

УДК 541.64:539.26

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ**

*Чердабаев А. Ш., Цванкин Д. Я.*

С помощью температурной рентгеновской дифрактометрии изучено растворение некоторых низкомолекулярных веществ (ферроцен, пентаэритрит, антрацен и др.) в полимерах (ПЭ, ПОЭ, ПММА и др.) при различных температурах. Построена приближенная диаграмма состояния системы ферроцен — ПЭ, на которой выделены 4 различные области. Ферроцен при концентрации до 20% растворяется и в полиоксиэтилене (ПОЭ) при 70° на 110° ниже своей точки плавления. Обнаружено, что бензанилид растворяется в ПОЭ, но не растворяется в ПЭ. В ряде двойных систем — пентаэритрит — ПЭ, гидрохинон — ПЭ, мочевина — ПЭ и др. не обнаружено взаимодействия между компонентами приводящего к растворению низкомолекулярного компонента в полимере. Построена кривая растворимости антрацена в аморфном полимере — ПММА. На построенной диаграмме антрацен — ПММА можно выделить две области — твердые растворы антрацена в ПММА и смесь этих твердых растворов с кристаллическим антраценом.

В предыдущей статье был описан процесс совместной ориентации полимеров с низкомолекулярными веществами [1]. При этом было выяснено, что для проведения совместной ориентации и получения образцов с двойной текстурой в большинстве случаев необходимо, чтобы предварительно низкомолекулярное вещество растворилось в расплаве полимера и затем оба компонента одновременно закристаллизовались при прессовании образцов смесей [1, 2]. В настоящей работе продолжено изучение процессов взаимной растворимости полимеров и низкомолекулярных органических веществ. Изучение растворимости и диаграмм состояния веществ разного молекулярного веса представляет большой интерес. В ряде работ изучали кристаллизацию и растворение низкомолекулярных веществ в каучуках и других полимерах [3, 4]. С помощью термограмм построены диаграммы состояния систем ПЭ — 1,2,4,5-тетрахлорбензол и гексаметилбензол [5]. Рентгенографический метод имеет ряд преимуществ при изучении смесей полимеров с различными соединениями, особенно в том случае, когда оба компонента являются кристаллическими веществами. В данной работе рентгенография применена для изучения поведения смесей ряда кристаллических полимеров с низкомолекулярными органическими соединениями. В основном был использован метод температурной дифрактометрии для исследования изотропных образцов.

Рентгенографические температурные исследования проводили на аппарате ДРОН-1 с температурной приставкой ГПВТ-1500. Приставка была переделана для проведения съемок на просвет. Образцы запаивали в специальных рентгеновских капиллярах и помещали в температурную камеру. Перед каждой съемкой образец выдерживали при данной температуре в течение 20—30 мин. В большинстве случаев для усреднения дифракции применяли колебание образца вокруг оси капилляра с амплитудой 10—15 угл. град. Образцы состояли из смесей порошков полимера и низкомолекулярного вещества определенного состава (в процентах по весу). Каждую смесь вначале тщательно перемешивали и затем помещали в капилляр.

Рассмотрим более подробно поведение системы ферроцен – ПЭ. Ряд дифрактограмм, характеризующих растворение в расплаве полиэтилена (ПЭ), был приведен в предыдущей работе [1]. Как отмечалось, с началом плавления ПЭ при температурах выше 120° линии ферроцена (110, 001, 201) на дифрактограмме смеси уменьшаются по интенсивности, что характеризует постепенное растворение ферроцена в ПЭ при повышении температуры [1]. Выясним теперь, чем отличается температурное поведение

Рис. 1. Дифрактограммы смеси ПЭ – ферроцен (16%) при 20 (1), 10 (2), 130 (3) и 136° (4); отмечены рефлексы ферроцена (1) и ПЭ (3)

Рис. 2. Дифрактограммы смеси ферроцен – ПЭ (1 : 1) при 20 (1), 120 (2), 140 (3), 160 (4) и при 20° после охлаждения (5); отмечены рефлексы ПЭ (1) и ферроцена (3)

