

УДК 541.64:536.7:539.2

**О СВЯЗИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ
СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ
С ЕЕ СТРУКТУРОЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ***Луиатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.*

Методом обращенной газовой хроматографии определены степени кристалличности смесей ПЭ низкой плотности с полиоксиметиленом и индивидуальных компонентов в смеси, а также энтальпия смешения компонентов в расплаве в широком диапазоне составов. Обнаружен сложный характер зависимости структуры и свойств системы в твердом состоянии при изменении состава, а также зависимость свойств от термодинамического состояния системы в расплаве, из которого она формируется. Обнаруженные закономерности объясняются возможностью образования граничных слоев в результате миграции низкомолекулярных гомологов компонентов на межфазную границу.

В последние годы сплавы ПЭ с полиоксиметиленом явились объектом всесторонних наших исследований [1–5]. Было показано, что в области малых добавок одного полимера к другому происходит существенное изменение структуры и свойств композиций по сравнению со свойствами индивидуальных компонентов. Однако не были исследованы термодинамические характеристики смешения и их связь со структурными особенностями композиции.

Целью данной работы являлось определение взаимосвязи между степенью кристалличности системы и ее индивидуальных фаз и энтальпией смешения компонентов в расплавах этих смесей в широком диапазоне составов.

В качестве объектов исследования были взяты смеси промышленных образцов ПЭ низкой плотности (ПЭНП) с полиоксиметиленом (ПОМ). Смесей готовили путем экструзии расплавов порошкообразной смеси при 453° К, затем размалывали на шаровой мельнице при температуре жидкого азота, смешивали их со стеклянными шариками диаметром (0,3–0,5) мм и загружали в газохроматографическую колонку. На возможность использования неподвижной фазы в виде смеси порошка полимера с твердой насадкой в обращенной газовой хроматографии указал Гиллет с сотр. [6]. На примере смеси порошков ПЭ и ПП с хромосорбтами эти авторы показали, что при размере частиц порошка ~44–125 мкм получаются те же данные, что и в случае полимеров, нанесенных на твердую инертную подложку. О возможности использования неподвижной фазы в виде порошков полимера в обращенной газовой хроматографии свидетельствуют также данные работы [7]. Основным критерием корректности получаемых результатов в этих случаях является равенство наклонов зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ ниже и выше температуры перехода полимера. Выполнение этого условия позволяет использовать метод обращенной газовой хроматографии и для определения степени кристалличности сложных неподвижных фаз, например сополимеров, где неприменима линейная экстраполяция определений плотности, необходимая в других методах исследования (калориметрия, ИК-спектроскопия, рентгенография и др.).

Для полученных образцов нами измерены зависимости удельных удерживаемых объемов гептана и толуола от обратной температуры ($\lg v_g = f(1/T)$). Чтобы получить истинные значения удельных удерживаемых объемов, при соответствующих температурах вычитался вклад в значение v_g , вносимый адсорбцией сорбатов на поверхности инертной подложки. Эксперименты проводили на хроматографе «Хром-2» (Чехословакия) с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-

посителя использовался азот. Методика измерений удерживаемых объемов была подобна описанной в работе [8].

Расчет степени кристалличности (%) выполняли по формуле

$$\alpha = \left[1 - \frac{v_g(A)}{v_g(B)} \right] \cdot 100, \quad (1)$$

где $v_g(A)$ — удельный удерживаемый объем сорбата только аморфной фазой при температуре ниже температуры плавления полимера, $v_g(B)$ — удельный удерживаемый объем сорбата полностью расплавленным полимером, который находится путем экстраполяции прямолинейной части зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ на низкие температуры (рис. 1).

Для расчета степени кристалличности смешанных неподвижных фаз в принципе можно использовать уравнение типа (1), но лишь в том случае, если наклоны прямолинейных участков зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ ниже и выше температуры плавления смеси одинаковы (для данного состава смеси). Нами показано (рис. 1), что для всех составов смеси ПЭНП — ПОМ это условие соблюдается для толуола во всем интервале исследованных температур, хотя наклоны и разные для разных составов смеси. Поэтому для расчета степени кристалличности смесей нами было использовано уравнение типа (1) без каких-либо изменений.

