость удельного объема расплава изученных систем от температуры и давления может быть описана уравнением Тейта, а также выражением типа уравнения Ван-дер-Вальса с параметрами, линейно изменяющимися с составом смеси. Это позволяет расширить возможности технологических расчетов процесса литья под давлением применительно к расплавам смесей полимеров.

p–V–T-характеристики (давление–объем–температура) полимеров представляют значительный научный и практический интерес и традиционно привлекают внимание экспериментаторов и теоретиков. Достаточно сослаться на обзорные работы [1–4]. При этом обычно исследуют *p*–V–T-характеристики для кристаллизующихся и аморфных полимеров. Для ЖК-полимеров, а также смесей полимеров они изучены слабо [5–10]. При этом основная часть исследований посвящена смесям заведомо совместимых полимеров и влиянию давления на фазовое состояние смеси [10]. Однако в подавляющем числе случаев полимеры (по крайней мере, при атмосферном давлении) несовместимы. Предлагаемые для описания *p*–V–T-характеристик теоретические уравнения состояния индивидуальных полимеров не могут быть априори рекомендованы для смесей несовместимых поли-

меров из-за их гетерофазности. Однако здесь может быть полезным использование некоторых хорошо известных эмпирических уравнений, применяемых для индивидуальных полимеров [1, 2]. Заметим, что уравнения оказываются более приемлемыми в случае полимерных расплавов. Можно полагать, что *p*–V–T-характеристики, термическое расширение и сжимаемость смесей полимеров должны быть различными в зависимости от фазового состояния, температур переходов, удаленности системы от этих температур и химической природы компонентов смеси.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию *p*–V–T-характеристик кристаллизующихся и ЖК-полимеров и их смесей на примере смесей ПП с ЖК-сополиэфиром *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ. Смеси ПП с ЖК-полимерами привлекают внимание с позиций улучшения его механических свойств ЖК-компонентом [11].

E-mail: ved@ips.ru (Древаль Вадим Евгеньевич).

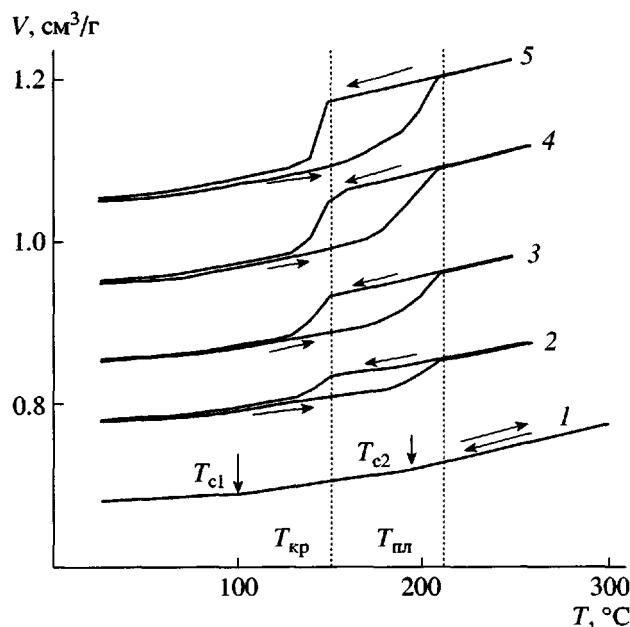


Рис. 1. Зависимость удельного объема смесей ПП–ЖК-сополиэфир от температуры при нагревании и охлаждении (давление 100 МПа). Концентрация ПП в смеси 0 (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 100% (5).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали изотактический ПП фирмы "Шелл" (Голландия) с $M_w/M_n = 4.60$ и $M_w = 2.5 \times 10^5$, ЖК-сополиэфир¹ с $M \sim 3 \times 10^4$ на основе *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ, взятых в соотношении 70 : 30 мол. %.