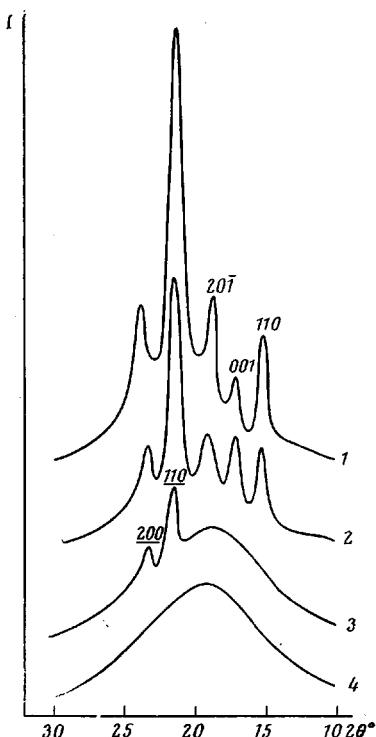


Рис. 1

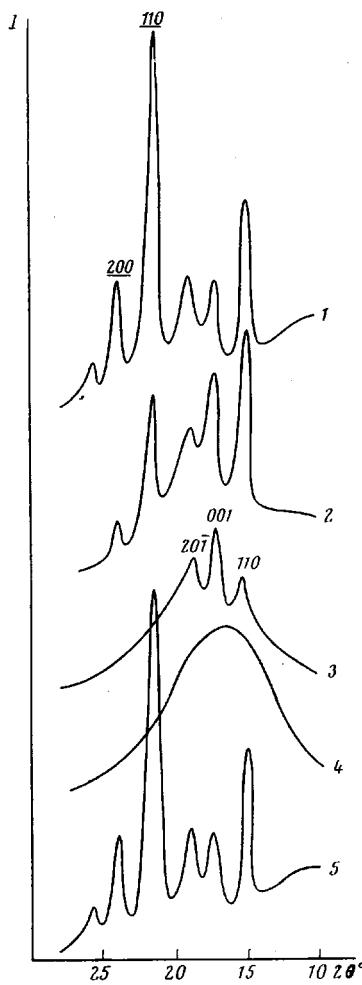


Рис. 2

смесей ферроцен – ПЭ разного состава (рис. 1, 2). В смеси с небольшим количеством ферроцена (16%) (рис. 1) постепенное растворение ферроцена при увеличении температуры и аморфизации ПЭ приводит к тому, что на дифрактограмме, снятой с образца при 130°, линии ферроцена исчезают, что означает полное растворение его в ПЭ, в то время как ПЭ еще сохраняет остатки кристалличности (рис. 1, кривая 3). При 136° ПЭ плавится и система становится полностью аморфной (рис. 1, кривая 4). Во втором цикле нагревание – охлаждение изменения дифрактограмм такие же, как и в первом цикле, но интенсивности линий ферроцена несколько меньше. Другое поведение рефлексов отмечается на дифрактограммах смеси с относительно большим содержанием (50%) ферроцена (рис. 2). Здесь приве-

дены дифрактограммы второго цикла нагревание — охлаждение. Так же, как и в предыдущем случае, при увеличении температуры интенсивности рефлексов уменьшаются, однако в этом случае первыми исчезают линии ПЭ (рис. 2, кривая 3). При  $140^\circ$  ПЭ становится полностью аморфным, в то время как рефлексы ферроцена сохраняют еще заметную интенсивность. При  $160^\circ$  ферроцен полностью растворяется в расплавленном ПЭ и дифрактограмма становится аморфной. После охлаждения до комнатной температуры восстанавливается дифрактограмма, аналогичная полученной от ис-

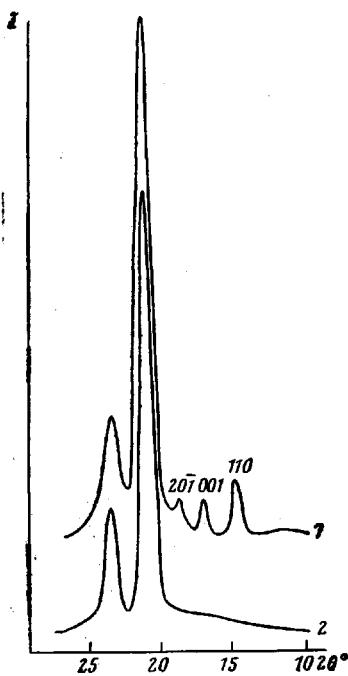


Рис. 4

Рис. 4. Дифрактограммы образцов смеси ПЭ – ферроцен (7%) при  $20^\circ$ , снятые в виде порошка (1) и после переплавки (2); отмечены рефлексы ферроцена