Энтальпию смешения компонентов в расплаве рассчитывали по уравнению

$$(\Delta H_m)_{см} = \sum \varphi_i (\Delta H_m)_i - \Delta H_m, \quad (2)$$

где $(\Delta H_m)_i$ — энтальпия смешения сорбата с индивидуальными компонентами смеси, $(\Delta H_m)_{см}$ — энтальпия смешения сорбата со смешанной фазой, φ_i — объемная доля i -го компонента в смеси, ΔH_m — энтальпия смешения полимер — полимер.

Энтальпию смешения сорбатов с индивидуальными компонентами и со смешанной фазой в расплаве рассчитывали по уравнению

$$(\Delta H_m)_i = R \frac{\partial}{\partial (1/T)} \left[- \ln v_{g_i} p_1^\circ - \frac{p_1^\circ}{RT} (B_{11} - v_1) \right] \quad (3)$$

где v_{g_i} — удельный удерживаемый объем, p_1° — давление насыщенного пара сорбата при температуре T (°К) колонки, B_{11} — его второй вириальный коэффициент. Для расчета φ_i при соответствующих температурах использовали значения коэффициентов термического расширения полимеров [9].

На рис. 1 приведены зависимости удельных удерживаемых объемов толуола индивидуальными компонентами и некоторыми смесями ПЭНП с ПОМ. Рассчитанные по уравнению типа (1) значения степени кристалличности ПЭНП и ПОМ равны 45,5 и 64%, а температуры плавления ПЭНП и ПОМ, определенные по изломам зависимости $\lg v_g = f(1/T)$, — 380 и 436° К соответственно. Для всех смесей ПЭНП с ПОМ (рис. 1) наблюдается два излома на зависимостях $\lg v_g = f(1/T)$. Один из них отвечает температуре плавления ПЭНП, а второй является функцией состава смеси. Наличие двух температурных переходов на зависимостях $\lg v_g = f(1/T)$ свидетельствует по крайней мере о двухфазной структуре смесей всех составов, что подтверждает вывод работы [2]. Используя уравнение типа (1), мы рассчитали суммарные значения «кажущейся» степени кристалличности смесей для всех составов, учитывая, что наклоны прямолинейных участков зависимостей $\lg v_g = f(1/T)$ ниже температуры плавления первой и выше температуры плавления второй фазы параллельны. На рис. 2 (кривая 1) виден сложный характер зависимости степени кристалличности от состава. При малых добавках ПОМ к ПЭНП резко увеличивается общая степень кристалличности смесей по сравнению с аддитивными значениями. Дальнейшее увеличение содержания ПОМ в смеси приводит к резкому уменьшению степени кристалличности смеси, которая при ~20%-ном содержании ПОМ становится меньше аддитивной. Поскольку смеси готовили экструзией из расплавов порошкообразной смеси, такой характер изменения степени кристалличности смеси мы попытались связать с термодинамической устойчивостью системы в расплаве, из которого она формируется. Используя уравнение (2), мы рассчитали энтальпию смешения компонентов в расплаве при разных составах смеси. Как следует из рис. 2 (кри-

вая 2), зависимость ΔH_m от состава аналогична зависимости суммарной степени кристалличности. Большие положительные значения энтальпии смешения компонентов в расплаве при малых содержаниях ПОМ в смеси свидетельствуют о малой термодинамической устойчивости системы в расплаве (если судить по энтальпии смешения, что не всегда оправдано [10]). Степень кристалличности смесей в этой области содержания ПОМ больше аддитивной. В области же больших содержаний ПОМ (>90%) энтальпия смешения отрицательна, т. е. система является более термодинамически устойчивой, а степень кристалличности резко падает. Эти данные показывают, что степень кристалличности системы существенно зависит от того, в каких условиях происходит процесс кристаллизации: при охлаждении расплава, где компоненты термодинамически совместимы, или из расплава, где совместимость отсутствует. Можно предположить, что наличие совместимости в расплаве при охлаждении последнего ведет к затруднению разделения фаз и тем самым создаются неблагоприятные условия для кристаллизации по сравнению со случаем ярко выраженного микрофазового разделения.

