

На правах рукописи

Баско

Баско Андрей Викторович

**Термическое поведение и структура смесей полиолефинов, поли-3,3-
бис(азидометил)оксетанов и поливинилиденфторида с некоторыми
низкомолекулярными органическими веществами**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук**

Иваново – 2020

Работа выполнена в ФГБУН «Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»

Научный руководитель: доктор химических наук, старший научный сотрудник **Почивалов Константин Васильевич**

Официальные оппоненты: **Ельяшевич Галина Казимировна** доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, главный научный сотрудник

Щербина Анна Анатольевна доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», проректор по науке

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Защита состоится «27» апреля 2020 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.07 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.

Тел.: (4932) 32-54-33. Факс: (4932) 32-54-33. E-mail: dissovvet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке при ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 10 и на сайте университета <http://www.isuct.ru> по ссылке: https://www.isuct.ru/sites/default/files/department/ighu/dissertacionnye-sovety/files/basko_andrey_viktorovich-13022020/dissertaciya_baskoav_final.pdf

Автореферат разослан « » 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Данилова Елена Адольфовна

Актуальность темы.

Известно, что для успешного решения проблем полимерного материаловедения, касающихся разработки новых функциональных полимерных материалов из растворов частично кристаллических (ЧК) полимеров необходимо располагать данными о фазовом равновесии в смесях таких полимеров с низкомолекулярными (НМ) жидкими и кристаллическими веществами. Наиболее полную информацию об этом дают диаграммы состояния указанных смесей в координатах температура – состав.

Как показал анализ литературы, диаграммы состояния принятых к исследованию смесей, интересных с точки зрения получения полимерных мембран, порошков, пористых гранул, разработки рецептуры твердых ракетных топлив и т.п., в научной периодике либо отсутствуют, либо имеют фрагментарный характер.

Поэтому очевидно, что исследования, направленные на изучение термического поведения и структуры смесей ЧК полимеров различной природы с НМ жидкими и кристаллическими веществами с различным уровнем термодинамического сродства к полимеру, которые позволят получить полные их диаграммы состояния, являются актуальными. Актуальность работы обусловлена также получением новых знаний о полимерных системах, а практическая значимость – возможностью использования данных о структуре смесей в различных областях диаграмм состояния при создании новых функциональных полимерных материалов.

Степень разработанности темы.

Известно, что к настоящему времени расчетные методы построения диаграмм состояния еще не достигли предсказательной силы, достаточной для того, чтобы использовать их при разработке технологий получения новых функциональных полимерных материалов. Поэтому для решения этих проблем используется стандартный для физической химии подход, основанный на анализе топологии экспериментальных диаграмм состояния. Для принятых к исследованию в данной работе смесей ЧК полимеров с НМ жидкими и кристаллическими веществами такие диаграммы в литературе либо отсутствуют, либо являются неполными. Имеющиеся же в литературе представления об эволюции структуры гомогенизированных смесей ЧК полимеров с НМ веществами при их охлаждении, носят фрагментарный характер.

Цель работы заключается в исследовании термического поведения и структуры смесей ЧК полимеров различной природы с НМ жидкими и кристаллическими веществами с различным уровнем термодинамического сродства к полимеру.

Достижение этой цели предполагало решение следующих **задач**:

1. Построить с помощью оптического метода полные диаграммы состояния смесей ЧК полимеров с органическими жидкими и кристаллическими НМ веществами.
2. Изучить эволюцию структуры гомогенных смесей различного состава в процессе термически индуцированного фазового распада (ТИФР) и оценить особенности морфологии получаемых из этих смесей капиллярно-пористых тел.
3. Разработать на основе анализа топологии полученных полных диаграмм состояния классификацию смесей ЧК полимеров с НМ веществами.
4. Получить ДСК термограммы исследованных смесей в режиме нагрев, охлаждение, повторный нагрев. Оценить эффективность метода ДСК при построении диаграмм состояния этих смесей и изучении особенностей их структуры.

Научная новизна работы.

1. Впервые получены содержащие дополнительную пограничную линию, отражающую температурную зависимость растворимости НМ вещества в ЧК полимере, диаграммы состояния 14 смесей: полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с н-деканом, н-тридеканом, 1,2,4,5-тетрахлорбензолом (ТХБ), тимолом и диметилтерефталатом (ДМТФ); полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с ТХБ; изотактического полипропилена (ПП) с диоктилфталатом (ДОФ), дибутилфталатом (ДБФ), ТХБ и камфорой; поливинилиденфторида (ПВДФ) с камфорой, поли-3,3-бис(азидометил)оксетана (ПБАМО) с N,N'-диметил-N,N'-динитрометандиамин (традиционно в литературе называемым 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (ДНАП)) и тройной смесью (ТС) пластификаторов, состоящей из ДНАП, N-метил-N'-этил-N,N'-динитрометандиамина, и N,N'-диэтил-N,N'-динитрометандиамина.
2. Появление дополнительной пограничной линии позволило впервые сформулировать детальные представления об эволюции структуры гомогенных смесей при их охлаждении и, соответственно, о механизме формирования капиллярно-пористых тел (мембран, гранул, порошков и т.п.) методом термически индуцированного фазового распада. Получено экспериментальное подтверждение

справедливости этих представлений с помощью оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

3. На основе анализа совокупности полученных экспериментальных данных предложена классификация систем ЧК полимер – НМ вещество по топологии их диаграмм состояния.

4. Впервые получены и детально проанализированы ДСК термограммы исследованных смесей ЧК полимеров с НМ веществами в режиме нагрев, охлаждение, повторный нагрев. Показано, что метод ДСК нельзя использовать в качестве основного при построении полных диаграмм состояния смесей ЧК полимеров с НМ веществами в силу того, что с его помощью положение некоторых пограничных линий может быть определено только приближенно, а некоторые линии не могут быть построены из-за недостаточной чувствительности калориметрической техники.

Теоретическая значимость работы определяется тем, что:

- на основе анализа данных о термическом поведении смесей ЧК полимеров с НМ веществами, отличающимися уровнем термодинамического сродства к полимеру предложена классификация таких систем по топологии их диаграмм состояния;
- показано, что полученные диаграммы состояния содержат пограничную линию, по сути отражающую температурную зависимость степени набухания ЧК полимера и отделяющую область существования набухших полимерных образцов от области их сосуществования с избытком НМ вещества;
- обосновано, что экспериментальные диаграммы состояния отражают термическое поведение смесей ЧК полимеров с НМ веществами, а не фазовое равновесие в них, так как некоторые из присутствующих на них пограничные линии не являются фазовыми, а системы в некоторых областях температурно-концентрационного поля метастабильны.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные полные диаграммы состояния пополняют массив экспериментальных данных и позволяют решать проблемы полимерного материаловедения. В частности, диаграммы состояния смесей ПП с ДОФ, ДБФ, камфорой практически интересны для формирования полимерных мембран; смесей ПЭНП с тимолом – для получения антимикробных упаковочных пленок; а смесей ПБАМО с энергетическими пластификаторами – для разработки рецептуры энергонасыщенных композиций.