Рис. 5. Диаграмма растворимости системы ферроцен – ПЭ

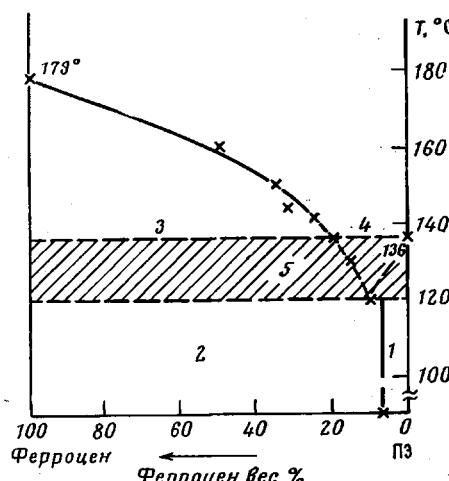


Рис. 5

ходной смеси. Приведенные на рис. 1, 2 серии дифрактограмм показывают, что, как и следовало ожидать, процесс растворения зависит от состава смеси. При небольшом содержании ферроцена он может полностью раствориться при постепенной аморфизации ПЭ даже ниже точки плавления ПЭ. В этом случае возникает весьма своеобразное состояние, когда при  $130^\circ$  ферроцен полностью растворен в ПЭ, сохранив еще заметную кристаллическость (рис. 1, кривая 3). Чем больше содержание ферроцена, тем выше температура, при которой он полностью растворяется в ПЭ (рис. 2, кривая 4).

Растворение ферроцена в ПЭ ниже точки плавления ПЭ особенно четко можно наблюдать на двойных ориентированных образцах [1]. В растянутом образце смеси при небольшом содержании ферроцена ориентированы как кристаллиты ПЭ, так и кристаллы ферроцена (рис. 3, а). Если образец с такой двойной текстурой прогреть до  $125^\circ$ , то ферроцен растворится, и после охлаждения и кристаллизации получим сохранившуюся текстуру ПЭ и изотропные колыца от совокупности неориентированных кристаллов ферроцена (рис. 3, б). При небольшом содержании ферроцена (до 7–8%) после первого цикла нагревание — охлаждение линии ферроцена при комнатной температуре вообще исчезают на дифрактограмме. Образуется твердый раствор ферроцена в ПЭ (рис. 4, кривая 2), дифрактограмма которого содержит только кристаллические рефлексы ПЭ. С друг-