Исследования при высоких давлениях проводили с помощью дилатометра плунжерного типа [12, 13], при давлении до 300 МПа и температуре до 300°C. Зависимости $V(T)$ расплавов ПП совпадали в пределах $\pm 0.5\%$ с литературными данными, полученными на приборе другого типа (при всестороннем гидростатическом сжатии) [13, 14]. В области твердого состояния этих полимеров расхождение составляло $\sim 1\%$. Нагревание и охлаждение образцов проводили со скоростью 2 град/мин. Снижение скорости нагревания в 2 раза не влияло на полученные результаты. Смеси ПП с предварительно высушенным ЖК-сополиэфиром готовили смешением при 230°C в лабораторном смесителе роторно-плунжерного типа. Перед исследованием в чистом виде ПП и ЖК-сополиэфир подвергали механическому воздейст-

вию в смесителе при тех же условиях, что и их смеси. Режим смешения не влиял на полученные результаты. Размер частиц в смеси изменялся от нескольких микрон до ~ 20 мкм. Образцы смесей для исследования в виде таблеток высотой 15–20 и диаметром 7 мм предварительно формировали в расплаве при 240°C в рабочем узле дилатометра при давлении 50 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости удельного объема V от температуры T при $p = 100$ МПа для ПП, ЖК-сополиэфира и их смесей разного состава. В интервале ~ 70 –205°C темп роста удельного объема ПП постепенно увеличивается, очевидно, вследствие постадийного характера плавления полимера, а также α -релаксации в кристаллитах ПП при 70–90°C из-за наличия в них дефектов [15]. Процесс завершается скачкообразным изменением объема при T_{pl} . После достижения T_{pl} вслед за этим происходит более медленное линейное увеличение объема в области расплавленного состояния ПП. На кривой термического расширения ЖК-сополиэфира наблюдаются два излома как результат микроблочного строения полимера и наличия двух температур стекловидения: T_{cl} , лежащей в области 90–100°C, связанной с размораживанием при нагревании сегментальной подвижности микроблоков, обогащенных ПЭТФ, и высокотемпературной T_{c2} , обусловленной появлением подвижности в микроблоках, обогащенных *n*-оксибензойной кислотой. В области температур на 10–15°C выше T_{c2} сополиэфир образует ЖК-расплав [12]. ЖК-сополиэфир, как и многие другие ЖК-полимеры, обладает низкой степенью кристалличности, которая не превышает $\sim 15\%$ [16]. По-видимому, по этой причине скачок объема при переходе ЖК-сополиэфира из частично кристаллического в ЖК-состояние практически не наблюдается. Величины удельных объемов ЖК-сополиэфира при охлаждении практически совпадают с их значениями при нагревании.

Добавление к ПП до 75% ЖК-полимера не маскирует характерной области резкого изменения удельного объема в циклах нагревание–охлаждение, типичной для кристаллизующихся полимеров. Также видно, что T_{pl} и T_{kp} ПП в смесях практически совпадают с их значениями для чистого ПП. Что касается температур релаксационных переходов ЖК-сополиэфира, то их проявление в

¹ Синтезирован Б.Х. Стрельцом (НПО "Химволокно", Санкт-Петербург).

значительной степени маскируется более сильным изменением удельного объема при тепловом расширении ПП. Аналогичные зависимости $V(T)$ наблюдались нами и при других исследованных давлениях. При этом с ростом давления происходил сдвиг температур переходов в область более высоких значений. Также наблюдалось снижение скачка удельного объема ΔV при плавлении и кристаллизации ПП и его смесей. Независимость температур переходов от состава смеси свидетельствует о том, что ПП и ЖК-сополимер несоставимы по крайней мере до $p = 300$ МПа.

Анализ полученных результатов показывает, что $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ ПП, а также температуры стеклования T_{cl} и T_{c2} ЖК-сополиэфира линейно возрастают с давлением. Соответствующие зависимости могут быть описаны следующими формулами, выполняющимися с точностью $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$:

