

УДК 541.64:532.7

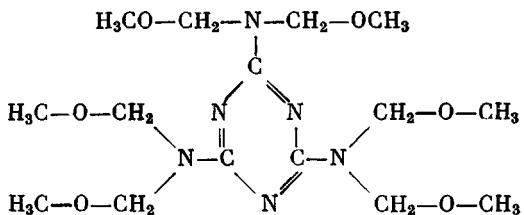
## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В СИСТЕМЕ С СОВМЕСТНО ОТВЕРЖДЕННЫМ ГУСТОСШИТЫМ ПОЛИМЕРОМ

Головский Ю. К., Волегова И. А.

Калориметрическим методом изучены закономерности кристаллизации и плавления полистиленоксида в системе с отвержденным совместно с ним меламиноформальдегидным полимером. Установлено сильное влияние топологии пространственной густоспиральной сетки полимера и химического связывания концевых групп полистиленоксида на его поведение при кристаллизации и плавлении.

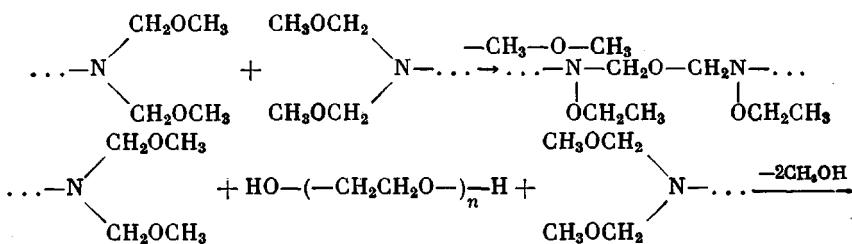
Изучение фазовых разделений в полимер-полимерных системах с одним кристаллизующимся компонентом проводится обычно на системах, где второй аморфный компонент является также линейным [1, 2]. Однако представляет интерес исследование поведения кристаллизующегося компонента в системах с густосшитым полимером. Высокая густота трехмерной полимерной сетки второго компонента может приводить к существенным изменениям в поведении кристаллизующегося компонента в таких системах по сравнению с гомополимером. В связи с этим цель настоящей работы — изучение особенностей кристаллизации и плавления полиэтиленоксида (ПЭО) в полимерной системе с отвержденным совместно с ним меламиноформальдегидным (МФ) полимером, который является продуктом поликонденсации производных меламина и характеризуется высокой густотой пространственной сетки [3].

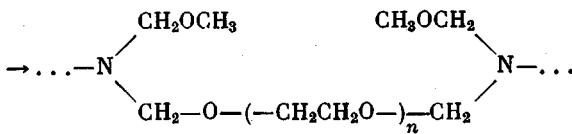
Для получения исследованных систем МФ – ПЭО были использованы гексаметиленовый эфир гексаметилолмеламина (ГМ-3) следующего строения:



и ПЭО различной ММ. В табл. 1 приведены составы этих полимерных систем.

Исследованные образцы представляли собой порошки полимеров, полученные отверждением смеси расплавов ГМ-3 и ПЭО соответствующей ММ в присутствии *n*-толуолсульфокислоты при 423 К в течение 1 ч. При этом происходило взаимодействие метилметиленовых групп ГМ-3 между собой, а также с концевыми гидроксильными группами ПЭО.





Не вступивший в реакцию ПЭО экстрагировали ацетоном.

Изучение фазового состояния, кинетики кристаллизации и плавления систем МФ – ПЭО проводили калориметрическим методом с помощью сканирующего калориметра ДСК-2 («Перкин – Эльмер»).

**Таблица 1**  
Составы исследованных полимерных систем МФ – ПЭО

Линейный компонент	[Линейный компонент] : : [ГМ-3], моли	Содержание линейного компонента, вес. %
Этиленгликоль	1:32	2
	1:6	7
	1:2	23
	1:1	31
Диэтиленгликоль	1:32	3
	1:2	31
	1:1	44
	1:0,6	59
ПЭО-400	1:33	9
	1:7	31
	1:4	48
	1:2	59
ПЭО-1000	1:33	20
	1:18	32
	1:9	48
	1:8	51
	1:6	60
ПЭО-3000	1:53	32
	1:27	48
	1:16	61
ПЭО-6000	1:169	23
	1:109	31
	1:57	47
	1:36	52
ПЭО-20 000	1:684	20
	1:382	30
	1:243	41
	1:24	44

