ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 6, с. 988–996

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:536.7:532.78

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОД ДАВЛЕНИЕМ В СМЕСЯХ С ДРУГИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2004 г. Б. Ф. Шклярук*, В. Е. Древаль*, В. А. Бочарова**, В. Г. Куличихин*, В. Н. Кулезнев***, Е. М. Антипов*

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

** Московский педагогический государственный университет
119992 Москва, М. Пироговская ул., 1

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

Поступила в редакцию 26.06.2003 г.
Принята в печать 27.10.2003 г.

Методами РСА и ДТА исследованы изотактический ПП и его бинарные смеси с ЖК-сополиэфиром или ПК, закристаллизованные из расплава под давлением $p_{кр}$ до 300 МПа и постоянной скорости охлаждения 2 град/мин. Обнаружено резкое, близкое к ступенчатому, повышение содержания в ПП γ-фазы от ~10 до ~95% при изменении $p_{кр}$ от 50 до 100 МПа. При кристаллизации под давлением 100 МПа добавление к ПП указанных полимеров приводит к снижению содержания γ-фазы и увеличению количества α-фазы. Это объяснено переходом γ-фазы в α-фазу под действием локальных напряжений, возникающих при охлаждении на границе раздела ПП с ЖК-сополиэфиром или ПК из-за сильного различия коэффициентов термического расширения этих полимеров в области температуры кристаллизации ПП.

Изотактическому ПП свойственно широкое проявление полиморфизма. Для него известны α-(α_1- и α_2-), β- и γ-кристаллические модификации и мезофаза [1]. α-Фаза (моноклинная сингония) образуется при кристаллизации ПП из расплава и растворов при атмосферном давлении. Один из способов получения γ-фазы (ромбическая сингония) – кристаллизация ПП под высоким давлением $p_{кр}$, проводимая обычно в изотермических условиях при разных степенях переохлаждения. За последнее десятилетие появился ряд обстоятельных работ по структуре и морфологии γ-фазы, полученной таким способом [2–4]. Из этих данных следует, что практически чистую γ-фазу при степени переохлаждении ΔT = 50°C можно получить при $p_{кр}$ = 200 МПа. Из зависимостей содержания γ-фазы ПП от степени переохлаждения (температуры кристаллизации) при фиксированных $p_{кр}$ следует, что практически чистая γ-фаза ПП наблюдается при $p_{кр}$ = 125 МПа и $T_{кр}$ = 165°C.

E-mail: antipov@ips.ac.ru (Антипов Евгений Михайлович).

Известно, что добавление полимерных и неполимерных компонентов к расплаву основного полимера влияет на его кристаллизацию [6]. Отдельные сведения существуют и о влиянии добавок на появление γ-фазы в ПП при его кристаллизации. Так, авторы [7] наблюдали образование γ-фазы ПП в случае кристаллизации при атмосферном давлении в присутствии талька. В работе [8] отмечается снижение порога давления, при котором появляется γ-фаза ПП, при наличии ПК.

В настоящей работе ставятся две задачи: изучение образования γ-фазы в ПП при высоких давлениях и постоянной скорости охлаждения, что ближе к практически реализуемым режимам нежели кристаллизация в изотермических условиях; систематическое исследование влияния полимерных добавок на образование γ-фазы в ПП при охлаждении с постоянной скоростью под давлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали изотактический ПП марки SV-6100 фирмы "Shell" (Голландия) с $M_w = 2.5 \times 10^5$, ЖК-сополиэфир[1]) с $M \approx 3 \times 10^4$ на основе *n*-оксибензойной кислоты и ПЭТФ, взятых в соотношении 70:30 мол. %, ПК на основе бисфенола А марки "Makrolon" фирмы "Bayer AG" (Германия) с $M \approx 3 \times 10^4$. Полимеры подвергали сушке: ПП при атмосферном давлении и 90°C в течение 1 ч, а ЖК-сополиэфир и ПК – в вакууме (остаточное давление 1–2 кПа) при 120°C в течение 6 и 14 ч соответственно. Бинарные смеси ПП, содержащие до 75 мас. % ЖК-сополиэфира или ПК, готовили в лабораторном смесителе роторно-плунжерного типа при 230–240°C. Их образцы для изучения кристаллизации предварительно формовали в дилатометре плунжерного типа, как описано ранее [9, 10]. Кристаллизацию под давлением проводили в том же дилатометре при постоянной скорости охлаждения 2 град/мин после предварительного нагрева образцов до 250°C при том же давлении. Охлаждение осуществляли до комнатной температуры.

Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки "на прохождение" (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке); использовали CuK_α-излучение. Для управления гониометром и регистрации дифракционной картины, дифрактометр оснащен программой "Apparatus for X-ray structural analysis", разработанной в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова. Дифракционную картину сканировали в интервале углов дифракции $2\theta = 8°–38°$, с шагом $\Delta 2\theta = 0.04°$ и временем накопления $\tau = 10$ с. Обработку дифрактограмм проводили пакетом PeakFit ver.4.0. Дифракционные линии аппроксимировали функцией Pearson VII.

ДТА-термограммы снимали на микрокалориметре DSC30 (процессор TA-4000) фирмы "Mettler". При этом сначала проводили изохронный нагрев в диапазоне 20–90°C со скоростью $v = 10$ град/мин, а затем – в диапазоне 90–200°C при $v = 4$ град/мин.

[1] Синтезирован Б.Х. Стрельцом в Научно-производственном Объединении "Химволокно", Санкт-Петербург.

