

© 1992 г. Р. М. Мясникова, В. Д. Самарская,
Е. С. Оболонкова

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ РЕЗОРЦИН — ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Определена диаграмма состояния системы резорцин — ПЭТФ. Использован комплексный метод, сочетающий температурную поляризационную микроскопию с рентгенографией и электронно-микроскопическим анализом. Диаграмма многофазная, содержит три куполообразные области существования молекулярных комплексов, разделенных четырьмя эвтектическими и одним перитектическим превращениями. Показаны возможные варианты совместной плотной упаковки молекул, что является обязательным условием образования молекулярных комплексов. Несмотря на термодинамическую выгодность образования таких комплексов в системе, оказалось, что можно удалить низкомолекулярный компонент из смешанных сплавленных образцов (в том числе и из комплексов) с целью получения вновь чистого ПЭТФ.

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам изменения физико-механических характеристик полимерных пленок и волокон путем модификации полимеров различными пластификаторами; изучению смесей полимеров посвящены многие работы [1—5]. В ряде работ [6, 7] формулируются термодинамические условия создания устойчивых систем при изготовлении материалов из двух или более полимеров. Даётся объяснение [8] растворимости кристаллизующихся пластификаторов в полимере на основе эксперимента [9], проведенного в области температур стеклования.

Исследования бинарных систем полимер — низкомолекулярное вещество [10—14] пока подтверждают сделанный в работе [15] вывод о невозможности предсказания вида диаграмм состояния таких систем с помощью термодинамических оценок. Каждая система должна быть изучена на опыте.

Настоящая работа посвящена бинарной системе резорцин — ПЭТФ.

ПЭТФ используется в технике как конструкционный материал не только в чистом виде, но и в полимерных смесях. Для прогнозирования эксплуатационной устойчивости пластифицированного ПЭТФ и выделения его из отработанной смеси важно подобрать в качестве низкомолекулярных компонентов такие вещества, в которых ПЭТФ не только растворяется, но и образует новую, достаточно устойчивую твердую fazу. Варьируя условия, можно затем добиться выделения из нее чистого ПЭТФ.

В данной системе в качестве низкомолекулярного компонента был выбран резорцин (*m*-диоксибензол). Этот выбор диктовался тем, что резорцин относится к двухосновным фенолам, а в фенолах и их алкил- и хлорпроизводных ПЭТФ растворяется [16].

Резорцин, имеющий жесткую молекулу, уже использовался в наших исследованиях: в системе полиэтиленоксид — резорцин образуется молекулярный комплекс [10]; с ПП резорцин образует диаграмму эвтектического типа с малой растворимостью в твердом состоянии [12].

В работе использовали резорцин (ч.д.а.) с $T_{\text{пп}}=111^\circ$ и ПЭТФ (лавсан) промышленный в виде пленок разной толщины, ГОСТ 24234-80. Образцы всех пленок ПЭТФ плавились при 260 — 262° и имели идентичные рентгеновские данные (камера РКВ-86, плоская кассета): при съемке «в фас» (рентгеновский луч перпендикулярен плоскости пленки) на рентгенограмме выделяются три сильных изотропных или слегка текстурированных узких кольца примерно равной интенсивности; их межплоскостные

расстояния $d=5,42$; $3,54$ и $2,74 \text{ \AA}$, индексы отражающих плоскостей $(0\bar{1}1)$, $(\bar{1}12)$ и (101) соответственно; при съемке «в торец» получается текстуррентгенограмма, все рефлексы на которой также индицируются в триклинической ячейке: $P\bar{1}$, $a=4,56$; $b=5,96$; $c=10,75 \text{ \AA}$; $\alpha=98,5^\circ$; $\beta=118^\circ$; $\gamma=112^\circ$ [17]. Ступенчатые прогревания пленки (160 , 180 , 230 и 255°) с медленным охлаждением вызывают постепенное текстурирование рентгеновской картины и при съемке «в фас»: после прогревания до 255° рентгенограмма почти идентична полученной «в торец» от непрогретой пленки.

Образцы переплавленного ПЭТФ получали путем плавления пленки в боксе, перемешивания расплава и медленного охлаждения на горячей подложке или в боксе, т. е. в несколько более равновесных условиях, нежели промышленные условия формования пленки. Рентгенограммы от этих образцов были изотропными и «в фас» и «в торец» с той лишь разницей, что при съемке «в фас» линии уширенены. Первая широкая линия при съемке «в торец» четко разделяется на две: $d=5,45$; $4,95$; $3,87$; $3,38$; $2,74 \text{ \AA}$; индексы отражающих плоскостей (в той же триклинической ячейке) $(0\bar{1}1)$, (010) , $(\bar{1}10)$, (103) и (101) соответственно. Таким образом, по сравнению с исходной пленкой (форма I) в переплавленных образцах ПЭТФ (форма II) имеет место больший разброс ориентаций кристаллитов относительно плоскости подложки. Отметим, что здесь проведено сравнение кристаллографических параметров d_i и $(hkl)_i$ только сильных по интенсивности (характеристических) линий.