$$T_{\text{пл}} = 172.9 + 0.32p \quad (1)$$

$$T_{\text{кр}} = 127.22 + 0.24p \quad (2)$$

$$T_{\text{cl}} = 76.91 + 0.24p \quad (3)$$

$$T_{\text{c2}} = 171.55 + 0.18p \quad (4)$$

В этих формулах давление выражено в МПа, а температура – в $^{\circ}\text{C}$. Зависимости T_{cl} и T_{c2} от давления аналогичны приведенным в работе [12] для аналогичного по составу ЖК-сополиэфира. В случае ПП численные величины в формулах (1) и (2) близки к их значениям, найденным в работах [14, 17]. Увеличение $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ с ростом давления вытекает из уравнения Клаузиуса–Клапейрона, а повышение температур стеклования связано в этом случае с уменьшением свободного объема полимера. Изменение температуры стеклования T_c с давлением может быть описано уравнением Эренфеста [18]

$$dT_c/dp = \Delta\beta/\Delta\alpha, \quad (5)$$

где $\Delta\beta$ – разность сжимаемостей выше и ниже T_c , а $\Delta\alpha$ – разность коэффициентов термического расширения при тех же условиях. Изменение α и β с температурой будет рассмотрено подробнее ниже. Здесь же отметим, что в случае T_{cl} при 100 МПа из наших данных следует, что $\Delta\beta/\Delta\alpha \sim 0.50 \text{ МПа}^{-1} \text{ K}$, что в ~2 раза больше коэффициента при p в формуле (3). Это качественно соглашается с данными по стеклованию пяти разных

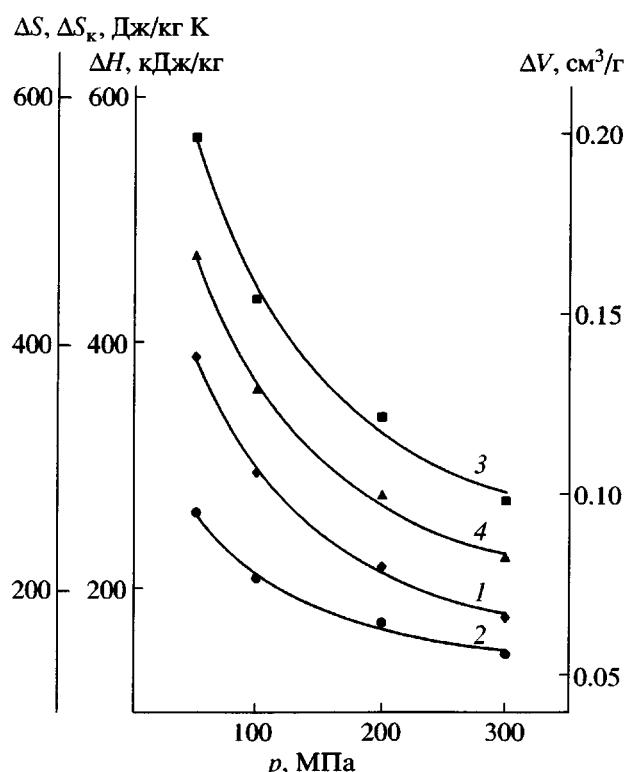


Рис. 2. Зависимость от давления скачка удельного объема при плавлении (1), энталпии плавления (2), общей (3) и конформационной (4) составляющей энтропии плавления для ПП.

полимеров в работе [19], для которых $\Delta\beta/\Delta\alpha$ в 2–3 раза больше $\Delta T_c/\Delta p$, причем величина $\Delta\beta/\Delta\alpha$ оказывается зависимой от давления.

При оценке скачка удельного объема ΔV использовали, как это обычно делается для кристаллических полимеров, разницу между значением V в точке плавления и величиной удельного объема, полученного экстраполяцией начального линейного участка зависимости $V(T)$ на температуру плавления. Установлено, что величины ΔV смесей линейно возрастают с повышением концентрации, а ΔV ПП убывает с увеличением давления (рис. 2).