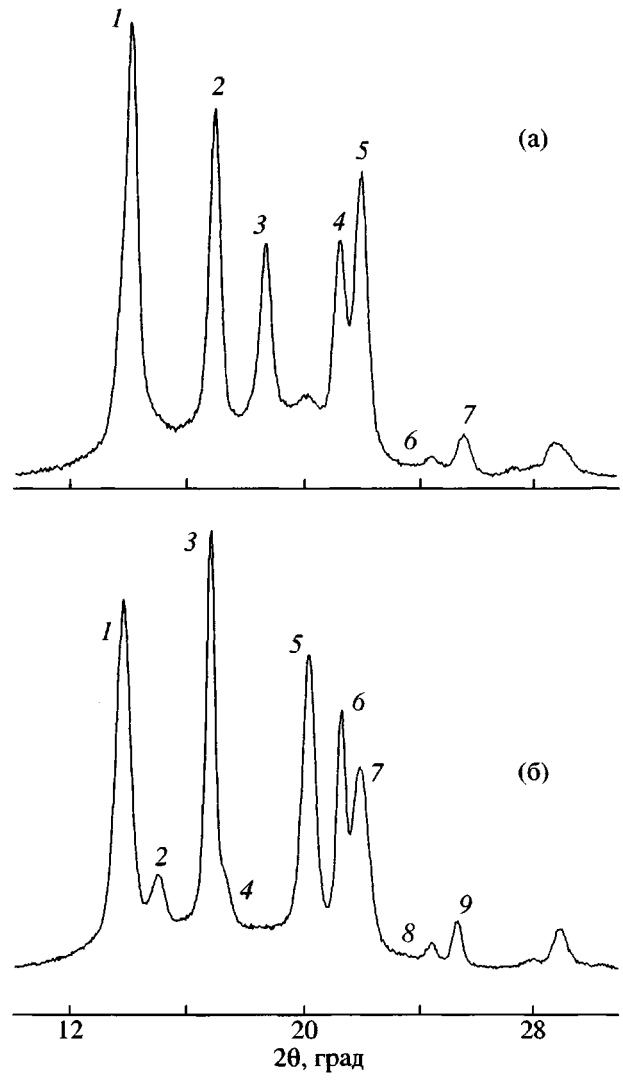


Рис. 1. Дифрактограммы ПП, закристаллизованного при 0.1 (а) и 300 МПа (б). Ниже приведены индексы Миллера (*hkl*) дифракционных рефлексов и, соответствующие им углы дифракции 2θ. а: *1* – (110), 14.06°; *2* – (040), 16.91°; *3* – (130), 18.61°; *4* – (111), 21.21°; *5* – (–131) + + (041), 21.96°; *6* – (131) + (–141), 24.39° и *7* – (150) + (060), 25.51°. б: *1* – (111), 13.80°; *2* – (113), 15.00°; *3* – (008), 16.76°; *4* – (115), 17.33°; *5* – (117), 20.09°; *6* – (202), 21.20°; *7* – (026), 21.92°; *8* – (206), 24.40° и *9* – (0, 0,12), 25.30°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы ПП, закристаллизованного при $p_{кр} = 0.1$ и 300 МПа, т.е. давлениях, при которых в изотермическом режиме кристаллизации этот полимер образует α-фазу в первом случае и γ-фазу во втором [2]. Дифрактограмма на рис. 1а полностью, вплоть до соотношения интенсивностей дифракционных рефлексов, соответствует моноклинной сингонии

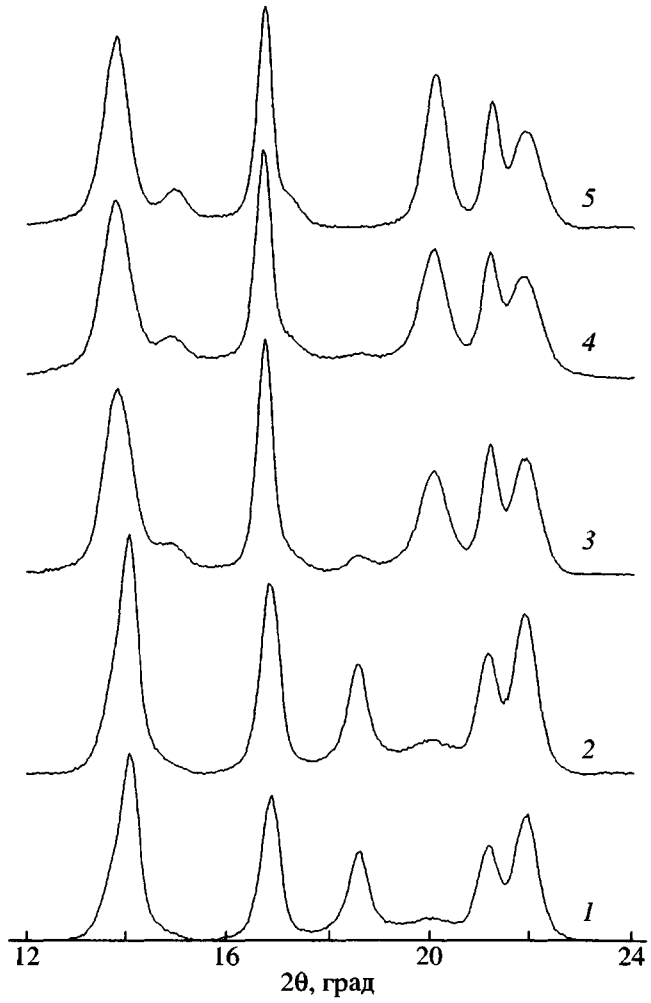


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПП, закристаллизованных при $p_{кр}$ = 0.1 (*1*), 50 (*2*), 100 (*3*), 200 (*4*) и 300 МПа (*5*).