Полученные термограммы для систем МФ – ПЭО различного состава обнаруживают только температурные переходы линейного компонента – температуру стеклования  $T_c$  аморфного и температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  кристаллического ПЭО, значения которых в зависимости от состава системы приведены на рис. 1. Определить  $T_c$  МФ-полимера, находящуюся вследствие густоты пространственной сшивки в высокотемпературной области, не удалось из-за термической деструкции МФ-полимера. Согласно данным ТГА, уже при температуре отверждения систем МФ – ПЭО достигается значительная потеря веса образца МФ-полимера, связанная с реакциями его доотверждения и термической деструкции.

На термограммах для всех систем МФ – ПЭО с малым содержанием линейного компонента не наблюдается никаких переходов. При увеличении его содержания при некотором критическом значении появляется  $T_c$  (рис. 1), что свидетельствует о начале выделения аморфной фазы линейного компонента в системах МФ – ПЭО. Критические составы появления на термограммах  $T_c$  при увеличении ММ линейного компонента постепенно снижаются, как это следует из данных табл. 2.

Вид зависимостей  $T_c$  от состава систем МФ–ПЭО также определяется ММ линейного компонента. Если  $T_c$  ПЭО с  $M=3000$  и более практически

не зависит от состава системы и лишь несколько отличается от температуры стеклования гомополимера ПЭО большой ММ [4], подобно полимерным системам с несовместимыми компонентами, то  $T_c$  ПЭО с  $M=1000$  и менее значительно превышают значения  $T_c$  чистого линейного компонента соответствующей ММ [4]. При этом чем меньше ММ линейного компонента, тем на большую величину возрастает  $T_c$ . Такое поведение ПЭО с

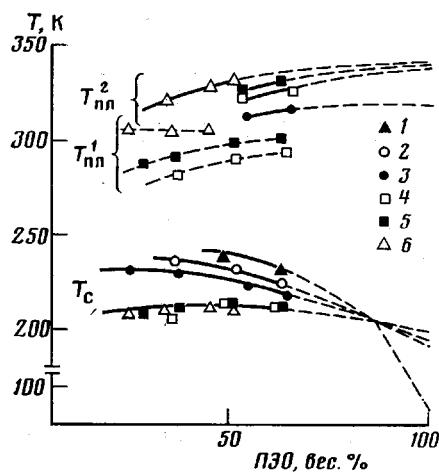


Рис. 1

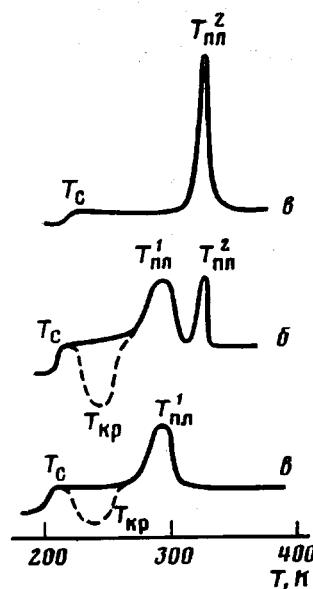


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости температурных переходов систем различного состава на основе МФ-полимера с ДЭГ (1), ПЭО-400 (2), ПЭО-1000 (3), ПЭО-3000 (4), ПЭО-6000 (5), ПЭО-20 000 (6). Сплошная линия – зависимость  $T_{пл}^2$ , штриховая –  $T_{пл}^1$ . Зависимости температурных переходов ПЭО экстраполированы к значениям температур плавления и стеклования гомополимеров ПЭО соответствующей ММ

Рис. 2. Типичные ДСК-термограммы систем МФ – ПЭО различного состава, застеклованных охлаждением от комнатной температуры со скоростью 10 (сплошная линия) и 320 град/мин (штриховая). Пояснения в тексте

$M=1000$  и менее может быть связано прежде всего с частичной взаимной совместимостью полимерных компонентов. Однако учитывая резкое различие в химическом строении МФ-полимера и линейного компонента, наблюдавшее повышение  $T_c$  трудно объяснить подобным образом. С нашей точки зрения, это явление обусловлено значительным влиянием топологии густосшитой сетки МФ-полимера и химического связывания концов линейного компонента на подвижность его молекул.