Из этих величин и зависимости $T_{\text{пл}}(p)$ с помощью уравнения Клаузиуса–Клапейрона была найдена энталпия плавления ΔH для ПП, которая как функция давления приведена на том же рисунке. При расчетах принималось во внимание, что, как следует из полученных методом рентгеновской дифракции данных, независимо от давления степень кристалличности ПП равна 76%. Видно, что ΔH убывает с ростом давления. То же

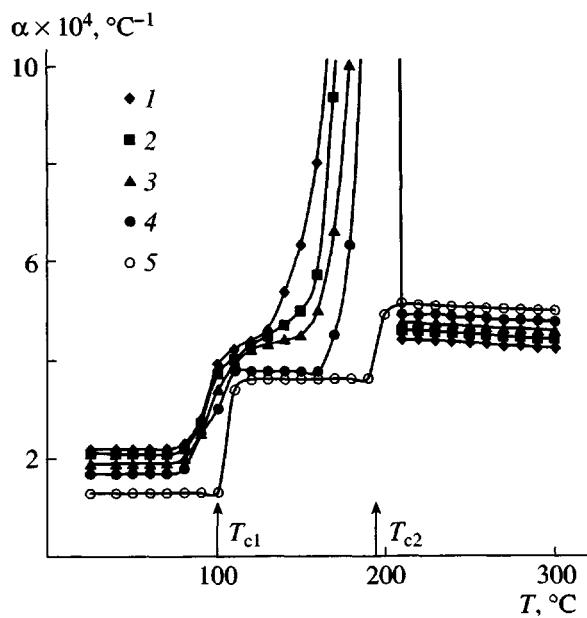


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термического расширения при нагревании смесей, содержащих 100 (1), 75 (2), 50 (3), 25 (4) и 0 мас. % ПП (5). Давление 100 МПа.

происходит и в случае энтропии плавления ПП $\Delta S = \Delta H/T_{\text{пл}}$ и ее конформационной составляющей ΔS_k , рассчитанной из энтропии плавления по методу Манделькерна [20]. Величина ΔS_k является разностью между конформационными составляющими энтропии расплава и кристалла. В случае закристаллизованного ПП элементарная кристаллическая ячейка не меняется под действием давления, и конформационная составляющая энтропии плавления должна оставаться постоянной. Отсюда снижение ΔS_k ПП с увеличением давления должно быть обусловлено снижением конформационной составляющей энтропии расплава. Все это заставляет предположить возрастание упорядоченности в расплаве ПП с увеличением давления. Заметим, что в работе [21] отмечается образование мезофазы в расплавах ПП уже при атмосферном давлении. Вероятно, следствием этой упорядоченности является формирование в ПП при кристаллизации под давлением высокобарической γ -фазы [1].

На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента объемного термического расширения $\alpha = (dV/dT)_p/V$ при нагревании для ПП, ЖК-сополиэфира и их смесей при $p = 100$ МПа. Эти зависимости для смесей в целом имеют три уча-

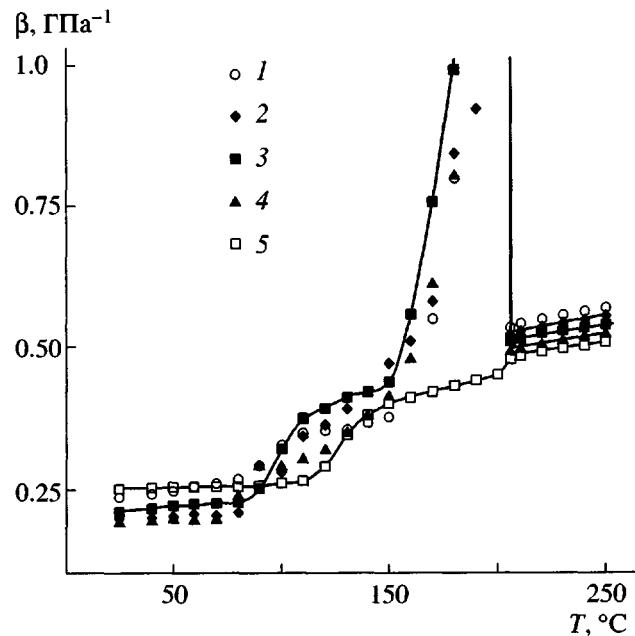


Рис. 4. Температурная зависимость сжимаемости смесей при нагревании в зависимости от состава при 100 МПа. [ПП] = 100 (1), 75 (2), 50 (3), 25 (4) и 0 мас. % (5).