с параметрами элементарной ячейки a = 6.63 Å, b = 20.95 Å, c = 6.44 Å, β = 98.2°. Иначе говоря, исследуемый образец ПП в данном случае образует α-фазу [1]. При $p_{кр}$ = 300 МПа дифрактограмма (рис. 1б) соответствует полному образованию в ПП γ-фазы. При интерпретации этой дифрактограммы следовали работам [1–4]. Принимали, что ПП кристаллизуется в ромбическую сингонию. Приписав дифракционным рефлексам соответствующие индексы Миллера (*hkl*), нашли следующие параметры элементарной ячейки γ-фазы ПП: a = 8.54 Å, b = 9.92 Å, c = 42.25 Å. Использование этого подхода показало также, что после кристаллизации под давлением 0.1 МПа ПП содержит небольшое (~5%) количество γ-фазы. Заметим, что степени кристалличности ПП, закристаллизованного при 0.1 и 300 МПа, близки.

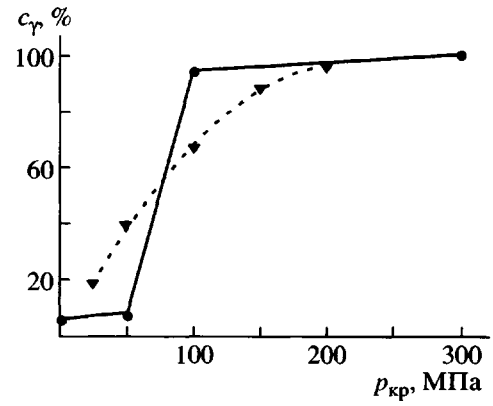


Рис. 3. Зависимость содержания γ-фазы в ПП c_γ от давления при кристаллизации. Штриховая кривая построена по данным работы [2].

Дифрактограммы ПП в промежуточной области давлений кристаллизации 0.1–300 МПа показаны на рис. 2. Видно, что наибольшие изменения дифрактограмм происходят при переходе $p_{кр}$ от 50 к 100 МПа. Результаты, показанные на рисунке, дают возможность количественно определить содержание γ-фазы в ПП в зависимости от $p_{кр}$. Для этого анализировали область углов дифракции 2θ = 12°–24°. Из экспериментальных дифрактограмм вычитали фоновое рассеяние и рассеяние на аморфной составляющей ПП. В качестве меры содержания γ-фазы в ПП, закристаллизованном при $p_{кр} \leq 50$ МПа, использовали отношение интегральной интенсивности дифракционного рефлекса γ-фазы ПП (117) (d = 4.42 Å, 2θ = = 20.1°) к общей интегральной интенсивности. Для образцов, закристаллизованных при $p_{кр} \geq 100$ МПа, мерой содержания α-фазы служило отношение интегральной интенсивности дифракционного рефлекса (130) (d = 4.77 Å, 2θ = 18.6°) к общей интегральной интенсивности.

На рис. 3 представлена зависимость содержания γ-фазы ПП от давления при кристаллизации. Видно, что повышение $p_{кр}$ от 50 до 100 МПа сопровождается резким, близким к скачкообразному, увеличением количества γ-фазы от ~7 до 95%. В то же время, как видно из приведенной на рис. 3 кривой из работы [2], в случае кристаллизации под давлением в изотермических условиях при постоянной степени переохлаждения, равной 50°C, происходит плавное нарастание содержания γ-фазы с увеличением $p_{кр}$. Очевидно, разные зависимости содержания γ-фазы от $p_{кр}$ при кристаллизации ПП в изотермических условиях и при охлаждении с постоянной скоростью связаны как с

термодинамической устойчивостью α- и γ-фаз ПП, так и с кинетикой их кристаллизации. Для изотермической кристаллизации эти особенности рассмотрены в работе [4], а во втором случае они нуждаются в дополнительном исследовании.

Заметим, что по данным [4], до 96% γ-фазы образуется и при изотермической кристаллизации ПП при $p_{кр}$ = 125 МПа и низких степенях переохлаждения, отвечающих температурам кристаллизации ≥165°C. В наших дилатометрических опытах под давлением 125 МПа при охлаждении со скоростью 2 град/мин температура кристаллизации ПП оказывается равной ~157°C [9]. Эта величина близка к приведенным выше 165°C. По-видимому, в условиях неизотермических опытов при $p_{кр}$ = 100 МПа соотношение между скоростью кристаллизации и скоростью охлаждения таково, что успевает произойти почти полное образование γ-фазы.

Изменение фазового состояния ПП с ростом давления кристаллизации согласуется с данными ДТА (рис. 4). Для образцов, закристаллизованных при $p_{кр}$ = 0.1 и 300 МПа, наблюдается по одному эндотермическому пику при 168 и 156°C соответственно. Эти пики отражают плавление α- и γ-фазы ПП. Более высокие $T_{пл}$ для α-фазы ПП по сравнению с γ-фазой отмечаются и для ПП, закристаллизованного под давлением в изотермических условиях [4]. При этом $T_{пл}$ α-фазы оказывается на 6–8°C выше, чем в случае γ-фазы. Однако равновесные температуры плавления фаз отличаются лишь на ~1°C с превышением в сторону γ-фазы [4]. Видно, что переход от кривой *1* на рис. 4 к кривой *3*, которой соответствует $p_{кр}$ = 100 МПа, приводит к расширению эндотермического пика из-за присутствия в образце γ-фазы ПП.