гой стороны, даже при небольшом содержании ПЭ, когда образец почти полностью состоит из ферроцена, на дифрактограмме всегда обнаруживаются кристаллические рефлексы ПЭ. Это показывает, что твердый раствор ПЭ в ферроцене пока обнаружить не удается. Для построения полной диаграммы, характеризующей растворимость смесей ферроцен — ПЭ при различных концентрациях и температурах, были исследованы два типа образцов. Одна серия состояла из образцов с разным содержанием ферроцена, которые нагревали в камере на дифрактометре и при этом отмечали температуру, при которой линии ферроцена исчезали и, следовательно, он сам полностью растворялся в ПЭ. Так, при концентрации 7% весь ферроцен после плавления растворен уже при  $20^\circ$ , 10% ферроцена растворялись при  $120^\circ$ , 25% при  $143^\circ$ , 50% при  $160^\circ$  и т. д. Другая серия состояла из образцов с большим содержанием ферроцена. При концентрации 75% и выше ферроцен не растворялся полностью вплоть до своей точки плавления, равной  $179^\circ$ . В этом случае на дифрактограммах, снятых при различных температурах, измеряли интегральную интенсивность основных рефлексов ферроцена (110, 001, 201), и по уменьшению интегральной интенсивности при повышении температуры определяли относительное количество растворившегося ферроцена. Надо отметить, что основная причина ошибок при рентгенографическом способе оценки растворимости низкомолекулярного вещества в полимере заключается в том, что отношение интенсивностей кристаллических линий ферроцена и других низкомолекулярных веществ не остается постоянным в процессе нагревания и охлаждения смесей полимер — низкомолекулярное вещество. Эти изменения связаны с рекристаллизацией и образованием достаточно крупных отдельных кристаллов низкомолекулярных веществ внутри полимера. Колебания капилляра вокруг его оси в диапазоне  $10\text{--}15$  угл. град. при съемке дифрактограмм уменьшают этот эффект, но не устраняют его полностью. Изменение интенсивности основных рефлексов ферроцена с температурой видно на графиках, приведенных на рис. 1, 2. В то же время интегральная интенсивность трех основных рефлексов ферроцена, которая использована для построения диаграммы растворимости, практически не меняется при изменении относительной интенсивности отдельных рефлексов. Полученные по измерениям дифрактограмм двух серий образцов результаты изображены в виде кривой растворимости на рис. 5. Точки на кривой показывают сколько процентов ферроцена может быть при данной температуре растворено в ПЭ. Как отмечалось выше, при малых концентрациях (до 7%) ферроцен не кристаллизуется, а образуются лишь твердые растворы ферроцена в ПЭ. При концентрациях выше 7% количество растворимого ферроцена растет уже при  $120^\circ$ , т. е. ниже точки плавления ПЭ. Дальнейшее увеличение содержания ферроцена в смеси приводит к постепенному росту кривой растворимости (рис. 5). Цифрой 1 на диаграмме выделена область твердых растворов ферроцена в ПЭ. В области 2 имеется смесь чистого ферроцена и твердого раствора ферроцена в ПЭ. Область 3 — это обычная двухфазная область, в которой существуют кристаллы ферроцена и раствор ферроцена в ПЭ, а область 4 — область однофазного раствора.

Во всех проведенных циклах нагревание — охлаждение смесей разного состава не было отмечено сколько-нибудь существенного изменения температуры плавления ПЭ. Интервал, в котором постепенно уменьшаются интенсивности рефлексов ПЭ и происходит его постепенное плавление, отмечен на рис. 5 в виде горизонтальной заштрихованной полосы (область 5). В переходной области 5 происходит плавление ПЭ при любом содержании компонентов. Диаграмма растворимости на рис. 5 аналогична диаграмме состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Как известно [6], на таких диаграммах должна быть эвтектическая или перитектическая точка, а также двухфазная область совместного существования расплава и твердого раствора в правой части диаграммы. Ма-

К ср. Чердабаева А. Ш. и др. к стр. 1237

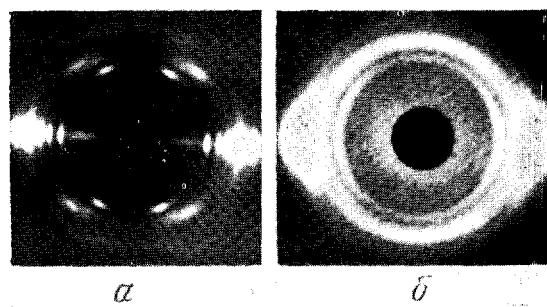


Рис. 3. Рентгенограммы смеси ПЭ – ферроцена,  
снятые при 20°:  
а — ориентированный образец до нагревания; б —  
образец, охлажденный после нагревания до 125°

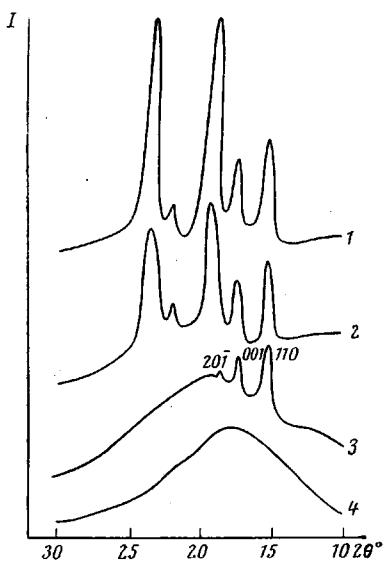


Рис. 6. Дифрактограммы смеси ПОЭ - 16% ферроцена при 20 (1); 50 (2), 60 (3) и 70° (4); отмечены рефлексы ферроцена