стка в соответствии с релаксационными и фазовыми переходами ПП и ЖК-сополиэфира. В области ниже $\sim 100^\circ\text{C}$ для обоих полимеров и их смесей характерны постоянные значения α . С повышением температуры для ЖК-сополимера происходит ступенчатое возрастание α в ~ 3 и 1.5 раза при температурах $T_{\text{c}1}$ и $T_{\text{c}2}$, обусловленное размораживанием сегментальной подвижности в блоках полимера, обогащенных ПЭТФ в первом случае и *n*-оксибензойной кислотой – во втором. Ступенчатое повышение α происходит и для ПП в области 70 – 100°C , очевидно, вследствие упомянутой выше α -релаксации в его кристаллитах. В смесях параметр α также увеличивается в ~ 2 раза в той же области температур. В отличие от ЖК-сополиэфира все они вблизи $T_{\text{пл}}$ ПП обнаруживают очень резкий рост α из-за накопления в этом полимере аморфной фазы. При $T > T_{\text{пл}}$ α резко снижается и достигает примерно постоянных значений, характерных для расплавов полимеров, которые в зависимости от состава смеси в 2–4 раза выше, чем в твердом состоянии. Качественно подобная картина, но в обратном порядке и в более сильной степени, наблюдается при кристаллизации изученных смесей.

На рис. 4 приведены температурные зависимости сжимаемости $\beta = -(dV/dp)_T/V$ ПП, ЖК-сополимера и их смесей при нагревании под давлением 100 МПа. Изменение β с температурой в общих чертах повторяет соответствующие зависимости коэффициента термического расширения. Это неудивительно из-за существования связи между α , β и свободным объемом материала [18]. Основные отличия в поведении систем разного состава, как и в случае термического расширения, проявляются в области предплавления ПП, когда происходит экстремальное изменение β .

Увеличение давления приводит к повышению температуры переходов и разному изменению α и β с составом смеси в различных температурных областях. Сказанное иллюстрируется данными рис. 5 для коэффициента термического расширения. Видно, что в твердом состоянии при 50°C повышение давления от 50 до 300 МПа вызывает уменьшение α ПП от 2.5×10^{-4} до $1.7 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. В случае ЖК-сополиэфира давление также снижает α в ~1.5 раза, но от 1.5×10^{-4} до $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

При увеличении давления от 50 до 300 МПа для расплава (при 230–290°C) величина α уменьшается в ~2–2.5 раза. Однако α ЖК-сополиэфира на 35–50% больше, чем в случае α ПП, вероятно, из-за упомянутой выше дополнительной упорядоченности в расплаве ПП, возникающей под давлением. Вместе с тем при атмосферном давлении коэффициенты термического расширения обоих полимеров в расплаве становятся практически равными (табл. 1).

В области предплавления ПП происходит очень резкое снижение α при переходе от этого полимера к ЖК-сополиэфиру (штриховые кривые при 150, 160 и 230°C на рис. 5). При этом α обоих полимеров могут отличаться в 4 и более раз. В еще большей степени это отличие отмечалось при кристаллизации исследуемых систем. Однако повышение давления значительно снижает наблюдаемый эффект.

Что касается величин β , то переход от 50 к 300 МПа приводит к снижению сжимаемости обоих полимеров и их смесей в ~2 раза в твердом состоянии и в ~3 раза в расплаве. В отличие от α и независимо от давления значения β изменяются сравнительно слабо при переходе от ПП к ЖК-сополиэфиру в твердом и расплавленном состояниях.