Основными трудностями работы с данной системой были, во-первых, большая разница в температурах плавления исходных веществ и, во-вторых, повышенная сублимация резорцина при приближении температуры нагревания к его температуре плавления. Однако в смесях с ПЭТФ сублимация резорцина значительно уменьшалась. Не наблюдалась сублимация и в контактных препаратах, в которых после образования контактного слоя поле чистого резорцина удаляли механически.

Диаграмму состояния (диаграмму плавкости) определяли комплексным методом, объединяющим температурную поляризационную микроскопию и рентгенографический анализ [10]. Кроме того, образцы всех составов были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию.

Смешанные образцы, концентрацию которых рассчитывали в молярных процентах на одну мономерную единицу ПЭТФ, готовили в боксе путем тщательного перемешивания смешанного расплава с последующим медленным его охлаждением. Характерно, что ПЭТФ легко растворяется в расплавленном резорцине. Поэтому при небольших концентрациях ПЭТФ (до ~ 32 мол. %) достаточно было нагрева смеси компонентов до 120 – 130° (рис. 1) для полного ее расплавления. Точки фазовых переходов в системе устанавливали путем наблюдения в поляризационный микроскоп за процессом нагревания смешанных образцов. Этот метод, считающийся мало-чувствительным к перитектическим превращениям в органических системах [18, 19], в данной системе позволил однозначно выявить перитектику: при медленном непрерывном повышении температуры образца наблюдали сначала почти полное плавление его и затем, после пересечения перитектической температуры, активную кристаллизацию новой фазы, плавление которой происходило при достижении температуры ликвидуса.

Часть от каждого из образцов (всех составов) использовали для рентгенографического анализа и еще одну часть — для электронно-микроскопического исследования. Свидетельством образования новой фазы — молекулярного комплекса (МК) считали появление на рентгенограммах рефлексов (дебаевских линий), которые отсутствуют на рентгенограммах чистых компонентов. Понятна излишняя жесткость такого условия, так как трудно предположить, что структура МК, образовавшегося на основе

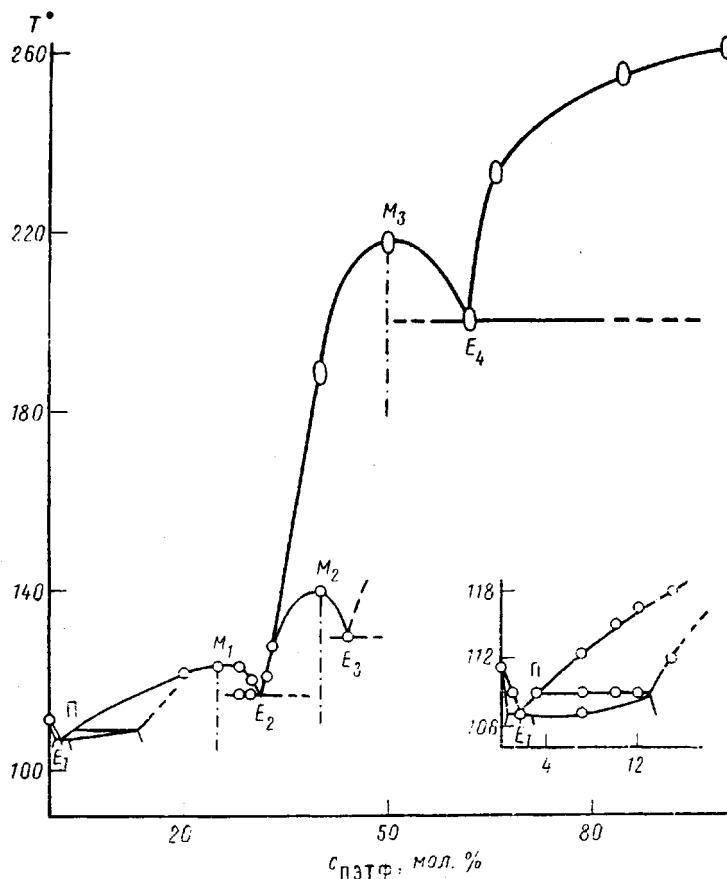


Рис. 1. Диаграмма состояния системы резорцин – ПЭТФ. Пояснения в тексте

полимерной матрицы, может столь существенно отличаться от структуры чистого полимера, чтобы иметь совершенно иной набор d_i . Учитывалось, но не играло определяющей роли, значительное изменение относительной интенсивности некоторых характеристических рефлексов. Учитывалось также то, что появление на рентгенограммах рефлексов, характерных для чистых резорцина или ПЭТФ, могло быть вызвано переходом образца в двухфазную область при его остывании до комнатной температуры.

Для проведения электронно-микроскопических исследований (РЭМ S-540) образцы раскалывали в жидким азоте и затем удаляли излишки резорцина путем кипячения в воде или обработкой этанолом.