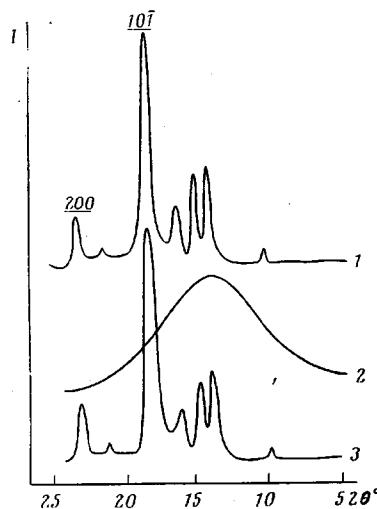


Рис. 7. Дифрактограммы смеси ПОЭ - 50% бензилида при 20 (1), 135 (2) и после охлаждения при 20° (3); отмечены рефлексы ПОЭ

лая двухфазная зона, а также эвтектическая или перетектическая точки могут быть внутри области 5. Однако благодаря частичному плавлению и рекристаллизации ПЭ в этом температурном интервале происходят очень сложные процессы и выделить на основе проведенного эксперимента достаточно уверенно такие точки и зоны внутри области 5 пока не представляется возможным.

Ряд экспериментов был проведен также с образцами смесей ферроцен — полиоксистилен (ПОЭ) с молекулярной массой 6000 и  $T_{\text{пл}}=55^\circ$ . Дифрактограмма смеси ферроцен — ПОЭ с 16% ферроцена приведена на рис. 6. Уже при 70° ферроцен полностью растворился в расплаве ПОЭ. В этих опытах интересно то, что ферроцен растворился в ПОЭ при 70°, т. е. при температурах на 110° ниже своей точки плавления (рис. 6, кривая 4). Интересное поведение обнаружено у смесей бензилида с полимерами. В отличие от ферроцена бензилид не растворяется в ПЭ, но хорошо растворяется в ПОЭ. На рис. 7 приведены дифрактограммы, характеризующие растворимость бензилида в ПОЭ. При 140° (рис. 7) 50% бензилида полностью растворяется в ПОЭ ( $MM=2000$ ). При уменьшении молекулярной массы полимера растворимость в нем увеличивается. В смесях с 50% бензилида в случае высокомолекулярного ПОЭ (молекулярная масса  $3 \cdot 10^6$ ) бензалид полностью растворяется при 155°, при  $MM=6000$  полное растворение наступает при 145°, а при  $MM=2000$  он растворяется при 140°. Выяснено также, что в следующих шарах: пентаэритрит — ПЭ, пентаэритрит — ПОЭ, гидрохинон — ПЭ и мочевина — ПЭ отсутствует взаимо-

Рис. 1. Рентгенограммы в больших и малых углах, характеризующие структуру различных образцов ПЭНП, подвергнутых пластической деформации:

1 а—е — деформация изотропного сферолитного ПЭНП при комнатной температуре; 2 а—е — деформация образца «1 б» при 85°; 3 а—е — деформация образца «2 а» при комнатной температуре; 4 а—е — деформация образца «2 в» при комнатной температуре (съемка в растягивающей рамке); 5 а—е — то же, что и 4 а—е — после релаксации в свободном состоянии

действие компонентов и не наблюдается эффектов, связанных с растворением низкомолекулярной компоненты в расплаве полимера.

Помимо растворения в расплатах кристаллических полимеров с помощью рентгенографии может быть изучено растворение низкомолекулярных веществ и в аморфных полимерах. На дифрактограммах (рис. 7) в интервале температур от комнатной до точки стеклования ( $140^\circ$ ) ПММА интегральная интенсивность линий антрацена практически не меняется, хотя относительная интенсивность рефлексов варьирует из-за рекристаллизации