В системах МФ – ПЭО, содержащих ПЭО с  $M=1000$  и более, увеличение количества ПЭО приводит к тому, что становится возможным его

Таблица 2

Критические составы, соответствующие появлению на термограммах систем МФ – ПЭО температурных переходов линейного компонента

Линейный компонент	Критическое содержание ПЭО, соответствующее появлению на термограммах, вес. %		
	$T_c$	$T_{пл}^1$	$T_{пл}^2$
Диэтиленгликоль	40	–	–
ПЭО-400	30	–	–
ПЭО-1000	20	–	–
ПЭО-3000	<20	25	45
ПЭО-6000	<20	20	30
ПЭО-20 000	<20	~0	20

**кристаллизация.** При этом на термограммах таких систем кроме  $T_c$  появляется еще один или два пика плавления, причем форма пиков различна (рис. 2). Низкотемпературный пик  $T_{пл}^1$  более пологий с широким интервалом плавления ( $50-60^\circ$ ), высокотемпературный пик  $T_{пл}^2$  резко выражен и по форме типичен для плавления гомополимеров ПЭО. Критические значения содержания ПЭО, выше которых на термограммах систем МФ – ПЭО появляются пики  $T_{пл}^1$  и  $T_{пл}^2$ , приведены в табл. 2, а изменение соотношения интенсивности этих пиков в зависимости от состава систем – в табл. 3. Как следует из табл. 2 и 3, системы с содержанием ПЭО, несколько превышающем критические значения составов начала его кристаллизации, характеризуются наличием одной  $T_{пл}^1$  (рис. 2, а) и низкой степенью кристалличности. По мере увеличения содержания ПЭО

Таблица 3

Теплоты плавления и степень кристалличности систем МФ – ПЭО

Линейный компонент	ПЭО, вес.%	Теплота плавления (Дж/г ПЭО) при		Степень кристалличности ПЭО, %
		$T_{пл}^1$	$T_{пл}^2$	
ПЭО-1000	47	–	–	–
	51	–	0,4	0,3
	60	–	7,1	4,0
ПЭО-3000	32	13,8	–	7,0
	48	44,7	14,6	32,0
	61	7,1	82,8	48,0
ПЭО-6000	23	4,2	–	2,0
	31	33,0	–	18,0
	47	48,1	16,7	34,0
	59	–	96,2	51,0
ПЭО-20 000	20	39,3	–	21,0
	30	18,4	38,5	30,0
	41	–	75,2	40,0
	44	–	92,0	49,0

степень кристалличности систем МФ – ПЭО растет, и на их термограммах появляется еще  $T_{пл}^2$  (рис. 2, б). С этого момента теплота плавления низкотемпературного пика начинает снижаться и в конце концов на термограммах систем с высоким содержанием ПЭО остается одна  $T_{пл}^2$  (рис. 2, в).

Представленные на рис. 2 сплошной линией термограммы получены при нагревании систем МФ – ПЭО, закристаллизованных охлаждением до низких температур со скоростью 10 град/мин. При быстром охлаждении (со скоростью 320 град/мин) на термограммах систем после стеклования наблюдается еще тепловой эффект холодной кристаллизации (штриховая линия). В то же время на термограммах гомополимеров ПЭО, закристаллизованных со скоростью 320 град/мин, переходы, соответствующие стеклованию и холодной кристаллизации, отсутствуют.

Сравнительное рассмотрение термограмм, полученных при нагревании систем МФ – ПЭО, закристаллизованных охлаждением со скоростью 320 град/мин до низких температур после их длительного отжига при комнатной температуре (в области  $T_{пл}^1$ ) и сразу же после плавления ПЭО, показало, что во втором случае теплота и температура высокотемпературного пика значительно снижаются. Для восстановления прежних характеристик высокотемпературного пика требуется длительный отжиг в области  $T_{пл}^1$ . Формирование высокотемпературного пика плавления в течение этого отжига на примере системы, содержащей 48% ПЭО с  $M=3000$ , прослеживается на рис. 3. Видно, что образование кристаллитов высокотемпературной фракции происходит за счет рекристаллизации образовавшихся ранее кристаллитов с более низкими температурами плавления, значения которых приведены в табл. 4. Здесь же представлены