Методология и методы исследования.

Методология основана на комплексном подходе к решению поставленных в диссертации задач, заключающемся в систематическом изучении термического поведения смесей ЧК полимеров с НМ веществами и эволюции их структуры при изменении температуры.

В работе применяли методы, реализуемые на оригинальных установках: оптический метод построения диаграмм состояния, метод гидростатического взвешивания, метод изучения структуры смесей на оптическом микроскопе с обогреваемым столиком, а также стандартные методы физико-химических исследований: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), гель-проникающая хроматография (ГПХ), рентгеноструктурный анализ (РСА), растровая электронная микроскопия (РЭМ) и др.

Положения, выносимые на защиту.

1. Полученные полные диаграммы состояния смесей ЧК полимеров различной природы с НМ веществами, отличающимися уровнем термодинамического сродства к полимеру.
2. Представления об эволюции структуры исходно гомогенных смесей ЧК полимеров с НМ веществами различного состава при их охлаждении до комнатной температуры.
3. Предложенная классификация систем ЧК полимер – НМ вещество по типу их диаграмм состояния.
4. Оценка эффективности метода ДСК при построении диаграмм состояния исследованных смесей ЧК полимеров с НМ веществами и изучении особенностей их фазовой и кристаллической структуры.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии во всех этапах работы: поиск и анализ литературы, постановка задач, планирование и выполнение экспериментов, обсуждение и оформление полученных результатов.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями.

Диссертация выполнена в лаборатории III-4 «Физическая химия гетерогенных систем полимер – жидкость» в рамках научного направления Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук «Научные и технологические основы получения

функциональных материалов и нанокompозитов» (номер государственной регистрации 01201260483). Исследования поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 15-08-00203, №19-33-50015, №19-33-90008.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов обусловлена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием комплекса современных физико-химических методов: ДСК, РСА, ГПХ, РЭМ и оптической микроскопии.

Основные результаты работы докладывались на международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего» (Иваново, 2016), VI Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2016), Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017» (Москва, 2017), Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2017), «Кластере конференций 2018» (Суздаль, 2018), Школе-конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2018), XII Всероссийской школе-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2019)

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, общих выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы (200 наименований).

Материалы работы изложены на 175 страницах машинописного текста, включают 54 рисунка, 6 таблиц.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 33 печатные работы, в том числе 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 25 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Глава 1 – обзор литературы, который состоит из трех разделов и заключения.

Первый посвящен анализу традиционных представлений о фазовом равновесии в смесях ЧК полимеров с НМ веществами и обоснованию их недостатков. Во втором изложены основные положения новой концепции о равновесии фаз в таких смесях. В третьем рассматриваются основные методы построения диаграмм состояния систем ЧК полимер – НМ вещество. В заключении приводятся общие выводы по главе и изложена степень разработанности проблемы к началу работы по теме диссертации.

В главе 2 приведены данные об **объектах и методах исследования**. В работе к исследованию были приняты 14 смесей: ПЭНП с н-деканом, н-тридеканом, ТХБ, тимолом и ДМТФ; ПЭВП с ТХБ; ПП с ДОФ, ДБФ, ТХБ и камфорой; ПВДФ с камфорой; ПБАМО различной молекулярной массы с ДНАП и ТС.

При проведении исследований использовались как стандартные (ДСК, ГПХ, РСА, РЭМ, оптическая микроскопия), так и оригинальные (оптический метод построения диаграмм, метод гидростатического взвешивания, метод изучения структуры смесей) методы.

В главе 3 изложены **результаты и их обсуждение**. Эта глава состоит из двух частей. В первой обсуждаются данные о термическом поведении и структуре смесей ЧК полимеров с хорошими, плохими жидкими растворителями и НМ кристаллическими веществами, а во второй – результаты ДСК исследования этих смесей.

3.1. Изучение термического поведения и структуры в смесях ЧК полимер – НМ компонент

3.1.1. Системы ЧК полимер – хороший растворитель

В данном разделе приведены результаты исследования пяти смесей: ПЭНП с н-тридеканом, н-деканом; ПП с ДОФ и ПБАМО различной молекулярной массы с тройной смесью пластификаторов. Эти смеси характеризуются однотипными диаграммами состояния независимо от того, является ли полимер быстро (ПЭНП, ПП) или медленно (ПБАМО) кристаллизующимся. Диаграмма состояния системы ПЭНП –

н-декан отличается от других только существованием бинодали жидкостного равновесия с НКТС, расположенной в области очень высоких ($\sim 280^\circ\text{C}$) температур.

Рассмотрим результаты изучения смеси ПП с ДОФ, являющейся примером подобного типа систем. Применительно к этой смеси использованный нами оптический метод позволяет фиксировать в области составов, обогащенных полимером два происходящих при нагревании события: исчезновение ДОФ в результате его растворения в грануле ПП, которая при этом остается опалесцирующей (1) и превращение этой твердой гранулы в оптически прозрачную жидкость (2). В области составов, обогащенных ДОФ при повышении температуры также наблюдаются два события: образование оптически прозрачной двухфазной системы с четко выраженной границей раздела фаз (3) и превращение этой двухфазной системы в однофазную в результате смешения (4). Причем события (3) и (4) реализуются при одной и той же температуре.

На приведенной на рисунке 1 диаграмме состояния обсуждаемой смеси пограничные линии BD, BC и AB построены по зафиксированным для смесей различного состава значениям температуры, отвечающим событиям (1), (2) и (3-4) соответственно. На этом же рисунке размещены фотографии, демонстрирующие состояние системы при комнатной температуре (фото 1, 4) и температурах, при которых реализуется событие 1 (фото 2), 2 (фото 3) и 3-4 (фото 5, 6).