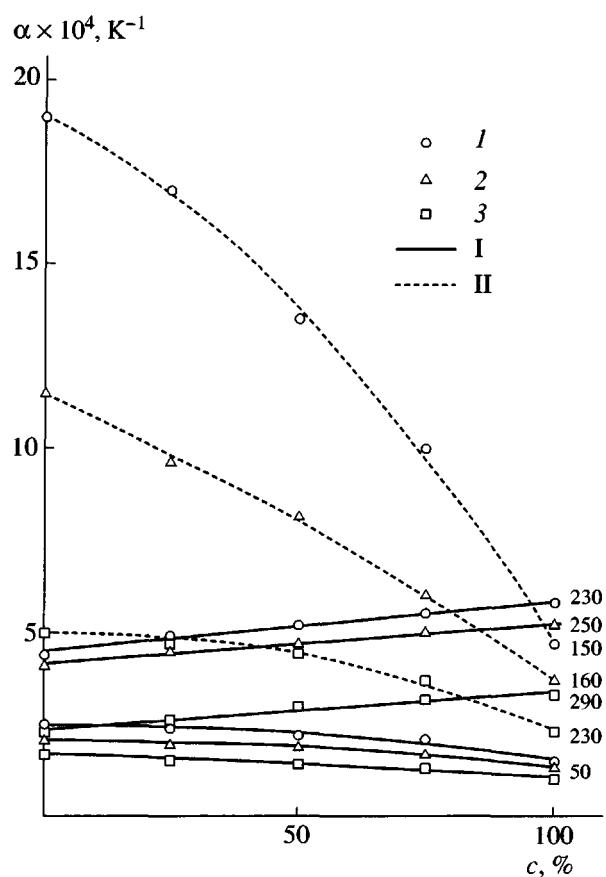


Рис. 5. Зависимость термического коэффициента расширения α от концентрации смеси при давлении 50 (1), 100 (2), 300 МПа (3) и разных температурах (цифры у кривых – температура в °C). I – расплавленное (230, 250 и 290°C) и твердое (50°C) состояния, II – область предплавления.

Представляет интерес количественный анализ зависимости удельного объема изученных смесей от температуры и давления в расплаве. Для этого удобно воспользоваться хорошо известным уравнением Тэйта, которое дает достаточно точное описание p-V-T-характеристик для многих полимеров, особенно в расплавленном состоянии [1, 2, 18].

Таблица 1. Параметры уравнения Тэйта для расплавов полимеров

Полимер	$A, \text{см}^3/\text{г}$	$\alpha_0, ^\circ\text{C}^{-1}$	$B_0, \text{МПа}$	$B_1, ^\circ\text{C}^{-1}$
ПП	1.161	0.00067	149.1	0.004177
ПК	0.800	0.00050	316.6	0.004078
ЖК-сополиэфир	0.678	0.00065	160.8	0.003042

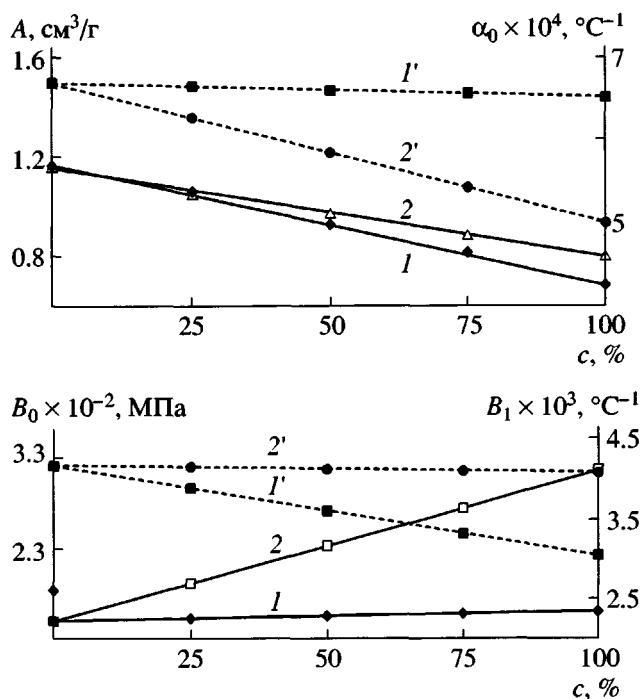


Рис. 6. Зависимость параметров уравнений (7) и (8) от состава смеси выше $T_{\text{пп}}$. ПП-ЖК-сополиэфир (1, 1') и ПП-ПК (2, 2'). 1, 2 – A и B_0 , 1', 2' – α_0 и B_1 .