значения  $T_{\text{пл}}$  ПЭО с  $M=3000$ , рассчитанные по формуле Томсона для кристаллизации с разным числом складывания макромолекулы в кристаллитах  $n$

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_{\text{пл}} l} \right),$$

где  $\sigma_e$  — свободная поверхностная энергия торцевых поверхностей кристаллитов ПЭО ( $44 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) [5, 6];  $\Delta H_{\text{пл}}$  — объемная теплота плавления ПЭО ( $2,3 \cdot 10^8$  Дж/м<sup>3</sup>) [5, 6];  $l$  — толщина складки кристаллита, определенная из длины макромолекулы ПЭО с  $M=3000$  ( $L=17,6$  нм) [6];  $T_{\text{пл}}^0$  —

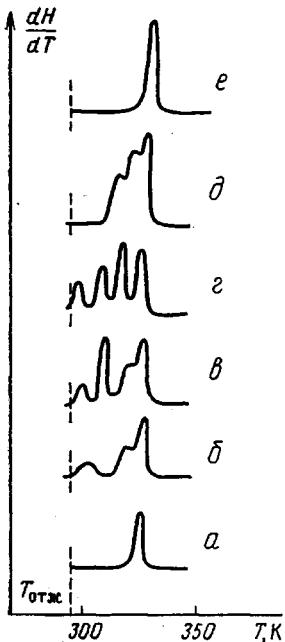


Рис. 3

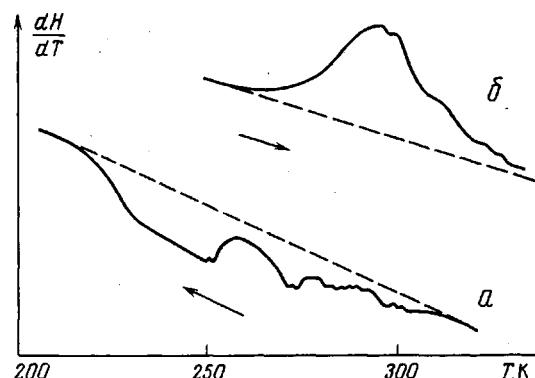


Рис. 4

Рис. 3. Динамика изменения  $T_{\text{пл}}^2$  системы МФ — ПЭО, содержащей 48% ПЭО с  $M=3000$ , в течение длительного отжига при  $T_{\text{пл}}^0$  (комнатной температуре). а: исходный образец, закристаллизованный охлаждением со скоростью 320 град/мин после плавления ПЭО до температуры отжига; б — е: образец через 150 (б), 300 (в), 900 (г), 3600 (д) и 10 000 ч отжига (е)

Рис. 4. ДСК-термограмма охлаждения со скоростью 10 град/мин после плавления ПЭО системы МФ — ПЭО, содержащей 48% ПЭО с  $M=3000$  (а), и соответствующая ей ДСК-термограмма плавления со скоростью 10 град/мин (б). Стрелками показано направление изменения температуры

равновесная температура плавления ПЭО бесконечно большой ММ ( $341,9$  К) [5, 6].

В табл. 4 приведены также значения  $T_{\text{пл}}$  для этой же фракции ПЭО, рассчитанные Коваксом [6] для числа складывания  $n=0-3$ . Экспериментально в этой работе для ПЭО с  $M=3000$  получено лишь одно значение  $T_{\text{пл}}=330,6$  К ( $n=0$ ); конформации с большим числом складывания оказались нестабильными и не были обнаружены. Сравнительное рассмотрение экспериментальных и рассчитанных значений позволяет предположить, что набор  $T_{\text{пл}}$ , проявившийся при длительном отжиге высокотемпературной фракции, связан с различным числом складывания кристаллизующейся макромолекулы в кристаллатах.