Из этих фотографий видно, что при повышении температуры смесей в области составов $w_2 > w_{2B}$, образование однофазной опалесцирующей системы (раствора НМ жидкости в ЧК полимере – фото 2) предшествует возникновению оптически прозрачной молекулярной смеси расплава полимера и жидкости (фото 3), т.е. полной аморфизации полимера. Причем на пути, например, от точки К к точке K_1 разрушение кристаллитов (уменьшение степени

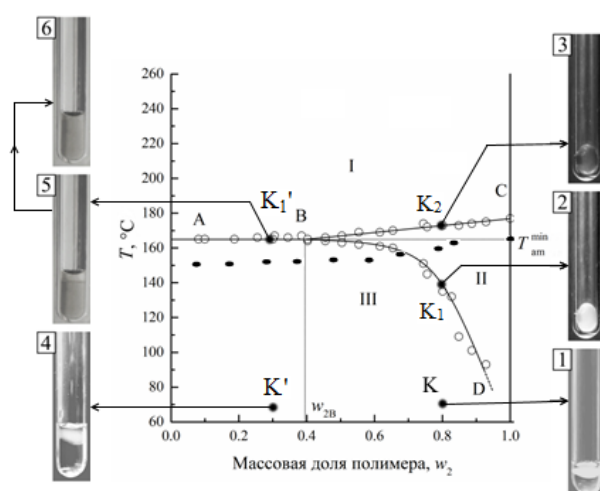


Рисунок 1. Диаграмма состояния смеси ПП с ДОФ и фотографии, иллюстрирующие состояние системы в различных точках температурно-концентрационного поля. Светлые точки получены оптическим методом, темные – методом ДСК.

кристалличности) реализуется за счет растворения в ПП ДОФ и повышения температуры, а на пути от точки K_1 к точке K_2 – только за счет повышения температуры. Термин «разрушение кристаллитов» подчеркивает, что постепенное уменьшение степени кристалличности полимера с ростом температуры является термомеханическим процессом, как в присутствии, так и в отсутствие НМ жидкости.

Нагревание смеси, содержание полимерного компонента в которой отвечает условию $w_2 < w_{2B}$, приводит к образованию гомогенной молекулярной смеси расплава полимера и жидкости (фото 6) при температуре 166°C (например, в точке K_1'), которому предшествует появление двухфазной оптически прозрачной системы при этой же температуре (фото 5). В случае, когда $w_2 = w_{2B}$ в точке В исходная двухфазная система сразу превращается в оптически прозрачную гомогенную смесь компонентов. Это означает, что фигуративная точка В характеризует минимальную температуру полной аморфизации ($T_{\text{ам}}^{\text{min}}$), для достижения которой достаточно растворения в нем $(1 - w_{2B})$ масс. долей жидкости.

Пограничные линии ABC и ABD имеют следующий термодинамический смысл. Линия ABC отражает зависимость температуры исчезновения последних, не связанных между собой проходными цепями кристаллитов полимера, от состава смеси. Линия ABD соответствует температурной границе превращения исходной двухфазной системы в однофазную: на участке АВ – в молекулярную смесь расплава ПП и ДОФ, а на участке BD – в раствор ДОФ в аморфных областях твердого ПП. Ниже этой линии сосуществуют две фазы: чистый ДОФ и его раствор в аморфных областях ЧК ПП. Температурная зависимость состава второй фазы описывается фрагментом BD. В рассматриваемой области происходит односторонняя диффузия молекул ДОФ в объём полимера (явление осмоса) и устанавливается осмотическое равновесие, причем осмотической ячейкой служит полимер. Очевидно, что в этой ситуации растворителем является полимер, а растворимым – НМ жидкость.

Поскольку осмотическое равновесие не относится к фазовым в классическом понимании этого термина, участок BD, отражающий уровень растворимости ДОФ в ПП, не является фазовым.

Фрагмент BC отражает только изменение физического состояния полимерного компонента, происходящее в однофазной системе, и поэтому также не является фазовой линией. Переход через него сопровождается исчезновением (при нагревании)

или появлением (при охлаждении) кристаллитов полимера, не связанных проходными цепями. Этот фрагмент делит находящуюся над линией ABD однофазную область на две подобласти. Выше его располагаются гомогенные молекулярные смеси, а ниже – растворы ДОФ в аморфных областях ПП, являющиеся по физическому смыслу однофазными термообратимыми гелями. Узлами сетки такого геля служат кристаллиты, связанные между собой проходными цепями. Очевидно, что фрагмент BD является нижней, а фрагмент BC – верхней границей области существования таких гелей.

Таким образом, линии ABD и ABC ограничивают на диаграмме состояния три области: однофазных гомогенных молекулярных смесей ДОФ и расплава ПП – (I); однофазных термообратимых гелей (растворов ДОФ в ЧК ПП) – (II) и двухфазных систем, состоящих из чистого ДОФ и геля – (III). С учетом того, что ЧК полимеры являются внутренне напряженными специфическими жидкостями, очевидно, что и растворы НМ веществ в таких полимера являются еще более напряженными (неравновесными) системами. Следовательно, сформулированное Гиббсом для равновесных систем правило фаз неправомерно применять к объемно-напряженным системам, находящимся в однофазной (II) и двухфазной (III) областях.

Изложенное позволяет заключить, что рассматриваемая диаграмма состояния, также как и обсуждаемые ниже, отражают по сути особенности термического поведения смесей, а не, как принято считать традиционно, фазовое равновесие в них, так как системы, находящиеся под линией ABC, метастабильны.

Топологический анализ приведенной на рисунке 1 диаграммы состояния позволил сформулировать детально описанные в диссертации представления относительно эволюции структуры гомогенных смесей ЧК полимера с хорошим НМ растворителем различного состава при их охлаждении. Подтверждение справедливости этих представлений было получено в экспериментах на оптическом микроскопе с обогреваемым столиком, результаты которых приведены на рисунке 2.

Действительно видно (рисунок 2а), что при охлаждении гомогенных смесей в области составов $w_2 < w_{2B}$ в соответствии со сформулированными представлениями одновременно реализуются кристаллизация полимера в виде сфероподобных частиц (рисунок 2б,в) и фазовый распад смеси, приводящие к появлению фазы чистого ДОФ, который распределяется как внутри, так и между сфероподобных частиц (рисунок 2г).

