

УДК 544.015.4

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ – ЖИДКОСТЬ

Панов Ю.Т., Ермолаева Е.В., Чижова Л.А.

ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Статья посвящена изучению процесса растворения частично кристаллических линейных полимеров в органических растворителях. Существующие теории растворов полимеров не позволяют аналитически описать любые возможные варианты диаграмм фазового равновесия в системах кристаллический полимер – растворитель. Цель работы заключается в получении на примере полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и растворителя (н-гептан) экспериментальных доказательств того, что обязательным условием полной аморфизации частично кристаллических полимеров в присутствии жидкости является предварительное превращение двухфазной системы полимер – жидкость в однофазную (раствор жидкости в аморфных областях полимера). Проведены и описаны экспериментальные исследования, позволившие построить полную диаграмму состояния системы ПЭВД–н-гептан, которая имеет три области, соответствующие состояниям системы (однофазная гомогенная система, однофазная микрогетерогенная система, двухфазная система), и две пограничные кривые. Полная фазовая диаграмма позволяет корректно описать физические состояния и фазовые превращения бинарных систем в состояниях ниже линии ликвидуса полимерного компонента; определить области существования равновесных однофазных и метастабильных двухфазных физических гелей, которые представляют интерес в качестве исходных компонентов для получения полимерных мембран и других функциональных материалов.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, частично кристаллический линейный полимер, н-гептан, фазовое состояние, бинадаль, ликвидус

FEATURES OF PHASE SYSTEM SEMICRYSTALLINE LINEAR POLIMERS-LIQUID

Panov Yu. T., Ermolaeva E. V., Chizhova L. A.

Vladimir State University, Vladimir, e-mail: tpp_vlgu@mail.ru

Article is devoted to studying of process of dissolution of semicrystalline linear polymers in organic solvents. The existing theories of solutions of polymers don't allow to describe analytically any possible versions of charts of phase balance in systems crystal polymer-solvent. The purpose of work consists in receiving on the example high-pressure polyethylene (HPP) and solvent (n-heptane) of experimental proofs that an indispensable condition of full amorphicity of semicrystalline linear polymers in the presence of liquid is preliminary transformation of two-phase system polymer – liquid in single-phase (liquid solution in amorphous areas of polymer). The pilot studies which have allowed to construct the full chart of a condition of the HPP-n-heptan system which has three areas corresponding to conditions of system (single-phase homogeneous system, single-phase microheterogeneous system, two-phase system) and two boundary curves are conducted and described. The full phase chart allows to describe correctly physical conditions and phase transformations of binary systems in states liquidus line of a polymeric component are lower; to define areas of existence of equilibrium single-phase and metastable two-phase physical gels which are of interest as initial components to receiving polymeric membranes and other functional materials.

Keywords: phase chart, semicrystalline linear polymer, n-heptane, phase state, binodal, liquidus line

Целый ряд изделий, таких как волокна, пленки и в первую очередь мембраны, могут быть получены только в результате предварительного растворения полимерных материалов в органических жидкостях с последующим удалением последних.

Первой теорией, количественно объяснившей неидеальность поведения реальных растворов полимеров и ставшей впоследствии классической, явилась теория Флори – Хаггинса, которая основана на решеточной теории жидкости [1].

В настоящее время для описания термодинамических свойств растворов полимеров наиболее широко применяется новая теория Флори, в основу которой положено понятие о свободном объеме [1].

Тем не менее даже эта теория не в состоянии описать все возможные варианты

диаграммы фазового равновесия систем полимер – растворитель. В первую очередь это касается систем частично кристаллический полимер – растворитель. В связи с этим для анализа данных систем применяется обычный для физической химии метод, основанный на анализе экспериментальных данных, полученных для построения диаграмм состояния, который позволяет оценить с требуемой точностью происходящие изменения тех или иных характеристик [2]. В частности, при описании различных процессов, например массопереноса или фазового равновесия, эти полимеры относят или к двухфазным (аморфная и кристаллическая фазы) или к однофазным, считая эту фазу дефектной кристаллической.

Понятно, что теоретическое обоснование технологических решений по управле-

нию процессами получения изделий путем структурирования расплавов или растворов полимеров в данной ситуации невозможны, и разработка конкретных технологий до настоящего времени требует длительного экспериментального подбора.

В опубликованных в последние годы работах [3–5] отстаивается точка зрения, что частично кристаллические гибкоцепные полимеры можно рассматривать как метастабильные микрогетерогенные жидкости с кристаллитами в узлах трехмерной межмолекулярной сетки. В таких полимерах всегда существуют внутренние напряжения, а расположение элементарных звеньев макромолекул в областях с различным уровнем порядка определяется критериями термомеханического равновесия.