Из литературных данных известно [7, 8], что трехмерная полимерная сетка очень неоднородна по плотности, поэтому распределенные в ее объеме макромолекулы ПЭО при кристаллизации находятся в неравноценных условиях. Те макромолекулы, которые имеют более благоприятные пространственные условия, успевают закристаллизоваться при быстром охлаждении до комнатной температуры с образованием кристаллитов с

малым числом складывания подобно гомополимеру (рис. 3, а). Остальные макромолекулы, находящиеся в более жестких условиях из-за пространственных затруднений, начинают кристаллизоваться при комнатной температуре лишь спустя некоторый промежуток времени с образованием кристаллитов с меньшей длиной складки, т. е. с большим числом складывания (рис. 3, б, в). Такие нестабильные в обычных условиях конформации макромолекул ПЭО с  $M=3000$  постепенно рекристаллизуются в более стабильные КСЦ-I и КВЦ (рис. 3, г – е).

При медленном охлаждении после плавления ПЭО происходит последовательная кристаллизация его макромолекул с различной конформацией

Таблица 4

**$T_{\text{пл}}$  для ПЭО с  $M=3000$  в зависимости от числа складывания макромолекулы в кристаллите**

Значение $T_{\text{пл}}$ , К			Конформация макромолекулы в кристаллите
получено при отжиге $T_{\text{пл}}^2$ ПЭО в системах МФ – ПЭО	рассчитано по формуле Томсона	рассчитано в работе [6]	
330	331	330,6 *	КВЦ ( $n=0$ )
326	352	325	КСЦ-I ( $n=1$ )
323	322	317	КСЦ-II ( $n=2$ )
317	317	–	КСЦ-III ( $n=3$ )
309	311	–	КСЦ-IV ( $n=4$ )
300	302	–	КСЦ-V ( $n=5$ )

\* Значение  $T_{\text{пл}}$  получено экспериментально [6].

Примечание. КВЦ — кристаллы с выпрямленными цепями, КСЦ — со сложенными.

цией, о чем свидетельствует термограмма охлаждения ( $v_{\text{охл}}=10$  град/мин) системы МФ – ПЭО, содержащей 48% ПЭО с  $M=3000$ , представленная на рис. 4, а, причем число промежуточных значений  $T_{\text{кр}}$  достигает соответственно 4–5. Последний пик на термограмме охлаждения, находящийся вблизи  $T_c$ , соответствует образованию низкотемпературной ( $T_{\text{пл}}^1$ ) фракции, объединяющей наиболее дефектные и мелкие кристаллиты, имеющие, по-видимому, мицелярное строение. Термограмма последующего нагревания (рис. 4, б) отражает плавление всего набора образовавшихся кристаллитов.

Таким образом, резкое различие в химическом строении ПЭО и МФ-полимеров обеспечивает фазовое разделение в системах МФ – ПЭО даже при длине линейного компонента, соответствующей димеру. Формирование фазового состава в таких системах происходит в условиях химической реакции отверждения, после завершения которой дисперсная фаза линейного компонента оказывается зажатой в жесткой МФ-матрице, что обуславливает некоторые особенности в его поведении. Влияние топологии густосшитой пространственной сетки МФ-полимера, а также химическое связывание концов линейного компонента приводят к повышению  $T_c$  линейного компонента с  $M=1000$  и менее по сравнению с гомополимером соответствующей ММ. Другая особенность поведения ПЭО в системах МФ – ПЭО проявляется при его кристаллизации. Значительные пространственные затруднения являются причиной образования ПЭО-кристаллитов как с большим числом складывания, так и мелких и дефектных кристаллитов, по-видимому, мицелярного строения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
2. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
3. Вирпша З. Аминопласти. М.: Мир, 1976.
4. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.

5. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 990.
6. Buckley C. P., Kovacs A. I. Polymer and Colloid Sci., 1975, v. 85, № 1, p. 44; Colloid and Polymer Sci., 1976, v. 254, № 8, p. 695.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982.
8. Иржак В. Н., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11.II.1985

**CRYSTALLIZATION AND MELTING OF POLYETHYLENE OXIDE IN  
THE SYSTEM WITH COCURED DENSE-CROSSLINKED POLYMER**

**Godovskii Yu. K., Volegova I. A.**

**S u m m a r y**

The regularities of crystallization and melting of polyethylene oxide in the system with cocured melaminoformaldehyde polymer have been studied by calorimetry method. The strong effect of topology of the threedimensional dense network of the polymer and chemical binding of the end groups of polyethylene oxide on its crystallization and melting is shown.