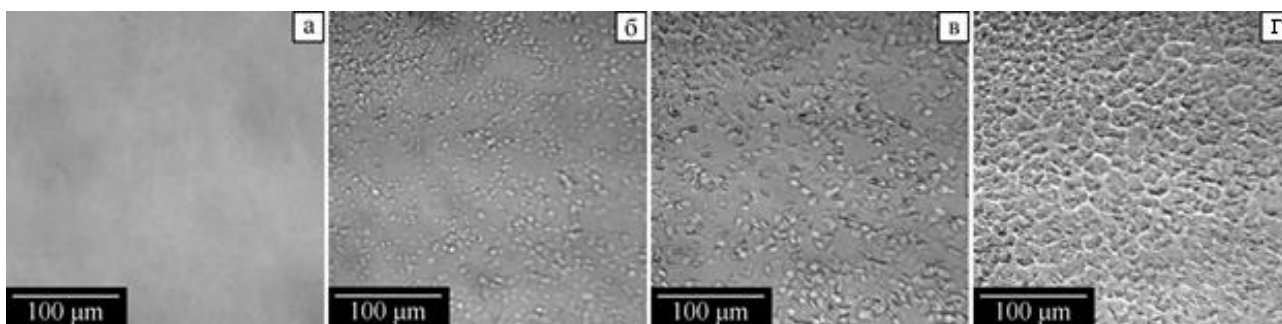


Рисунок 2. Фотографии структуры смеси ПП – ДОФ, содержащей 0,2 масс. доли полимера, полученные на микроскопе с обогреваемым столиком при охлаждении гомогенной смеси со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$

Охлаждение смесей, обогащенных полимером (рисунок 3а) сначала (после пересечения линии ВС) приводит к образованию однофазного геля (рисунок 3б, в) в результате кристаллизации полимера по всему объему образца, а затем (после пересечения линии BD) – к выделению ДОФ в виде мелких капель (рисунок 3г).

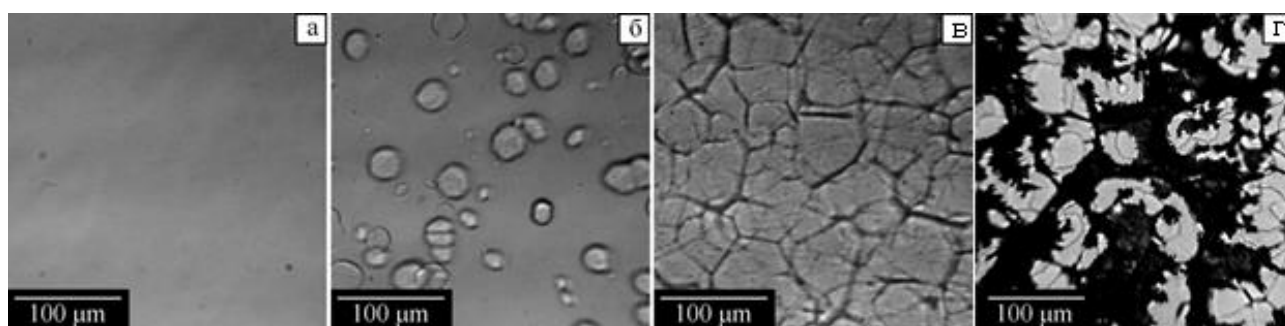


Рисунок 3. Фотографии структуры смеси ПП – ДОФ, содержащей 0,65 масс. доли полимера, полученные на микроскопе с обогреваемым столиком при охлаждении гомогенной смеси со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$

Предсказанные с помощью диаграммы состояния морфологии капиллярно-пористых тел, полученных после удаления НМ компонента из охлажденных смесей, были зафиксированы на сканирующем электронном микроскопе.

3.1.2. Системы ЧК полимер – плохой растворитель

Пример диаграммы такого типа систем приведен на рисунке 4.

Применительно к смеси ПП с ДБФ оптический метод позволил зафиксировать описанные выше события (1), (2), (3) и (4), отражающие качественные изменения состояния системы при ее нагревании. В отличие от смесей ЧК полимера с хорошим растворителем, событие (4), отражающее смешение двух оптически прозрачных фаз, возникших при $T_{\text{am}}^{\text{min}}$, происходит при более высокой температуре. Совокупность этих температур для смесей различного состава образует фрагменты АМ и NB бинадали

жидкостного равновесия. Линии BD, BC и AB построены по значениям температур, при которых реализуются события (1), (2) и (3), соответственно.

Линия ABC имеет такой же термодинамический смысл, что и в случае хорошего растворителя. Кривая, образованная участками AM, NB и BD, отражает температурную границу превращения двухфазной системы в однофазную: на участке

BD из исходной системы образуется раствор НМ жидкости в ЧК полимере, а на участке AMNB из системы, состоящей из раствора НМ компонента в расплаве полимера и раствора полимера в жидкости образуется молекулярная смесь расплава полимера и НМ жидкости. Эти линии ограничивают на диаграмме состояния четыре области: однофазных молекулярных смесей расплава ПП с ДБФ – (I); однофазных физических гелей (растворов ДБФ в аморфных областях ПП) – (II); двухфазных систем, в которых сосуществуют чистый ДБФ и его раствор

в ПП, состав которого задается линией BD – (III), и двухфазных систем, состоящих из раствора ПП в ДБФ и раствора ДБФ в расплаве ПП, соотношение компонентов в которых задается фрагментами AM и NB – (IV). В этой системе правило фаз применимо только в областях I и IV, а правило отрезков – в областях III и IV.

Подтверждением справедливости вытекающей из анализа приведенной на рисунке 4 диаграммы состояния картины изменения структуры при охлаждении гомогенных смесей ПП с ДБФ различного состава служат фотографии на рисунке 5. Видно, что при охлаждении гомогенной смеси (рисунок 5а) с массовой долей полимера $w_2 < w_{2B}$, вначале (после пересечения бинодали) реализуется фазовый распад по типу жидкость – жидкость, в результате которого образуется дисперсия крупных капель фазы обедненной полимером в фазе им обогащенной (рисунок 5б), потом (ниже линии АВ) в непрерывной фазе кристаллизуется полимер (рисунок 5в), а затем из этой фазы выделяется ДБФ в виде мелких капель (рисунок 5г). После удаления ДБФ путем его

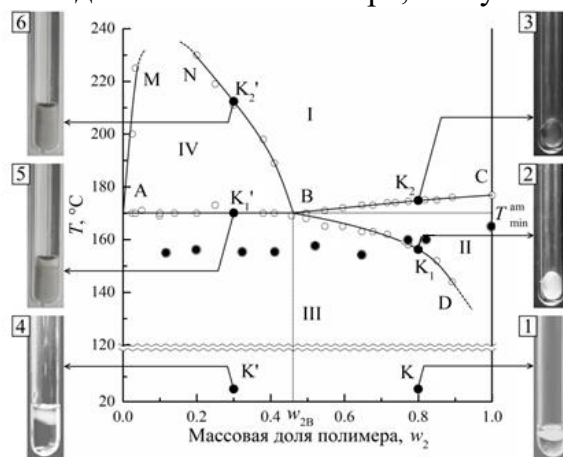


Рисунок 4. Диаграмма состояния смеси ПП с ДБФ и фотографии, иллюстрирующие состояние системы в различных точках температурно-концентрационного поля. Светлые точки получены оптическим методом, темные – методом ДСК.