При анализе влияния добавок полимеров на формирование γ-фазы в ПП под давлением представлялось целесообразным исследовать прежде всего изменение величины $p_{кр}$, выше которой может происходить образование этой фазы. Были изучены смеси ПП, содержащие 50% ЖК-сополиэфира или ПК, закристаллизованные при 50 МПа. На рис. 5 представлены экспериментальные дифрактограммы (т.е. дифрактограммы, из которых вычтено только фоновое рассеяние) для указанных смесей. Здесь же приведены дифрактограммы образцов ЖК-сополиэфира и ПК, охлажденных из расплава при давлении 50 МПа, и дифрактограмма образца ПП, закристаллизованного при этом же давлении. Видно, что в ди-

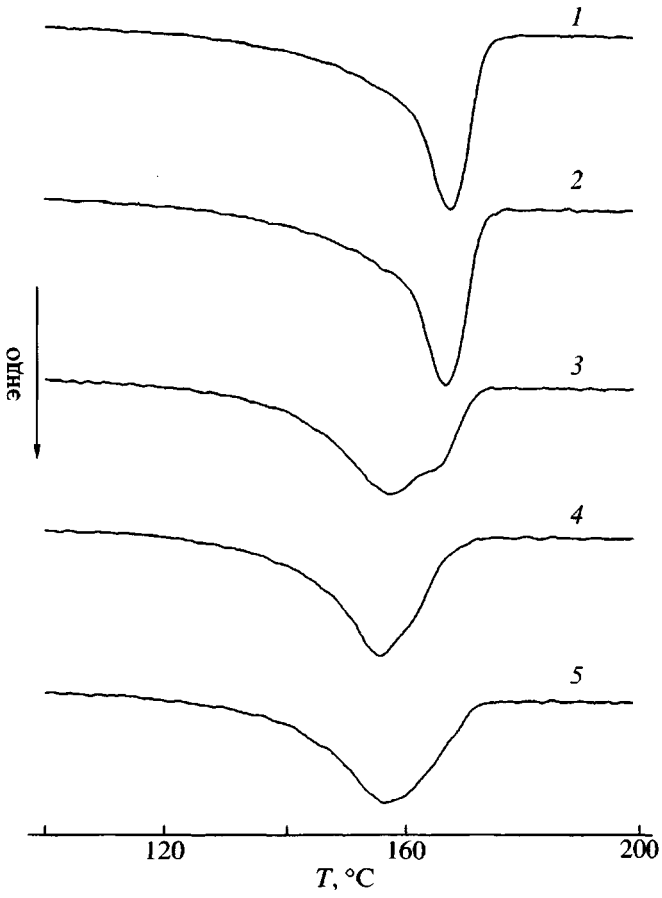


Рис. 4. ДТА-термограммы образцов ПП, закристаллизованных при $p_{кр}$ = 0.1 (*1*), 50 (*2*), 100 (*3*), 200 (*4*) и 300 МПа (*5*).

фрактограммах смесей угловые положения дифракционных рефлексов совпадают с таковыми в дифрактограмме α-фазы ПП. Наблюдаемое изменение интенсивности в некоторой области углов дифракции может быть обусловлено дополнительным рассеянием от присутствия ЖК-сополиэфира и ПК в смесях. При вычитании этого дополнительного рассеяния, с учетом процентного содержания ЖК-сополиэфира и ПК в смесях, все дифрактограммы становятся идентичными. Содержание γ-фазы ПП в этих смесях не превышает 10%, т.е. оно практически такое же, как и в чистой α-фазе ПП (рис. 4). Таким образом, добавление к ПП других полимеров заметно не влияет на величину давления, начиная с которого в нем образуется γ-фаза.

Вместе с тем, авторы работы [8] наблюдали образование γ-фазы в ПП, закристаллизованного под давлением 30 МПа в его смеси с ПК. Однако сравнение полученных в этой работе результатов с данными нашей работы затруднено, так как они