Особенно интересным является факт значительного повышения определенной по уравнению (1) степени кристалличности смесей по сравнению с аддитивными значениями при малом содержании ПОМ. Так как наклоны прямолинейных участков зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ ниже и выше температуры второго перехода параллельны, формулу (1) можно использовать для расчета доли кристаллической фазы, вносимой вторым компонентом. Для этого используется часть кривой указанной зависимости выше температуры плавления ПЭНП. Степень кристалличности, рассчитанная по уравнению типа (1), в этой области температур определяет долю кристаллической фазы второго компонента в смеси. Как видно из рис. 2 (кривая 3), рассчитанная таким образом доля кристаллической фазы, вносимая ПОМ в общую кристалличность смеси, в области малого его содержания значительно превышает общую долю ПОМ в смеси, т. е. в данном случае мы не можем считать полученные по уравнению (1) данные истинной долей кристаллической фазы ПОМ в смеси. Об этом свидетельствует и существенное изменение температуры второго максимума на зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ от состава. В принципе, температура второго максимума на указанной зависимости должна соответствовать плавлению кристаллической фазы ПОМ, поскольку, как показывают данные рентгеноструктурного анализа, на рентгенограммах сохраняются рефлексы каждого из компонентов смеси при всех составах. Между тем, как уже отмечалось, температура второго максимума, являясь функцией состава, значительно ниже температуры плавления ПОМ и только в области высокого содержания последнего в смеси приближается к температуре 436° К (рис. 2, кривая 4), соответствующей его плавлению. Характерно, что и температура начала второго перехода на зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ также является функцией состава и значительно ниже температуры начала плавления чистого ПОМ (рис. 2, кривая 5).

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что в области второго перехода мы имеем дело с плавлением смеси переменного состава. Параллельность наклонов прямолинейных участков зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ до и после плавления этой смеси свидетельствует об отсутствии изменения ее состава при плавлении. Это подтверждают и данные рис. 3, где приведены зависимости удельных удерживаемых объемов от состава при температурах ниже и выше температуры плавления смеси, а также при температуре, где вся система находится в расплаве. Одинаковый характер зависимости удерживаемых объемов от состава при указанных температурах и одновременной параллельности прямолинейных участков зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ в этих областях температур как раз и указывает на неизменность состава смеси как в процессе нагревания, так и при плавлении. При этом, как уже отмечалось, сохраняются рефлексы на рентгенограммах, характерные для каждого из компонентов смеси.

В работе [5] было высказано предположение о том, что в двухфазных смесях, индивидуальные компоненты которых существенно полидисперсны, возможна миграция низкомолекулярных гомологов полимера, являющегося дисперсионной средой, в межфазную область, что, в принципе, должно приводить к повышению степени кристалличности дисперсионной среды.

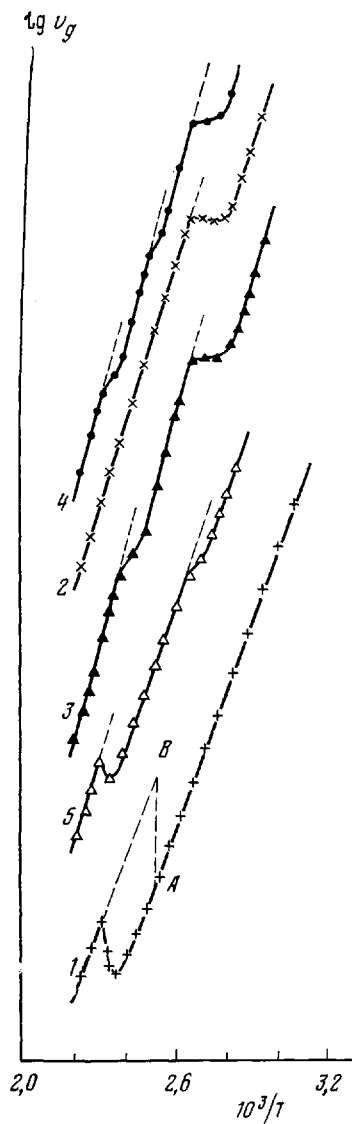


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg v_g$ толуола от $1/T$ ПОМ (1), ПЭНП (2) и их смесей с содержанием ПЭНП 97 (3), 95 (4) и 5% (5). Для наглядности кривые разнесены по оси ординат

Рис. 2. Концентрационная зависимость «кажущейся» степени кристалличности смеси (1), энтальпии смешения компонентов в расплаве (2), доли второй фазы в смеси (3), температуры начала (5) и конца плавления (4) второй фазы в смеси