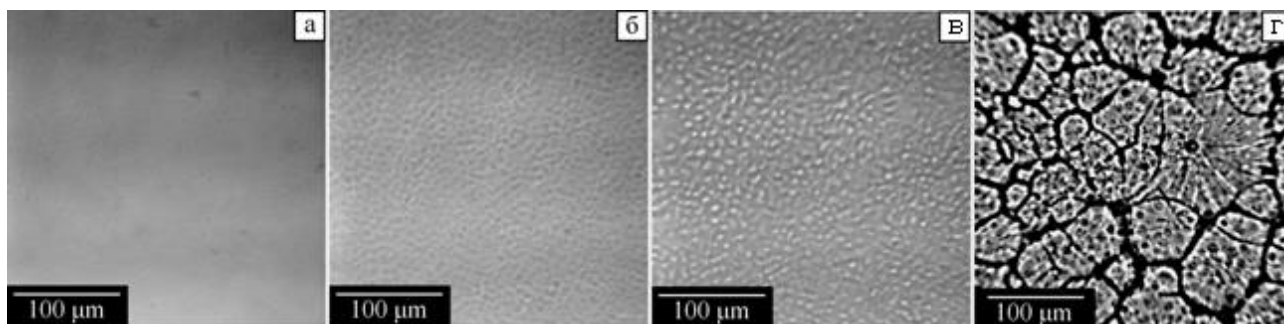


Рисунок 5. Фотографии структуры смеси ПП – ДБФ, содержащей 0,4 масс. доли полимера, полученные на микроскопе с обогреваемым столиком при охлаждении гомогенной смеси со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$

экстракции в изопропанол возникает, как показали результаты РЭМ, ячеистая структура – полимерная матрица с почти сферическими крупными пораами, стенки каркаса которого содержат мелкие поры.

В области составов $w_2 > w_{2B}$ поведение данных смесей при охлаждении не отличается от рассмотренного выше.

3.1.3. Системы ЧК полимер – НМ кристаллическое вещество

В рамках данного этапа работы были впервые исследованы следующие смеси:: ТХБ с ПЭНП, ПЭВП и ПП; камфоры с ПП, ПЭНП и ПВДФ; ПЭНП с тимолом и ДМТФ; ПБАМО с ДНАП. Температуры плавления ТХБ и камфоры близки или выше, а тимола и ДНАП существенно ниже температуры плавления использованных ЧК полимеров.

Анализ полученных данных показал, что вид диаграммы состояния смесей ПБАМО с ДНАП идентичен типу диаграмм с хорошим, а диаграммы смесей ПЭНП с тимолом – с плохим растворителем. Отличие от рассмотренных выше диаграмм состояния заключается в существовании на температурно-концентрационном поле горизонтальной линии ликвидуса НМ компонента.

Диаграммы состояния других смесей однотипны и отличаются от диаграмм состояния смесей ЧК полимеров с хорошим и плохим растворителями.

На рисунке 6 в качестве примера подобных диаграмм приведена диаграмма состояния смеси ПП – ТХБ и фотографии, демонстрирующие состояние системы при комнатной температуре (фото 1, 4) и температурах, соответствующих зафиксированным событиям. Применительно к этой смеси оптическим методом при нагревании было зафиксировано 4 события. В области составов $w_2 > w_{2B}$ два события: (1) – исчезновение кристаллов ТХБ в результате их растворения по парофазному механизму в ПП, который остается опалесцирующим (фото 2); и (2) – превращение

опалесцирующей гранулы в оптически прозрачную жидкость (фото 3). В области составов $w_2 < w_{2B}$ также фиксировались два события: (3) – возникновение оптически прозрачной жидкой фазы – раствора ТХБ в расплаве ПП, которая сосуществует с кристаллами ТХБ (фото 5) и (4) – превращение этой двухфазной системы в оптически прозрачную жидкость (фото 6).

На рисунке 6 видно, что эта диаграмма в отличие от обсужденных выше (рисунок 1 и 4) содержит пограничную линию ЕВ, отражающую температурную зависимость растворимости кристаллов ТХБ в его растворе в расплавленном ПП. Под этой линией находится двухфазная область IV, в которой сосуществуют кристаллы ТХБ и раствор ТХБ в расплаве ПП, состав которого задается линией ЕВ.

Термодинамический смысл линий АВС, ВD и ограничиваемых ими областей I, II и III такой же, как и на рисунках 1 и 4 с той разницей, что в области III НМ вещество находится не в жидком, а в кристаллическом состоянии.

С учетом указанного выше термодинамического смысла фигуративной точки В, правомерно заключить, что применительно к данным смесям ее нельзя рассматривать как точку эвтектики.

Анализ этой диаграммы состояния позволил сформулировать представления об эволюции структуры гомогенных смесей любого состава в ходе их охлаждения, справедливость которых иллюстрирует рисунок 7.

На рисунке 7 видно, что охлаждение гомогенных смесей (рисунок 7а), отвечающих неравенству $w_2 < w_{2B}$ и приводит сначала (после пересечения линии ЕВ) к кристаллизации ТХБ в виде крупных иглоподобных кристаллов из его раствора в расплаве полимера (рисунок 7б), затем (после пересечения линии АВ) – к

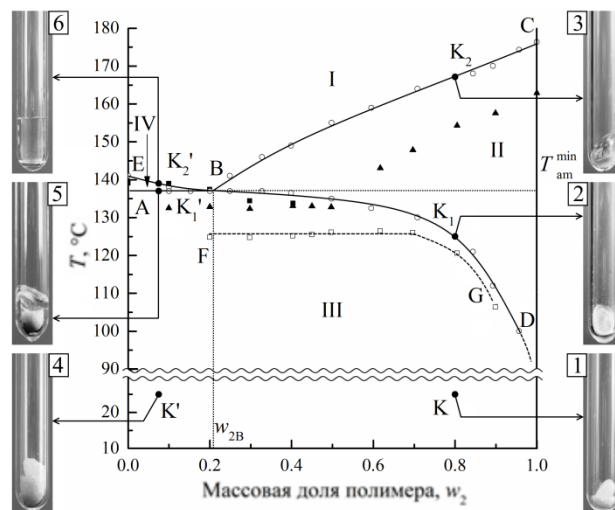


Рисунок 6. Диаграмма состояния смеси ПП с ТХБ и фотографии, иллюстрирующие состояние системы в различных точках температурно-концентрационного поля. Светлые круги получены оптическим методом, темные и светлые квадраты и темные треугольники – методом ДСК.

кристаллизации полимера в окружающей такие кристаллы жидкой смеси компонентов (рисунок 7в) и, в конечном итоге, к выделению из твердой полимерной матрицы оставшегося в ней ТХБ в виде мелких кристаллов неправильной формы (рисунок 7г).