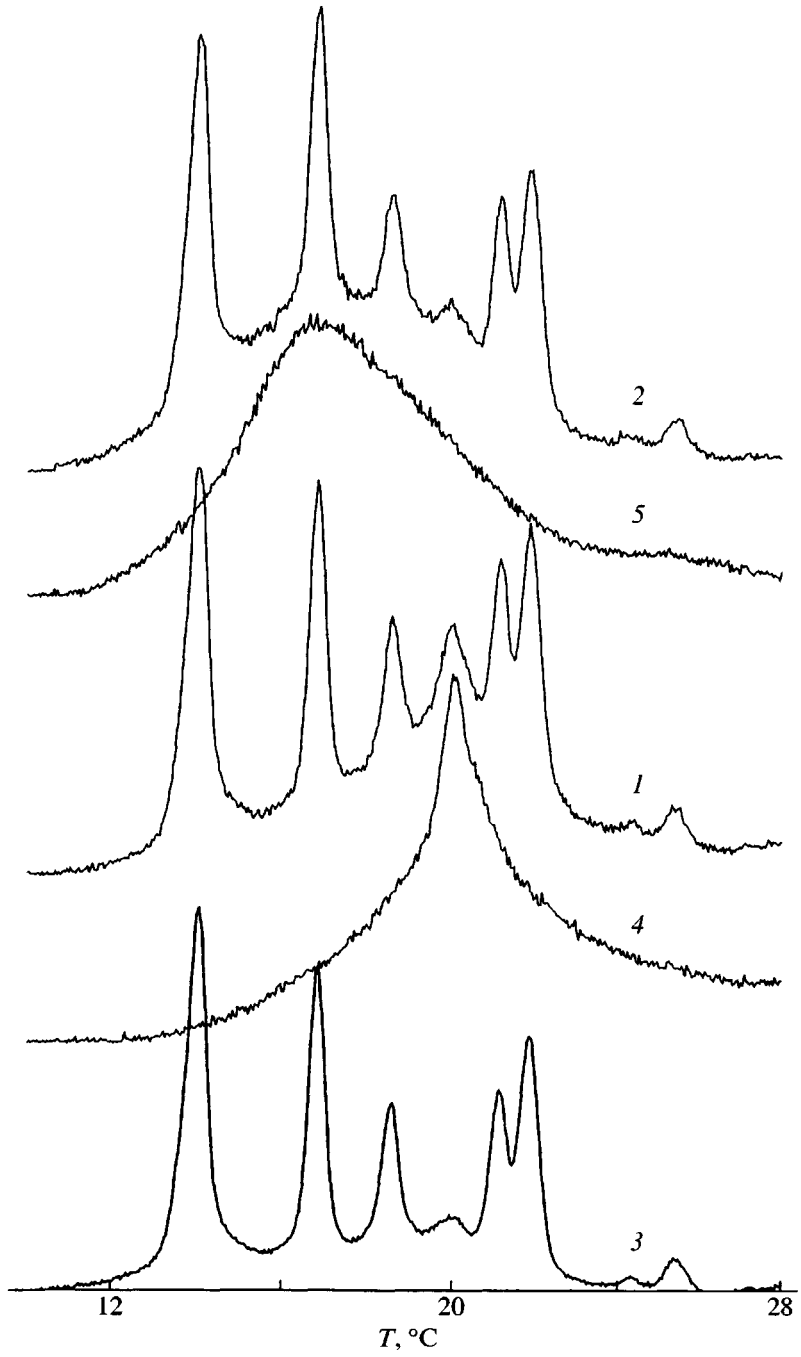


Рис. 5. Дифрактограммы бинарных смесей ПП с ЖК-сополиэфиром (*1*) и ПП с ПК (*2*), содержащих по 50% каждого из компонентов и закристаллизованных при 50 МПа, а также дифрактограммы ПП (*3*), ЖК-сополиэфира (*4*) и ПК (*5*), охлажденных из расплава при таких же условиях.

закристаллизовывали смеси при нелинейном снижении температуры во времени со средней скоростью ~4–5 град/мин. Кроме того, наш расчет компоненты γ-фазы из дифрактограмм смесей отличается от расчета работы [8].

Следующий этап работы состоял в изучении влияния добавок ЖК-сополиэфира и ПК на образование γ-фазы в ПП при давлении, отвечающему интенсивному образованию этой фазы. Были изучены смеси ПП с 15–75% ЖК-сополиэфира или ПК, закристаллизованные при $p_{кр}$ = 100 МПа. На рис. 6 для смесей ПП–ЖК-сополиэфир разного состава представлены дифрактограммы после вычета из них дополнительного, обусловленного