Уравнение Тэйта может быть записано как

$$V(p, T) = V(0, T) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right], \quad (6)$$

где

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T), \quad (7)$$

$V(0, T)$ – удельный объем как функция температуры при атмосферном давлении

$$V(0, T) = A \exp(\alpha_0 T) \quad (8)$$

В формулах (7) и (8) температура дана в $^{\circ}\text{C}$, α_0 – коэффициент термического расширения при атмосферном давлении, C – эмпирическая посто-

Таблица 2. Параметры уравнения Спенсера–Джилмора для расплавов полимеров

Полимер	$\pi \times 10^{-2}$, МПа	R' , МПа $\text{см}^3/\text{г К}$	ω , $\text{см}^3/\text{г}$
ПП	2.48	0.2527	0.887
ПК	3.86	0.1699	0.682
ЖК-сополиэфир	3.28	0.1766	0.540

янная, принятая для обоих изученных полимеров 0.09696, как это рекомендовано для ПП в работе [2], хотя стандартное значение $C = 0.0894$.

При обработке экспериментальных зависимостей $V(T, p)$ для ПП использовали значения B_0 , B_1 , A , α_0 , приведенные в работах [2, 13]. Их величины для ПП, а также ЖК-сополиэфира, установленные в настоящей работе, приведены в табл. 1. Значения этих параметров меняются с изменением состава смеси линейно при переходе от ПП к ЖК полимеру (рис. 6). При этом уравнение (6) может описывать зависимости $V(p, T)$ изученных смесей в диапазонах температур 170–300°C и давлений 0.1–300 МПа с погрешностью 0.3–0.5%. Учитывая взаимосвязь V с α и β , можно количественно предсказывать величины коэффициента термического расширения и сжимаемости для смесей в расплаве при любом составе смеси в широком диапазоне давлений.

Анализ p - V - T -характеристик, проведенный нами для смесей ПП-ЖК-сополиэфир, был также применен и для смесей ПП с ПК на основе бисфено-ла А. Для смесей ПП-ПК также была установлена линейная зависимость параметров уравнения Тэйта от состава смеси, что подтверждается данными рис. 6. Значения этих параметров приведены в табл. 1. Необходимо отметить также большое прикладное значение полученных зависимостей, приведенных на рис. 6.

В практике переработки полимеров методом литья под давлением (давление до 200 МПа и более) для расчета объема расплава, вмещаемого пресс-формой, часто применяют уравнение состояния Спенсера–Джилмора (типа уравнения Ван-дер-Ваальса) [18, 22]

$$(p + \pi)(V - \omega) = R'(T - \tau), \quad (9)$$

где π – внутреннее давление, ω – объем, занятый молекулами (коволюм), $R' = R/M$ (R – универсальная газовая постоянная), M – масса одного моля кинетической единицы, τ – константа, которую часто принимают равной нулю.

Полученные нами экспериментальные значения констант этого уравнения также линейно зависят от состава смеси компонентов в расплаве. При этом экспериментальные значения $V(T, p)$ совпадают с расчетными с точностью 1.5%. Величины π , R' и ω уравнения (9) для компонентов изученных смесей приведены в табл. 2. В целом урав-

нение Тэйта более точно описывает данные эксперимента.

Установленная возможность количественного описания p -V-T-характеристик изученных смесей вряд ли может быть рассмотрена как следствие несовместности их компонентов и аддитивности свойств последних. Уравнения (6)–(8) содержат четыре параметра A , B_0 , B_1 и α_0 , линейное изменение которых с составом смеси не может быть предвидено исходя из каких-либо предварительных соображений. То же справедливо и в случае формулы (9).

В целом полученные результаты свидетельствуют о том, что p -V-T-характеристики ПП и ЖК-сополиэфира качественно отличаются, а в случае их смесей они определяются наложением соответствующих характеристик компонентов смеси. При этом в области температур, отвечающих как твердому, так и расплавленному состояниям смесей, теплофизические характеристики изменяются аддитивно с изменением содержания ПП или ЖК-полимера, но качественно по-разному в зависимости от приложенного давления. В промежуточной области температур особенности изменения удельного объема и соответствующих его производных по температуре и давлению определяются структурными или релаксационными переходами компонентов смеси, не зависящими от состава, но изменяющимися с давлением. При этом основную роль играют плавление или кристаллизация ПП. Наблюдаемые при этом большие различия термического расширения и сжимаемости ПП и второго компонента смеси (который, как следует из анализа полученных данных, может в этом случае находиться полностью или частично в твердом состоянии) может приводить к возникновению локальных напряжений на границе раздела фаз смеси. В свою очередь это должно влиять на структуру смеси, формирующуюся при кристаллизации ПП и, следовательно, на свойства смеси.