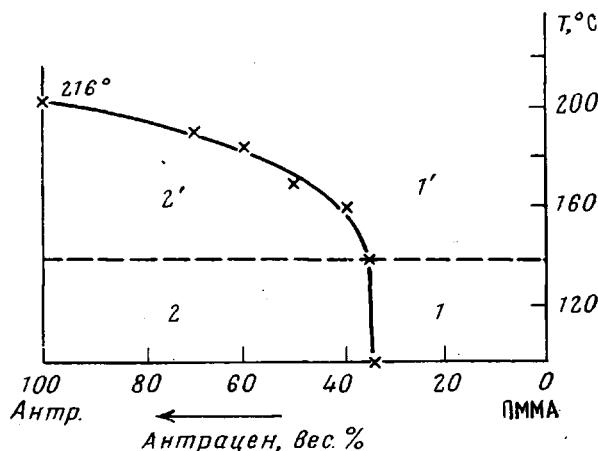


Рис. 8. Диаграмма растворимости системы антрацен – ПММА

антрацена при повышенной температуре. При температурах, превышающих  $140^\circ$ , происходит уменьшение интегральной интенсивности, характеризующее растворение антрацена в ПММА. В смесях с ПЭ растворимость низкомолекулярного вещества растет по мере аморфизации кристаллического полимера. Пример смеси с ПММА показывает, что растворимость заметно увеличивается при температурах выше точки стеклования, когда начинает увеличиваться подвижность макромолекул полимера. На рис. 8 приведена кривая растворимости антрацена в ПММА. Диаграмму строили таким же способом, как для системы ПЭ – ферроцен, по измерениям интегральной интенсивности основных рефлексов антрацена при различных температурах. На диаграмме рис. 8 имеются лишь две различные области  $1$ ,  $1'$  и  $2$ ,  $2'$ . На дифрактограммах образцов из области  $1$  и  $1'$  не обнаруживается линий кристаллического антрацена, и поэтому это должна быть однофазная область растворов антрацена в ПММА. При температурах ниже  $140^\circ$  образцы являются достаточно твердыми и можно говорить о твердых растворах (область  $1$ ). Выше  $140^\circ$  образцы размягчаются и постепенно превращаются в вязкие растворы (область  $1'$ ). В двухфазной области  $2$  и  $2'$  (рис. 8) наряду с твердым раствором антрацена в ПММА имеется и чистый антрацен. В области  $2'$  при увеличении температуры количество растворенного антрацена при повышении температуры постепенно увеличивается. При переходе от области  $2'$  к области  $1'$  в точках кривой растворимости весь антрацен растворяется и образуется однофазный раствор антрацен – ПММА. Из сравнения диаграмм на рис. 5 и рис. 8 видно, что в аморфном полимере твердые растворы могут образовываться при значительно большем содержании низкомолекулярного вещества. Если в ПЭ максимальное содержание ферроцена в твердом растворе составляло 7%, то в ПММА при комнатной температуре может быть растворено до 35% антрацена.

Приведенные выше результаты прежде всего демонстрируют возможность использования рентгенографии для изучения двойных систем типа полимер — низкомолекулярное вещество. С помощью рентгенографии можно уверенно определять, когда образуются твердые растворы или смеси двух кристаллических компонент. Температурная рентгенография позволяет изучать процессы постепенного растворения или кристаллизации и строить приближенные диаграммы состояния таких систем. Определение кривых растворимости ферроцена в ПЭ, антрацена в ПММА и ряд других результатов показывают, что поведение двойных систем полимер — низкомолекулярное вещество весьма своеобразно. Так, например, твердые растворы удается обнаружить пока только при растворении низкомолекулярного вещества в полимере с одной стороны диаграммы состояния (рис. 5).

В аморфном полимере растворение значительно усиливается выше точки стеклования, аналогично тому как это происходит в кристаллическом полимере выше  $T_{\text{пл}}$ . Значительно отличается растворимость низкомолекулярных веществ в различных полимерах. Все эти структурные особенности представляют большой интерес, поскольку они должны влиять и на свойства соответствующих композиционных систем, состоящих из полимеров и низкомолекулярных веществ.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Институт химии нефти  
и природных солей АН КазССР

Поступила в редакцию  
16 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ш. Чердабаев, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A18, 11, 1976.
2. А. Ш. Чердабаев, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., B18, 76, 1976.
3. J. L. Kardov, W. L. McDonnell, J. Rouson, J. Macromolec. Sci., B6, 397, 1972.
4. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся, Ю. В. Пасечник, Р. Л. Савченко, Г. М. Семенович, Высокомолек. соед., A13, 1986, 1971.
5. P. Smith, A. J. Pennigs, Polymer, 15, 413, 1974.
6. В. Я. Аносов, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, 1947.