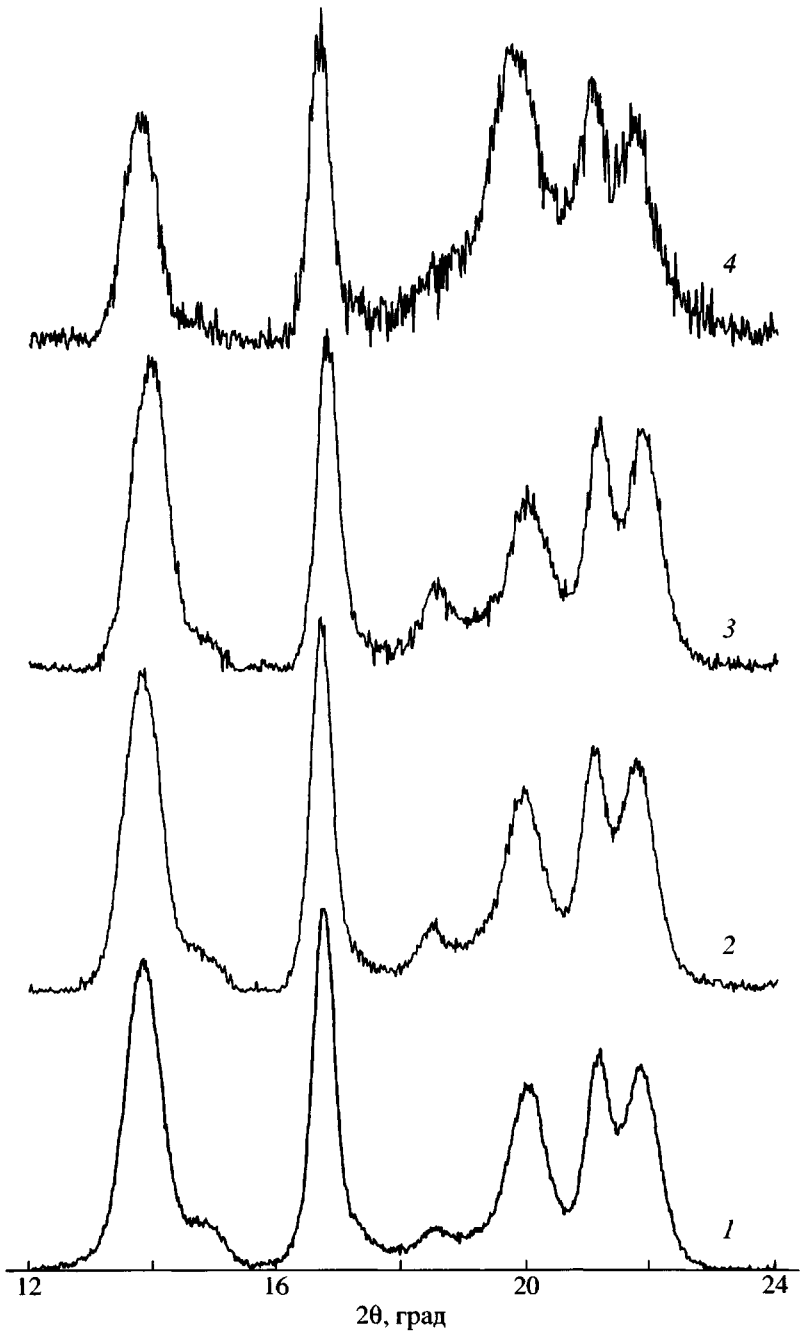


Рис. 6. Дифрактограммы ПП, полученные вычитанием из дифрактограмм смесей ПП с ЖК-сополиэфиром, закристаллизованных при $p_{кр}$ = 100 МПа. Содержание ЖК-сополиэфира в смеси: 0 (*1*), 25 (*2*), 50 (*3*) и 75 мас.% (*4*).

содержанием в смеси некристаллического компонента. Аналогичные дифрактограммы для смесей ПП–ПК показаны на рис. 7. Очевидно, приведенные дифрактограммы смесей отражают рассеяние только на ПП. Здесь же для сравнения даны дифрактограммы чистого ПП, закристаллизованного при 100 МПа. Уже качественное рассмотрение рис. 6 и 7 показывает, что имеет место перераспределение интенсивностей рефлексов ПП, находящегося в смесях разного состава. Это особенно четко видно для ПП в смесях с ЖК-сополиэфиром. При снижении содержания ПП в смеси уменьшается интенсивность рефлексов, отвечающих наличию γ-фазы, и увеличивается интенсивность рефлексов, соответствующих присутствию α-фазы.

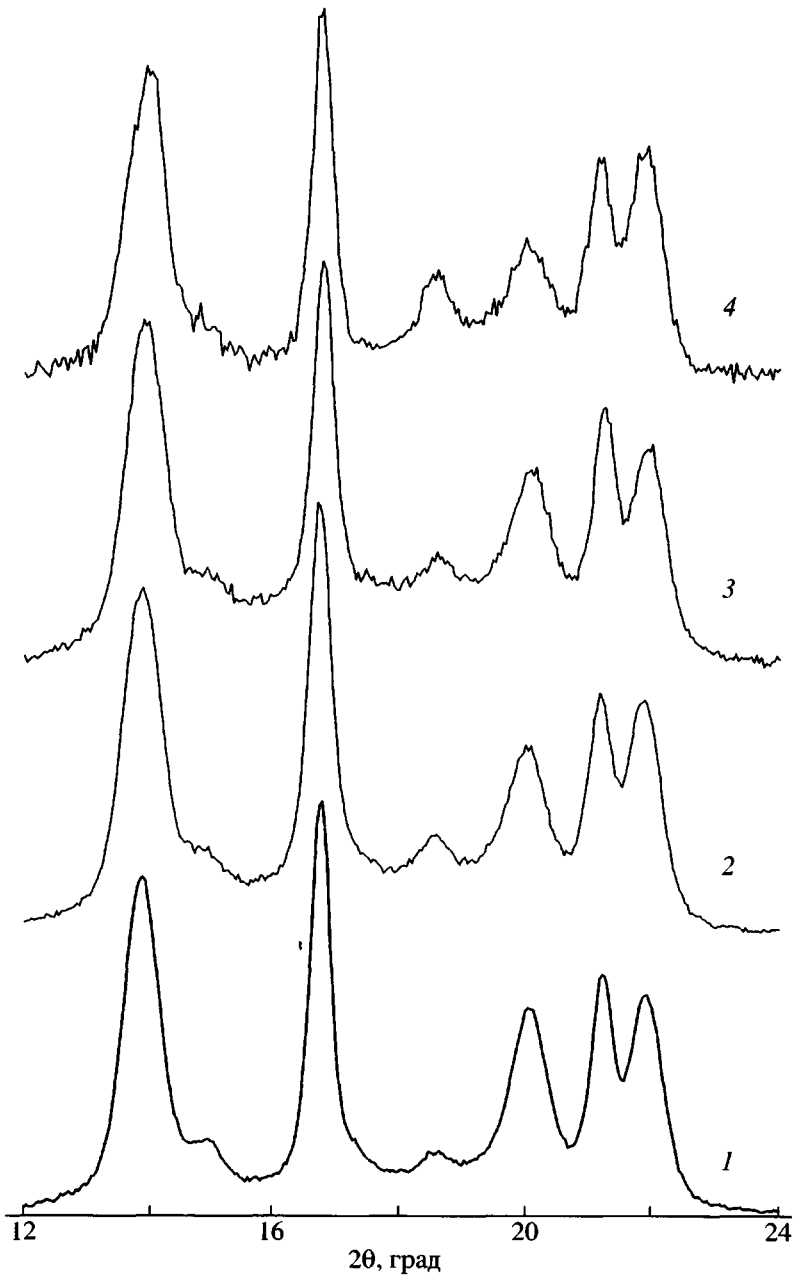


Рис. 7. Дифрактограммы ПП, полученные вычитанием из дифрактограмм смесей ПП с ПК, закристаллизованных при 100 МПа. Содержание ПК в смеси 0 (*1*), 25 (*2*), 50 (*3*) и 75 мас.% (*4*).