Эволюция структуры смесей с составом $w_2 > w_{2B}$ отличается от обсуждавшейся выше (рисунок 3) только тем, что НМ компонент после пересечения линии BD выделяется в виде мелких кристаллов, а не капель.

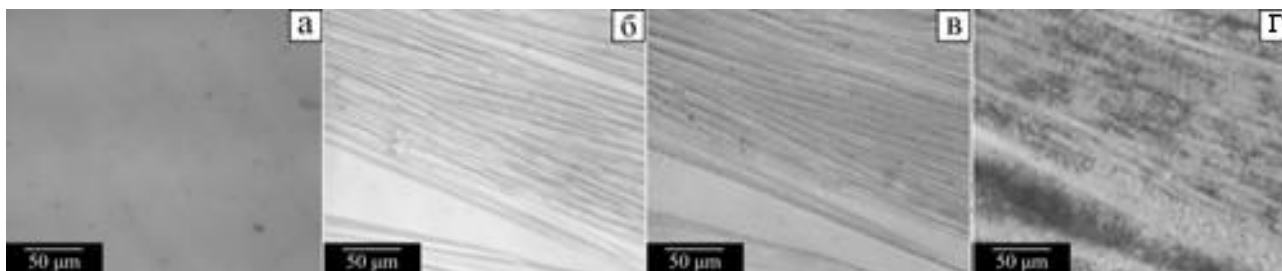


Рисунок 7. Фотографии структуры смеси ПП – ТХБ, содержащей 0,2 масс. доли полимера, полученные на микроскопе с обогреваемым столиком при охлаждении гомогенной смеси со скоростью $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Анализ совокупности полученных данных позволил предложить новую классификацию систем ЧК полимер – НМ компонент по типу их диаграмм состояния: ЧК полимер – хороший растворитель; ЧК полимер – плохой растворитель и ЧК полимер – НМ кристаллическое вещество.

3.2. ДСК исследование смесей ЧК полимеров с НМ жидкими и кристаллическими веществами

Как известно, при построении диаграмм состояния смесей ЧК полимеров с НМ веществами широко используется менее трудоемкий, по сравнению с оптическим, метод ДСК. Мы воспользовались этим методом с целью оценки его эффективности при изучении термического поведения смесей всех трех типов. ДСК эксперименты проводили в режиме нагрев, охлаждение, повторный нагрев. К обсуждению были приняты только термограммы, полученные в ходе охлаждения и повторного нагрева.

3.2.1. Системы ЧК полимер – хороший растворитель

На рисунке 8а приведены ДСК термограммы смесей ПП с ДОФ, полученные в режиме повторного нагрева. Видно, что термограммы содержат единственный широкий эндопик, интенсивность которого уменьшается с ростом содержания ДОФ в смеси, а температура максимума понижается в области составов $w_2 > 0,5$ и остается неизменной при $w_2 > 0,5$. С учетом данных, полученных оптическим методом, можно заключить, что этот пик отражает тепловой эффект совокупности двух процессов: растворения ДОФ в ЧК ПП и термомеханической аморфизации последнего в результате совместного действия давления набухания и температуры. На термограммах, полученных при охлаждении, также прописывается один экзотермический пик, отражающий тепловой эффект процессов кристаллизации ПП и выделения ДОФ из смеси. Полученные при повторном нагреве методом ДСК данные нанесены на поле диаграммы состояния, приведенной на рисунке 1. Из этого рисунка видно, что метод ДСК дает систематически заниженные значения температур, соответствующих исчезновению кристаллитов ПП в присутствии ДОФ. Это означает, что линия ABC по данным ДСК может быть построена только приближенно. Линию же BD, без которой диаграмма состояния является неполной, этим методом невозможно построить в принципе.

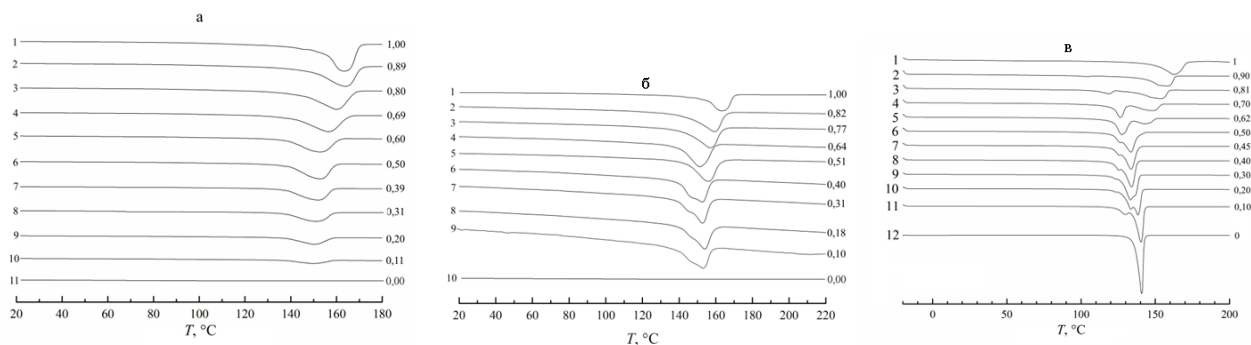


Рисунок 8. ДСК термограммы смесей ПП с ДОФ (а), ДБФ (б) и ТХБ (в), полученные в режиме второго нагревания. Составы смесей указаны справа от кривых.

3.2.2. Система ЧК полимер – плохой растворитель

ДСК термограммы смесей ПП с ДБФ иллюстрирует рисунок 8б, на котором видно, что и для смеси ПП с плохим растворителем эндотермы содержат только один пик, который отражает тепловой эффект совокупности указанных выше процессов. Отсутствие каких-либо других пиков означает, что фиксируемую оптическим методом бинодаль жидкостного равновесия методом ДСК построить невозможно. Это означает,

что с его помощью нельзя оценить, является ли растворитель плохим или хорошим по отношению к полимеру.