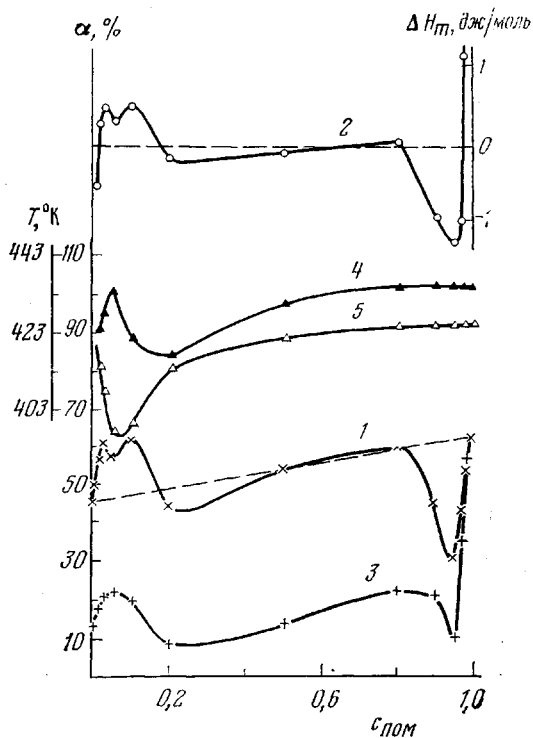


Рис. 2

Поскольку промышленные ПОМ и особенно ПЭНП достаточно полидисперсны, то данный эффект может наблюдаться в смесях с высоким содержанием одного из компонентов, являющегося дисперсионной средой. Можно было бы предположить, что обнаруженное повышение «кажущейся» степени кристалличности обусловлено именно этим эффектом. Для проверки выказанного предположения мы провели экстракцию низкомолекулярных гомологов из порошка ПЭНП бензолом в аппарате Соклетта и методом экструзии получили смеси ПОМ как с низкомолекулярными, так и высокомолекулярными фракциями ПЭНП при соотношении ПЭНП : ПОМ = 0,2 : 0,8 по весу. Результаты исследования этих смесей приведены

на рис. 4. Как видно из рис. 4 (кривая 2), на зависимости $\lg v_g = f(1/T)$ для смеси ПОМ с высокомолекулярными фракциями ПЭНП наблюдается два температурных перехода при 380 и 436° К, которые соответствуют плавлению чистых компонентов. При этом начало второго перехода соответствует температуре начала плавления чистого ПОМ (426° К). На зависимости

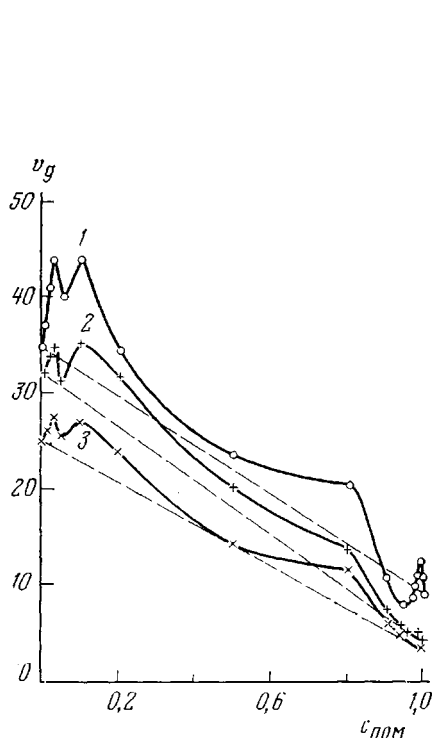


Рис. 3

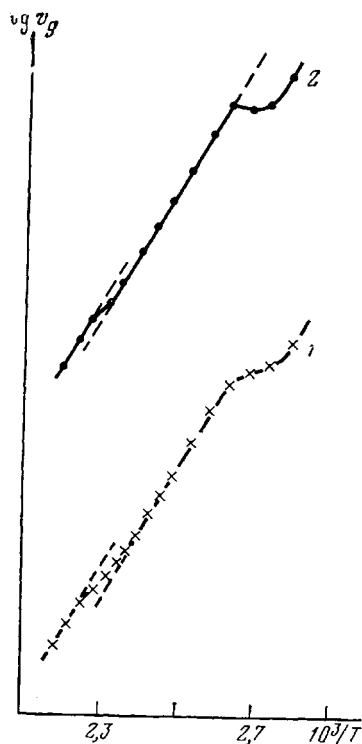


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость удельного удерживаемого объема толуола смесями ПОМ – ПЭНП в расплаве (1), при температуре выше (2) и ниже температуры плавления ПЭНП (3)