При аналогичном подходе к оценке фазового состояния частично кристаллических (ЧК) полимеров происходящие в них термические процессы структурной перестройки и аналогичные изменения при одновременном воздействии температуры и термодинамических интенсивных жидкостей можно рассматривать с единых позиций.

Поэтому изучение фазового равновесия в системах полимер – жидкость является актуальной проблемой, в которой объединились интересы не только фундаментальной науки, но и требования практики полимерного материаловедения.

Цель работы – получение на примере полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и растворителя (н-гептан) экспериментальных доказательств того, что необходимым условием перехода частично кристаллических полимеров в аморфное состояние в присутствии растворителя является предварительный переход двухфазной системы в однофазную (систему «полимер – жидкость» в систему «раствор жидкости в аморфных областях полимера»).

Материалы и методы исследования

В работах [3, 6, 7] выдвигается предположение, что в системах частично кристаллический полимер – жидкость фазовое равновесие не может быть адекватно описано классической диаграммой, включающей одну пограничную кривую (кривую ликвидуса), показывающую зависимость температуры плавления кристаллической фазы полимера от соотношения компонентов бинарной смеси.

Как считают авторы [7, 8], должна быть как минимум еще одна пограничная кривая (линия BD), отражающая превращение исходной двухфазной системы полимер – жидкость в однофазную – раствор жидкости в аморфных областях ЧК полимера. Эта линия – правая ветвь бинодали, отражающей экстрэкционное или осмотическое равновесие в системе частично кристаллический полимер – жидкость. Такого рода диаграмма схематически изображена на рис. 1.

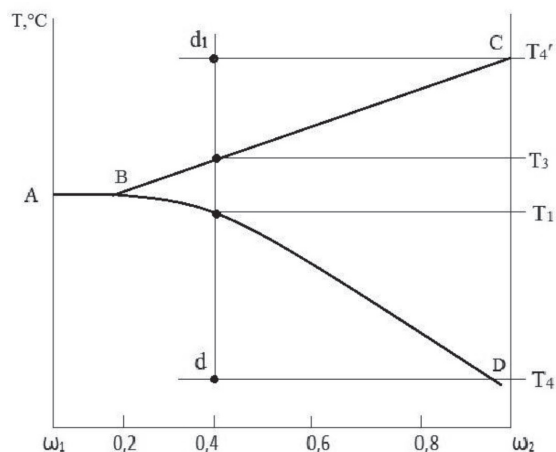


Рис. 1. Схематическое изображение диаграммы состояния системы ЧК полимер – жидкость

Предположим, что система полимер – растворитель состава d (рис. 1) нагревается до температуры T_4' (точка d_1). При нагревании могут быть установлены две характерные температуры. Первая (T_1) – это температура полного растворения жидкости в аморфных областях полимера. Вторая (T_3) – это температура полного перехода в расплав в однофазной системе полимера с узлами сетки в виде кристаллитов.

Линия BD, отражающая зависимость T_1 от состава исходной системы, может быть получена путем непосредственного определения температуры перехода двухфазной системы в однофазную.

Методика, приведенная в работах [3, 8], основана на определении различий коэффициентов преломления жидкости и набухающего полимера. Присутствие жидкости в системе может быть определено и зафиксировано визуально по наличию мениска.

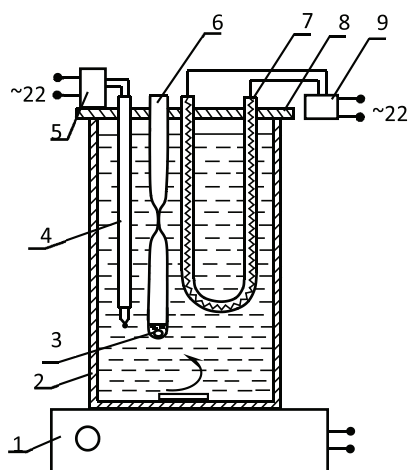


Рис. 2. Принципиальная схема рабочей установки: 1 – магнитная мешалка; 2 – стеклянный стакан; 3 – полимер и жидкость; 4 – термомара; 5 – регулятор температуры; 6 – стеклянная пробирка; 7 – U-образный нагреватель; 8 – тефлоновая крышка; 9 – лампа

Установка (рис. 2) состоит из толстостенного стеклянного стакана (2), который закрыт тефлоновой крышкой (8). Стакан устанавливается на магнитную

мешалку (1) и заполняется термостойкой жидкостью (например, полиметилсилоксановой). В крышке установлены: нагреватель (7), выполненный из кварцевой U-образной трубки и спирали из нихромовой проволоки; пробирка (6), нижняя часть которой представляет собой запаянную ампулу, содержащую точно известные количества жидкости и полимера (3); термомпара (4) и регулятор температуры (5). Поддержание температуры в рабочей ампуле с точностью $\pm 0,1$ градус обеспечивается регулированием мощности нагревателя (7) с помощью лабораторного автотрансформатора (9) [3].