3.2.3. Системы ЧК полимер – кристаллическое вещество

В качестве примера термограмм таких систем на рисунке 8в приведены эндотермы смесей ПП с ТХБ. Видно, что в области составов $0,2 \leq w_2 < 0,9$ (кривые 3-11) прописываются низкотемпературные эндотермические пики, температура максимума которых ниже температуры плавления ТХБ (141°C). Эти пики отражают тепловой эффект плавления кристаллов ТХБ, размер которых меньше, чем в собственной фазе. Также видно, что значения температуры максимумов этих пиков в области составов $0,2 < w_2 < 0,7$ не изменяются ($\sim 125^\circ\text{C}$), а при большем содержании полимера – понижаются. Фиксируемый калориметром второй эндопик отражает тепловой эффект растворения ТХБ в ЧК ПП и термомеханической аморфизации последнего. Видно, что в области $w_2 \geq 0,5$ температура, соответствующая максимуму этого пика уменьшается от 164 до 133°C , а в области составов $w_2 < 0,5$ (кривые 6-11) не изменяется и остается равной 133°C . В области составов $0 < w_2 < 0,5$ эндотермы содержат третий эндопик, который отражает тепловой эффект процесса растворения избытка кристаллов ТХБ в расплаве ПП, уже содержащем ТХБ. Интенсивность и температура максимума этого пика убывают с ростом количества ТХБ в смеси. Полученные для этой смеси экзотермы обстоятельно обсуждены в диссертации.

Полученные данные ДСК нанесены на построенную с помощью оптического метода диаграмму состояния (рисунок 5).

Сопоставление данных, полученных двумя методами, позволяет заключить, что метод ДСК (при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) дает заниженные значения температур, отражающих тепловые эффекты плавления ПП в присутствии ТХБ. Результатом этого является несовпадение температурных зависимостей растворимости кристаллов ТХБ в расплаве ПП и, соответственно, смещение фигуративной точки В по оси составов и температур. Появившаяся на диаграмме состояния пограничная линия FG не изменяет ее термодинамического смысла, но свидетельствует о том, что в результате индуцированного охлаждением микрофазового распада гомогенизированной смеси в аморфных областях полимера возникают кристаллы ТХБ с размером, меньше их размера в собственной фазе, которые плавятся при меньшей температуре.

Учитывая всю совокупность полученных нами результатов ДСК исследования различных смесей ЧК полимеров с НМ веществами, можно констатировать, что этот метод позволяет зафиксировать в смеси ПБАМО1 с ДНАП низкую скорость кристаллизации полимерного компонента, в смеси ПБАМО1 с ТС эвтектическое поведение смешанного растворителя, в смеси ПЭНП с тимолом тепловые эффекты докристаллизации растворителя при нагревании, в смеси ПП с камфорой плавления двух групп кристаллов малого размера и полиморфного превращения кристаллов камфоры, а в смеси ПВДФ с камфорой – разрушения кристаллитов ПВДФ различного строения (α и β модификации).

Достоинство метода ДСК состоит в возможности быстро построить динамические (технологические) диаграммы состояния, позволяющие оценить условия получения функциональных полимерных материалов (мембран, гранул, порошков и т.п.).

Заключение

1. Впервые получены полные диаграммы состояния 14 смесей ЧК полимеров с НМ веществами различной природы, содержащие дополнительную пограничную линию, отражающую температурную зависимость растворимости низкомолекулярного вещества в ЧК полимере. Показано, что появление этой линии позволило строго очертить границы области существования однофазных термообратимых гелей, выделить двухфазную область, в которой реализуется осмотическое равновесие, показать, что эта линия вместе с линией, отражающей зависимость температуры исчезновения последних кристаллитов полимера от состава смеси, не являются фазовыми.
2. Сформулированы и экспериментально подтверждены новые представления об эволюции структуры указанных смесей в ходе их термически индуцированного фазового распада и о механизме образования капиллярно-пористых тел. В частности, показано, что после пересечения указанной выше линии при охлаждении из гелей выделяется НМ вещество в виде мелких капель или кристаллов, образуя их дисперсию в полимерной матрице.
3. Анализ полученных данных позволил классифицировать топологии диаграмм состояния по трем основным типам: ЧК полимер – хороший растворитель, ЧК полимер – плохой растворитель и ЧК полимер – НМ кристаллическое вещество. Диаграммы

первого типа содержат пограничную линию, отражающую зависимость температуры исчезновения последних кристаллитов полимера от состава исходной смеси и линию, отражающую температурную зависимость растворимости НМ компонента в аморфных областях ЧК полимера. Диаграммы второго типа помимо указанных выше линий содержат бинодаль жидкостного равновесия с ВКТС. Диаграммы третьего типа вместо бинодали жидкостного равновесия включают в себя пограничную линию, отражающую растворимость кристаллов НМ компонента в его растворе в расплавленном полимере.

4. Впервые экспериментально получена диаграмма состояния смеси, сочетающая топологии I и II типа (для смеси ПЭНП с ДМТФ) и содержащая как бинодаль жидкостного равновесия, так и линию растворимости кристаллов НМ вещества в расплаве полимера, содержащем это вещество.

5. Показано, что с помощью метода ДСК можно лишь приближенно построить кривые, отражающие зависимость температуры аморфизации полимера от состава смеси и температурную зависимость растворимости кристаллов низкомолекулярного вещества в расплаве полимера, а бинодаль жидкостного равновесия и линию, отражающую температурную зависимость растворимости низкомолекулярного компонента в аморфных областях ЧК полимера из-за недостаточной чувствительности калориметрической техники построить практически невозможно.

Результаты выполненной работы открывают перспективы дальнейшей разработки технологий получения полипропиленовых мембран для ультрафильтрации жидкостей, твердых ракетных топлив со стабильными массово-энергетическими свойствами, полиэтиленовых порошков – сорбентов нефтепродуктов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. K.V. Pochivalov. Phase diagrams of semicrystalline polymer – crystalline substances: polyolefins – 1,2,4,5-tetrachlorobenzene / K.V. Pochivalov, Ya.V. Kudryavtsev, A.V. Basko, T.N. Lebedeva, R.Yu. Golovanov // Journal of macromolecular science part B physics. – 2015. – Vol. 54. - №12. – P. 1427-1437.
2. K.V. Pochivalov. Poly[3,3-bis(azidomethyl)oxetane]–2,4-dinitro-2,4-diazapentane: thermal behavior and peculiarities of crystallization / K.V. Pochivalov, Ya.V. Kudryavtsev, T.N. Lebedeva, L.A. Antina, A.N. Ilyasova, M.Yu. Yurov, A.V. Basko, A.E. Zavadskii // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2018. – Vol. 131. - №3. – P. 2225-2233.