Рис. 4. Зависимость $\lg v_g$ толуола от $1/T$ смесями 20% ПОМ+80% экстракта ПЭНП (1) и 20% ПОМ+80% от экстрагированного ПЭНП (2). Для наглядности кривые разнесены по оси ординат

$\lg v_g = f(1/T)$ для смеси ПОМ с экстрактом (рис. 4, кривая 1) также имеет два перехода, причем первый соответствует плавлению чистого ПЭНП (380° К), а второй переход начинается уже при температуре 415° К, что существенно ниже начала плавления чистого ПОМ (426° К). Расчет по уравнению (1) доли второй фазы в смеси ПОМ с экстрактом приводит к значению, равному 22%, что несколько выше, чем содержание ПОМ в смеси (20%) и, следовательно, доли его кристаллической фазы. В то же время доля второй фазы для смеси ПОМ с высокомолекулярными фракциями ПЭНП равна всего 9,8% (пересчет на степень кристалличности ПОМ дает значение 49%).

На основании этих данных можно предположить, что в области второго перехода мы имеем дело не сплавлением чистого ПОМ, а со смесью кристаллической фазы ПОМ (согласно данным рентгенографии) и граничного слоя, образовавшегося в результате ухода на межфазную границу низкомолекулярных гомологов ПЭНП. Можно предположить, что граничный слой появляется в результате адсорбции низкомолекулярных гомологов ПЭНП на частицах ПОМ и некоторого проникновения их в дефекты структуры частиц ПОМ в поверхностном слое. Понижение температуры начала

плавления второй фазы может быть, таким образом, связано с началом плавления такого граничного слоя. В данном случае граничный слой может проявляться как дополнительная кристалличность при расчетах с использованием уравнения (1), поскольку оно дает суммарное значение доли кристаллической фазы ПОМ и доли граничного слоя в смеси. Это и приводит к кажущемуся увеличению степени кристалличности смеси и ПОМ в смесях с малым его содержанием при расчете ее по уравнению (1). Доля граничного слоя в этой системе может зависеть как от степени дисперсности частиц ПОМ в смеси, так и от дефектности их структуры в граничной области.

При больших содержаниях ПОМ в смеси степень кристалличности как системы в целом, так и второй фазы в основном определяется термодинамической устойчивостью ее в расплаве (рис. 2, кривые 1, 2, 3).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о сложном характере изменения структуры и свойств системы ПЭНП — ПОМ в твердом состоянии при изменении состава, а также о зависимости ее свойств от термодинамического состояния системы в расплаве, из которого она формируется.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
13 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Е. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 37, 481, 1975.
2. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А17, 148, 1975.
3. Ю. С. Липатов, В. Ф. Росовицкий, Е. В. Лебедев, Г. П. Святненко, В. Ф. Бабич, Докл. АН УССР, серия Б, 713, 1976.
4. В. Ф. Шумский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, Коллоидн. ж., 38, 949, 1976.
5. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 381, 1976.
6. G. M. Graup, G. E. Guillet, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 119, 1975.
7. P. Hudec, Makromolek. Chem., 178, 1187, 1977.
8. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 25.
9. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1970.
10. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Игнатова, Докл. АН СССР, 224, 634, 1975.

ON THE CONNECTION OF THERMODYNAMICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE-POLYOXYMETHYLENE MELTS MIXTURE WITH ITS STRUCTURE IN THE SOLID STATE

Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Ignatova T. D.

Summary

The crystallinity of low density PE — polyoxymethylene mixtures and their individual components in mixture and also the mixing enthalpy of components in the melt have been determined within the wide range of compositions using the reversed-phase gas chromatography method. It is found the complex dependence of system structure and properties upon composition variations as well as the dependence of properties on thermodynamical state of system in melt which the system is formed from. These regularities are explained by the possibility of boundary layers formation in consequence of the migration of the lowmolecular components homologues on the interface.