Для проведения эксперимента в пробирку известной массы помещают предварительно взвешенную гранулу (или ее часть) полимера. У пробирки формируют тонкую шейку с помощью газовой горелки. Дозирование жидкости производят через эту шейку с помощью микрошприца с длинной иглой, после чего шейку пробирки заплывают, образуя замкнутое пространство объемом 0,2–0,3 мл. После этого пробирку снова взвешивают на весах с точностью $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ г для установления точного количества введенной жидкости [3, 8].

Подготовленную таким образом пробирку с составом d (рис. 1) помещают в стакан (2) и фиксируют температуру с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Фазовое состояние системы оценивают через час. Если наблюдают отсутствие мениска жидкости, это означает, что при данном соотношении компонентов T_1 меньше исходной. Если же наблюдают мениск, это означает, что система двухфазна. В этом случае исследуемый образец подвергают нагреву со скоростью 1 градус в минуту, при этом через каждые 5 градусов образец выдерживают в течение 1 часа. При исчезновении мениска и переходе системы в опалесцирующий раствор считают, что система превратилась в однофазную. Температура, при которой это произошло, принимается за приблизительное значение T_1 [3].

При дальнейшем нагревании исследуемая система может перейти в прозрачную жидкость (опалесцирующий эффект пропадает). Температура этого перехода – T_3 (рис. 1).

Для получения точных значений (до $0,5^\circ\text{C}$) температуру в установке снижают на 4–6 градусов ниже температуры T_1 и эксперимент повторяют со второй аналогичной пробиркой со скоростью подъема температуры не более 1 градуса в час.

Результаты исследования и их обсуждение

На основании полученных оптическим методом экспериментальных значений температуры T_1 перехода двухфазной системы в однофазную: перехода системы полимер – жидкость в раствор жидкости в аморфных областях полимера и температуры T_3 – температуры плавления последних кристаллов в однофазной системе для систем различных составов, были построены линии BC и BD, которые приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, при температуре 20°C в точке d система, содержащая 0,75 мас. долей ПЭВД, двухфазна: н-гептан + полиэтилен. В точке d_1 при температуре T_1 0,25 мас. долей н-гептана, имеющиеся в исходной смеси, исчезают в ре-

зультате растворения в полимере, и система из двухфазной превращается в однофазную опалесцирующую (за счет сохранения в ней кристаллитов полимера) микрогетерогенную систему. При переходе от точки d к точке d_1 визуально фиксируется увеличение размеров опалесцирующей полимерной фазы и уменьшение количества прозрачного компонента (н-гептана).

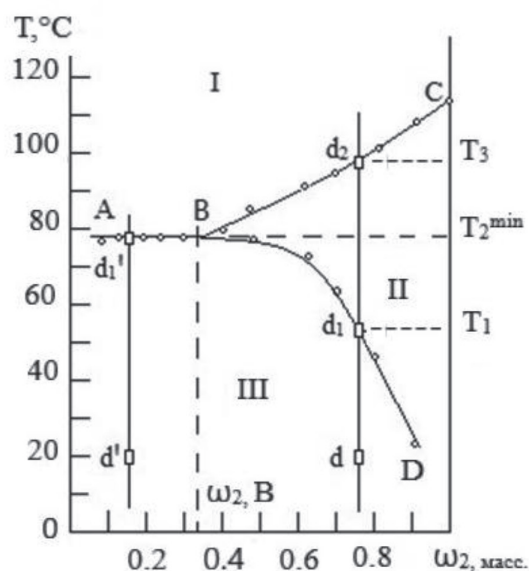


Рис. 3. Диаграмма состояния системы ПЭВД – н-гептан

При дальнейшем повышении температуры (от точки d_1 к точке d_2) наблюдается уменьшение интенсивности опалесценции, которая полностью исчезает в точке d_2 при T_3 .

В точке d_2 при T_3 однофазная опалесцирующая система превращается в прозрачный раствор. Это свидетельствует о том, что процесс плавления кристаллитов полимера заканчивается, то есть завершается переход первого рода по отношению к мономерным звеньям макромолекул (кристаллиты – аморфная область). Этот раствор представляет собой гель жидкости в высокоэластическом полимере, в котором отсутствует сетка с узлами в виде кристаллитов [3].

При этой температуре бинарная смесь теряет форму набухшей гранулы и превращается в текучую гомогенную жидкость – раствор н-гептана в расплаве ПЭВД.

Система, содержащая в исходной смеси 0,15 мас. долей ПЭВД (точка d'), при комнатной температуре также двухфазна.