3. K.V. Pochivalov. Low density polyethylene-thymol: Thermal behavior and phase diagram / K.V. Pochivalov, A.V. Basko, T.N. Lebedeva, L.A. Antina, R.Yu. Golovanov, V.V. Artemov, A.A. Ezhov, Ya.V. Kudryavtsev // *Thermochimica acta*. – 2018. – Vol. 659. – P. 113-120.
4. K.V. Pochivalov. A new look at the semicrystalline polymer – liquids systems: Phase diagrams low density polyethylene - n-alkanes / K.V. Pochivalov, T.N. Lebedeva, A.N. Ilyasova, A.V. Basko, Ya.V. Kudryavtsev // *Fluid phase equilibria*. – 2018. – Vol. 471. P. 1-7.
5. K.V. Pochivalov. Thermal and optical studies on the compositions of low-density polyethylene with highly refined mineral oil / K.V. Pochivalov, A.V. Basko, A.N. Shilov, T.N. Lebedeva, A.N. Ilyasova, G.A. Shandryuk, Ya.V. Kudryavtsev // *Thermochimica acta*. – 2018. – Vol. 669. – P. 45-51
6. K.V. Pochivalov. Thermal behavior of poly[3,3-bis(azidomethyl)oxetane] compositions with energetic plasticizer: Calorimetric and optical studies / K.V. Pochivalov, A.V. Basko, T.N. Lebedeva, A.N. Ilyasova, Ya.V. Kudryavtsev // *Journal of molecular liquids*. – 2019. – Vol. 283. – P. 366-373.
7. K.V. Pochivalov. Isotactic polypropylene – 1,2,4,5-tetrachlorobenzene: Formation of porous bodies via thermally induced phase separation / K.V. Pochivalov, A.V. Basko, Yu.I. Denisova, G.A. Shandryuk, A.A. Ezhov, V.V. Artemov, Ya.V. Kudryavtsev // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. -2019. – Vol. 138. – №. 4. – P. 2481-2489.
8. K.V. Pochivalov. Analysis of the Thermal Behavior of Polypropylene–Camphor Mixtures for Understanding the Pathways to Polymeric Membranes via Thermally Induced Phase Separation / K.V. Pochivalov, A.V. Basko, T.N. Lebedeva, A.N. Ilyasova, R.Yu. Golovanov, M. Yu. Yurov, G.A. Shandryuk, V.V. Artemov, A.A. Ezhov, Ya.V. Kudryavtsev // *Journal of physical chemistry part B*. – 2019. – Vol. 123. – P. 10533-10546.
9. Баско, А.В. Растворение кристаллического вещества в частично кристаллическом полимере: система ПЭНП – 1,2,4,5-тетрахлорбензол / А.В. Баско, Л.А. Антина, Т.Н. Лебедева, Р.Ю. Голованов, М.Ю. Юров, А.Н. Ильясова, К.В. Почивалов // В сборнике тезисов докладов IX Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего». – Иваново. – 2016. – С. 40.

10. Баско, А.В. Изучение фазовых равновесий в системе полиэтилен низкой плотности – тимол / А.В. Баско, К.В. Почивалов // В сборнике тезисов докладов VI всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров». – Иваново. – 2016. – С. 39.
11. Лебедева, Т.Н. Фазовое равновесие в смесях 1,2,4,5,- тетрахлорбензола с полиолефинами / Т.Н. Лебедева, А.В. Баско, А.Н. Ильясова, Я.В. Кудрявцев, К.В. Почивалов // В сборнике тезисов докладов Седьмой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017». – Москва. – 2017. – С. 527.
12. Баско, А.В. Фазовое поведение смесей поли-3,3-бис-(азидометил)оксетана с 2,4-динитро-2,4-дизаапентаном / А.В. Баско, Т.Н. Лебедева, Л.А. Антипа // В сборнике тезисов докладов XI Всероссийской школы- конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем». – Иваново. – 2017. – С. 100.
13. Ильясова, А.Н. Диаграммы состояния систем поли-3,3-бис(азидометил)оксетаны – активные пластификаторы / А.Н. Ильясова, Т.Н. Лебедева, А.В. Баско, М.Ю. Юров, Р.Ю. Голованов, К.В. Почивалов // В сборнике тезисов докладов «Кластера конференций 2018». – Суздаль. – 2018. – С. 232.
14. Баско, А.В. Новый подход к оценке термодинамического сродства компонентов в системах частично кристаллический полимер – низкомолекулярный компонент. Системы полиолефины – 1,2,4,5-тетрахлорбензол / А.В. Баско, К.В. Почивалов, Т.Н. Лебедева, Р.Ю. Голованов // В сборнике тезисов докладов «Кластера конференций 2018». – Суздаль. – 2018. – С. 447.
15. Баско, А.В. Изучение поведения смесей полиолефинов с 1,2,4,5-тетрахлорбензолом при различных температурах / А.В. Баско // В сборнике тезисов докладов всероссийской научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново. – 2018. – С. 39.
16. K.V. Pochivalov. Formation of porous bodies from the mixtures of isotactic polypropylene with 1,2,4,5-tetrachlorobenzene / K.V Pochivalov, A.V. Basko, Yu.I. Denisova, G.A. Shandryuk, A.A. Ezhov, Ya.V. Kudryavtsev // In Book of abstracts of the 12th European symposium on thermal analysis and calorimetry. – Brasov, Romania. – 2018. – P. 449.
17. Лебедева, Т.Н. ДСК исследование системы полипропилен – камфора / Т.Н. Лебедева, А.В. Баско, Г.А. Шандрюк, Я.В. Кудрявцев, А.Н. Ильясова, Р.Ю. Голованов,

М.Ю. Юров, К.В. Почивалов // В сборнике трудов VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия полимеров и процессов их переработки». – Иваново. – 2019. – С. 25.

18. Баско, А.В. Исследование термического поведения и эволюции фазовой структуры смесей полиэтилена низкой плотности с диметилтерефталатом / А.В. Баско, М. Лутовац, К.В. Почивалов, Т.Н. Лебедева // В сборнике трудов VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия полимеров и процессов их переработки». – Иваново. – 2019. – С. 25.

19. Лебедева, Т.Н. Изучение оптическим методом фазового равновесия в смеси полипропилена с камфорой / Т.Н. Лебедева, А.Н. Ильясова, А.В. Баско, М.Ю. Юров, Р.Ю. Голованов, К.В. Почивалов // В сборнике трудов VII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Физикохимия полимеров и процессов их переработки». – Иваново. – 2019. – С. 33.

20. Баско, А.В. Особенности эволюции фазовой структуры при охлаждении гомогенных смесей полиэтилена низкой плотности с 1,2,4,5-тетрахлорбензолом и камфорой / А.В. Баско, К.В. Почивалов // В сборнике тезисов докладов XII Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново. – 2019. – с. 108.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., гл.н.с. Почивалову Константину Васильевичу за помощь и поддержку на всех этапах выполнения и написания диссертационной работы, проф. Симонову-Емельянову И.Д. за определение ММР исследованных полимеров; д.х.н. Завадскому А.Е. за помощь в рентгеновских исследованиях использованных полимеров; и к.х.н. Ежову А.А. за помощь в получении микрофотографий образцов, полученных на РЭМ.