Приведенные результаты находятся в согласии с данными, полученными методом ДТА для закристаллизованных из расплава при $p_{кр}$ = 100 МПа смесей ПП с ЖК-сополиэфиром (рис. 8). Видно, что все смеси, содержащие 25–100% ПП, демонстрируют два эндотермических экстремума в области 150–170°C. Соотношение между ними при снижении концентрации ПП изменяется вследствие увеличения интенсивности более высокотемпературного экстремума, отвечающего наличию в ПП α-фазы, плавящейся при 168°C.

По данным рис. 6 и 7, как и в случае рис. 2, было рассчитано содержание γ-фазы в ПП в зависимости от состава смесей, закристаллизованных при $p_{кр}$ = 100 МПа. Результаты такого расчета показывают (рис. 9), что добавление к полипропилену ЖК-сополиэфира или ПК вызывает снижение содержания γ-фазы. Более сильно этот эффект выражен в случае смесей с ЖК-сополиэфиром, когда добавление до 60% этого компонента уменьшает количество γ-фазы от 96 до ~77%, что

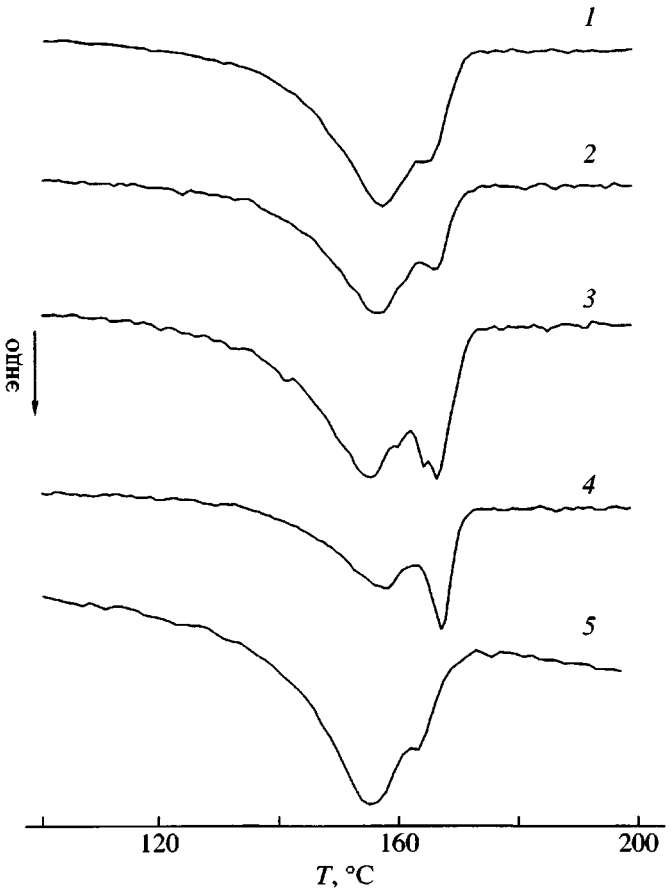


Рис. 8. ДТА-термограммы смесей ПП с ЖК-сополиэфиром, закристаллизованных при $p_{кр}$ = = 100 МПа. Содержание ЖК-сополиэфира в смеси 0 (*1*), 15 (*2*), 25 (*3*), 50 (*4*) и 75 мас.% (*5*).

далеко выходит за доверительные пределы, приведенные на рис. 9.

Казалось бы, можно предположить, что добавляемые полимеры способствуют эпитаксиальному росту той или иной кристаллической фазы ПП. Результаты, полученные методом дилатометрии [9, 10], показывают, что кристаллизация ПП при $p_{кр}$ = 100 МПа происходит в области температур, отвечающих твердому состоянию ЖК-сополиэфира и ПК. Однако в этом случае ПК находится в стеклообразном состоянии, а ЖК-сополиэфир содержит застеклованную ЖК-фазу. Кроме того, оба полимера слабо взаимодействуют с ПП, о чем свидетельствует неизменность температур плавления и кристаллизации ПП в его смесях с обоими полимерами [9]. Все это делает маловероятным эпитаксиальный рост той или иной фазы ПП на поверхности указанных полимеров. Нам представляется, что изменение содержания γ-фазы в ПП в присутствии ЖК-сополимера или ПК обусловлено физико-механическими причинами.

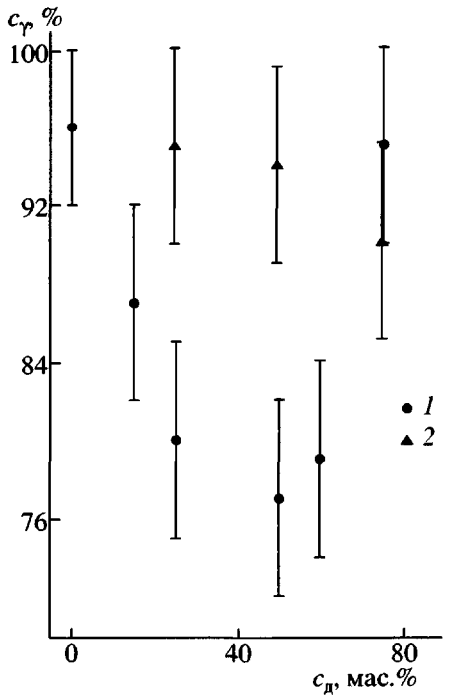


Рис. 9. Содержание γ-фазы c_γ в смесях ПП с ЖК-сопоэфиром (*1*) и ПП с ПК (*2*) в зависимости от концентрации полимера-добавки $c_д$.