В заключение авторы выражают благодарность В.Г. Куличихину за полезное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhateja S.K., Pae K.D. // Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. 1975. V. 13. № 1. P. 77.
2. Zoller P. // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989. P. VI / 475.
3. Rudolf B., Kressler J., Shimomai K., Ougizawa T., Inoue T. // Acta Polymerica. 1995. V. 46. № 4. P. 312.
4. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
5. Zoller P., Hoeng H.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 1385.
6. Janssen S., Schwahn D., Springer T., Mortensen K. // Macromolecules. 1995. V. 27–28. № 7. P. 2555.
7. Schmidt M., Maurer F.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 6. P. 1061.
8. Privalko P.V., Petrenko K.D., Lipatov Yu.S. // Polymer. 1990. V. 31 № 7. P. 1277.
9. Sato S., Toda S., Hayashi T., Yoshinaga T., Oyanagi Y. // Kobunshi Ronbunshu. 1995. V. 52. P. 97.
10. Nakafuku C. // The Polymeric Materials Encyclopedia. London; New York: CRC Press, 1996.
11. Постема А.Р., Феникс П.Дж. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 36.
12. Древаль В.Е., Куличихин В.Г., Френкин Э.И., Аль-Итави Х.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 64.
13. Zoller P. // Encyclopedia of Polymer Sciences and Engineering / Ed. by Mark H., Bikales N., Overberger C., Menges G. New York: Wiley, 1986. V. 5. P. 69.
14. He J., Zoller P. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1994. V. 35. № 6. P. 1049.
15. Perez J. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 102.
16. Антипов Е.М., Задорин А.Н., Волегова И.А., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 833.
17. Zoller P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 8. P. 1453.
18. Айбиндер С.Г., Алксне К.И., Тюнина Э.Л., Лака М.Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973.
19. Schneider H.A., Rudolf B., Karlon K., Cantow H.J. // Polym. Bull. 1994. V. 32. № 6. P. 645.
20. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
21. Wunderlich B. // Macromol. Chem. Macromol. Symp. 1995. V. 98. P. 1069.
22. Мак-Келви Д.М. Переработка полимеров. М.: Химия, 1966.

The p - V - T -Properties and Temperature Transitions in Binary Blends of Polypropylene with a Liquid-Crystal Polymer

H. I. Al'-Itavi*, V. E. Dreval**, V. N. Kuleznev*, E. V. Kotova**, and E. I. Frenkin**

*Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The specific volume, thermal expansion coefficient α , and compressibility β were measured in the 20–300°C temperature range and at pressures up to 300 MPa for polypropylene blends with a liquid-crystal copolymer of *p*-hydroxybenzoic acid and PETP. In the solid-state region (up to ~70°C) or at temperatures corresponding to the plastic state of a blend ($T \geq 173^\circ\text{C}$), the α value was found to adhere to different dependences on the blend composition at different pressures. High pressures appeared to cause ordering in a polypropylene melt. In the intermediate temperature range, different patterns of a change in the specific volume and α and β values were observed. In the region of the polypropylene melting and crystallization temperatures, α and β increased in a nonmonotonic manner for all blend compositions (100–25% polypropylene), whereas these parameters insignificantly changed for the LC copolyester. In this case, it might be expected that local stresses affecting the blend structure would develop in the blend upon its cooling. The temperature and pressure dependences of the specific volume for the melts of these systems can be described by the Tait equation, as well as by an expression similar to the van der Waals equation with the parameters linearly varying with the blend composition. This finding opens new frontiers to engineering calculations on the die casting process as applied to melts of polymer blends.