При ступенчатом повышении температуры в системе наблюдается увеличение размеров опалесцирующей полимерной фазы, одновременно происходит уменьшение интенсивности ее опалесценции. В точ-

ке d_1' при T_2^{\min} фаза, обогащенная полимером, становится оптически прозрачной, но отличается от второй жидкой фазы (избытка н-гептана) коэффициентом преломления и большей плотностью.

Эта двухфазность системы исчезает через 5 часов ее термостатирования при T_2^{\min} , в результате образуется оптически однофазная система: молекулярная смесь жидкости и расплава полимера.

Таким образом, на диаграмме ПЭВД–н-гептан можно выделить три области: I – однофазная гомогенная (молекулярная смесь расплава полимера и н-гептана), ограниченная линией ABC; II – однофазная микрогетерогенная (раствор н-гептана в аморфных областях полимера), ограниченная линиями BC и BD, которая представляет собой гель с узлами сетки в виде кристаллитов полимера; III – двухфазная (раствор н-гептана в частично кристаллическом полимере + чистый н-гептан), ограниченная линией ABD. Соотношение компонентов в растворе зависит от температуры и соответствует значению абсциссы точки, получаемой в результате пересечения горизонтальной линии, на которой находится та или иная выбранная температура, и кривой BD.

Исходя из вышеизложенного, линия ABD является фазовой. Это линия превращения двухфазной системы в однофазную (раствор н-гептана в аморфных областях частично кристаллического полиэтилена). При этом участок BD показывает температурную зависимость растворимости н-гептана в аморфных областях полиэтилена и, следовательно, осмотическое равновесие, устанавливающееся в системе в результате односторонней диффузии молекул жидкости в полимер.

Линия BC фазовой не является. Это линия плавления последних кристаллитов, которые не связаны между собой проходными цепями в присутствии различных количеств жидкости.

Поскольку рассматриваемые системы в области II являются однофазными, то использование правила рычага для оценки состава сосуществующих фаз, которое обычно применяется для анализа систем, состоящих из двух низкомолекулярных кристаллизующихся жидкостей, и традиционно используется применительно к системам частично кристаллический полимер – жидкость, является неправомерным [3].

Диаграмма состояния без линии BD является неполной, поскольку не дает верного представления о состоянии системы, находящейся под линией BC [3].

Полученная диаграмма подтверждает предположение, сформулированное в ра-

ботах [3, 7]: частично кристаллический полимер можно рассматривать как микрогетерогенную объемноструктурированную жидкость, в узлах сетки которой расположены кристаллиты, образованные мономерными звеньями макромолекул.

Заключение

Впервые получена полная диаграмма состояния системы ПЭВД – н-гептан, подтверждающая гипотезу о двухфазном состоянии частично кристаллических полимеров.

В появившейся на диаграммах фигуративной точке реализуется ситуация, когда растворение всей имевшейся в исходной двухфазной системе жидкости в полимере сопровождается его одновременной полной аморфизацией.

Полная фазовая диаграмма позволяет корректно описать физические состояния и фазовые превращения бинарных систем в состояниях ниже линии ликвидуса полимерного компонента; определить области существования равновесных однофазных и метастабильных двухфазных физических гелей, которые представляют интерес в качестве исходных компонентов для получения полимерных мембран и других функциональных материалов.

Список литературы

1. Флори П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори. – М.: Мир, 1971. – 320 с.
2. Балашова И.М. Моделирование равновесий жидкость пар для растворов полимеров / И.М. Балашова, Л.В. Мокрушина, А.Т. Морачевский // Теоретич. основы хим. технолог. – 1996. – Т. 30, № 5. – С. 366–382.
3. Вялова А.Н. Полиэтилен низкой плотности и изотактический полипропилен как метастабильные микрогетерогенные жидкости: дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2012. – 234 с.
4. Фазовое равновесие в системе полукристаллический полимер – жидкость: изотактический полипропилен – дибутилфталат / Л.Н. Мизеровский [и др.] // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2015. – Т. 57, № 4. – С. 295–305.
5. Мизеровский Л.Н. Диаграммы состояния систем частично кристаллический полимер – хороший растворитель. Система изотактический полипропилен–м-кислор / Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, А.Н. Вялова // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 505–511.
6. Мизеровский Л.Н. Частично кристаллический полимер как метастабильная микрогетерогенная жидкость / Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, В.В. Афанасьева // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2010. – Т. 52, № 10. – С. 1–13.
7. Мизеровский Л.Н. Фазовое равновесие в системах линейный полимер – жидкость и структурно-термодинамические особенности полимерной фазы / Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов // Химические волокна. – 2009. – № 3. – С. 3–11.
8. Дни науки студентов Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых: сб. материалов науч.-практ. конф. 28 марта – 15 апр. 2016 г., г. Владимир [Электронный ресурс] / Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2016. – С. 101–103. URL: http://www.sci.vlsu.ru/news/sob/day_of_scince__2016.pdf (дата обращения: 13.03.2018).