Из анализа данных работ [9, 10] следует, что в области температуры кристаллизации ПП под давлением его термический коэффициент объемного расширения в 8–10 раз больше, чем у ЖК-сополиэфира или ПК. Мы полагаем, что в процессе охлаждения в области температуры кристаллизации ПП такое различие должно приводить к развитию механических напряжений на границе раздела компонентов смеси. Это вызывает локальные деформации ПП в смеси при охлаждении и переходу его γ-фазы в α-фазу. Подобные переходы известны для чистого ПП при его деформации [1, 5]. Очевидно, проявление локальных напряжений должно зависеть от концентрации смеси, а также от влияния концентрации на морфологию системы: образование компонентами дискретных или непрерывных фаз, а также взаимопроникающих сеток.

Мы не изучали морфологию исследуемых систем, которая зависит от способа получения смесей и реологических свойств их компонентов [11, 12]. Во всяком случае, результаты [13] демонстрируют типичный пример такой морфологии на примере смесей ПП с ПК. В интервалах концент-

раций ПК 0–40, 40–60, 60–70 и 70–85% авторы этой работы наблюдали соответственно дискретные частицы ПК диаметром 2–6 мкм, его короткие волоконца, взаимопроникающие сетки ПП и ПК и, наконец, дискретные частицы ПП. В целом в той области составов, где добавляемый к ПП компонент существует в виде дискретных частиц или образует вместе с ПП взаимопроникающие сетки, повышение его концентрации, при прочих равных условиях, увеличивает границу раздела фаз. Это должно способствовать локальным деформациям фазы ПП и снижению содержания γ-фазы. В то же время обращение фаз в смеси при дальнейшем увеличении содержания ЖК-сополиэфира или ПК приводит к тому, что добавки будут образовывать непрерывную фазу. Последняя не должна препятствовать термическому сжатию отдельных частиц ПП, обладающих более высоким коэффициентом термического расширения при нагреве или сжатия при охлаждении. По-видимому, с этим связано повышение содержания γ-фазы ПП в смеси, содержащей 75% ЖК-сополиэфира.

Что касается разной степени влияния ПК и ЖК-сополиэфира на содержание γ-фазы в ПП, то этот вопрос требует дальнейшего исследования и прежде всего изучения морфологии смесей указанных полимеров с ПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brückner S., Meille S.V., Petraccone V., Pirozzi B.* // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. № 2–3. P. 361.
2. *Campbell R.A., Phillips P.J., Lin J.S.* // Polymer 1993. V. 34. № 23. P. 4809.
3. *Mezghani K., Phillips P.J.* // Polymer. 1997. V. 38. № 23. P.5725.
4. *Mezghani K., Phillips P.J.* // Polymer. 1998. V. 39. № 16. P. 3735.
5. *Дубникова И.А., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Задорин А.Н., Корниенко Г.Н.* // Высокомолек. соед. А 1995. Т.37. № 12. С. 2025.
6. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
7. *Foresta T., Piccarolo S., Goldbeck-Wood G.* // Polymer. 2001. V. 42. № 6. P. 1167.
8. *Paukszta D., Garbarizyk J., Sterzynski E.* // Polymer. 1995. V. 36. № 6. P.1309.
9. *Аль-Итави Х.И., Древаль В.Е., Кулезнев В.Н., Котова Е.В., Френкин Э.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т.45. № 4. С. 641.
10. *Аль-Итави Х.И.* Дис... канд. техн. наук. М.: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 2001.
11. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М. Химия, 1980.
12. *Utracki L.A.* Polymer Alloys and Blenrs. Munich, Vienna, New York. Hunsen Publ., 1989.
13. *Favis B.D., Therrien D.* // Polymer. 1991. V. 32. № 8. P. 1474.

Phase State of Isotactic Polypropylene Crystallized under Pressure in Blends with Other Polymers

B. F. Shklyaruk*, V. E. Dreval'*, V. A. Bocharova, V. G. Kulichikhin*, V. N. Kuleznev***, and E. M. Antipov***

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

***Moscow State Pedagogical University, ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119992 Russia*

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

Abstract—The isotactic PP and its binary blends with an LC copolyester or polycarbonate crystallized from melt under a pressure p_{cr} of up to 300 MPa and at a constant cooling rate of 2 K/min were studied by X-ray diffraction and DTA. The content of a γ phase in PP was shown to increase sharply, almost in a stepwise manner, from ~10 to ~95%, with a rise in p_{cr} from 50 to 100 MPa. If crystallization was carried out at a pressure of 100 MPa, the addition of the above-mentioned polymers to PP led to a decrease in the content of the γ phase and an increase in the content of an α phase. This phenomenon was accounted for by the γ–α phase transformation under the action of local stresses appearing at the PP–LC copolyester or PP–PC interface upon cooling due to a marked difference in the thermal expansion coefficients of these polymers at the temperature of crystallization of PP.