Диаграмма состояния системы резорцин – ПЭТФ имеет сложную форму (рис. 1). Координаты трех явных эвтектических точек:

$E_1: T=107^\circ, 1.8 \text{ мол. \% ПЭТФ, и } 98.2 \text{ мол. \% резорцина}$

$E_2: T=117^\circ, 31.5 \text{ мол. \% ПЭТФ, } 68.5 \text{ мол. \% резорцина}$

$E_4: T=200^\circ, 62 \text{ мол. \% ПЭТФ, } 38 \text{ мол. \% резорцина}$

Перитектическое превращение происходит при $T=109^\circ$ в интервале концентраций от 3 до 13 мол. % ПЭТФ (97–87 мол. % резорцина). Два открытых максимума на диаграмме имеют координаты: $M_1 - T=123^\circ$, соотношение компонентов 25 : 75 мол. % (1 : 3); $M_3 - T=217-218^\circ$ при концентрации 50 : 50 мол. % (1 : 1). Фазовые поля, ограниченные сверху «купо-

лами» M_1 и M_3 , являются областями существования конгруэнтно плавящихся молекулярных комплексов. Зафиксировано также фазовое поле (скрытый максимум) инконгруэнтно плавящегося МК — M_2 , с $T=140^\circ$ при концентрации компонентов 40 : 60 мол. % (2 : 3) и с неявной эвтектикой E_3 при $T \approx 130^\circ$ и ~44 мол. % ПЭТФ, 56 мол. % резорцина.

Работа со смешанными образцами при температурах выше 200° сильно затруднена из-за их спекания в процессе нагревания. Поэтому правая часть диаграммы (>50 мол. % ПЭТФ) установлена с меньшей точностью. Образцы с концентрацией ПЭТФ > 62 мол. % (E_4) при хранении в течение нескольких дней обрастили игольчатыми кристаллами резорцина, которые легко удалялись промыванием в этаноле; оставшийся образец давал рентгеновскую картину, аналогичную переплавленному ПЭТФ (форма II). Следовательно, твердые растворы внедрения резорцина в ПЭТФ при этих концентрациях быстро распадаются.

Характерной особенностью рентгенограмм, полученных от образцов МК, было появление рефлексов с брэгговскими углами 2θ в интервале $8-15^\circ$, тогда как у резорцина и ПЭТФ $2\theta_{\text{мпп}}$ составляют $16,7^\circ$ и $16,2^\circ$, $d=5,3$ и $5,4 \text{ \AA}$ соответственно. Так, для M_1 (25 : 75) характерные $d=10,50$; 8,22 и $6,02 \text{ \AA}$, для M_3 (50 : 50) — слабая линия с $d=8,07$ и еще две в больших углах с $d=4,63$ и $4,18 \text{ \AA}$, для M_2 (40 : 60) — $d=9,49$; 8,27 \AA . Образцы промежуточных составов, попадавших в куполообразные фазовые области соответствующих МК, имели те же характерные рефлексы; иногда на указанных рентгенограммах появлялись также рефлексы, характерные для соседних фазовых полей диаграммы состояния. Это, во-первых, подтверждает наличие двухфазных эвтектик в системе и, во-вторых, свидетельствует об изменении границ фазовых полей при температурах, близких к комнатной.

Изменения надмолекулярной структуры смешанных объектов в зависимости от концентрации компонентов (более 30 образцов) изучены электронно-микроскопическим методом. Просматривали свежий скол и свободную поверхность застывшей на подложке капли. Приведем лишь малую часть микрофотографий, соотнесенных с особыми точками диаграммы состояния.

Исходная пленка ПЭТФ имеет слабо выраженную фибрillярную структуру. В переплавленном ПЭТФ наблюдаются шаровидные образования — сферолиты (рис. 2, а) диаметром 10–15 мкм, сросшиеся между собой; заметны внутренние поры различной конфигурации, на их поверхностях шаровидность проявляется наиболее отчетливо; реплика с такого образца также выявляет сферолитную структуру. Удаление резорцина (путем кипячения в воде) с поверхности образца, содержавшего 1 мол. % ПЭТФ и 99 мол. % резорцина, оставляет лавсан в виде пористой, нитчатой, легко деформируемой губки (рис. 2, б): вероятно, полимер образовывал прослойки между кристаллами резорцина; толщина губчатых стенок 0,2–1,0 мкм. С увеличением концентрации ПЭТФ в смеси (3, 7 и 10 мол. %) губчатость становится более сплошной, длина стенок увеличивается, толщина достигает 4 мкм. Иногда наблюдается зубчатая пористость стенок. В некоторых образцах видны неотмывшиеся кристаллы резорцина, прикрепленные к стенкам губчатого ПЭТФ. Таким образом, при этих концентрациях фиксируется двухфазность образцов, что соответствует фазовым полям E и P (до ~13 мол. % ПЭТФ).

При концентрациях, соответствующих куполообразному фазовому полю M_1 , в образцах выявляется шарообразная — сферолитная структура (рис. 2, в), отличающаяся от представленной на рис. 2, а наличием «дырок», пронизывающих поверхности сферолитов, т. е. при отмывании образца от резорцина происходит удаление его молекул из сферолитов, так как в МК молекулы резорцина являются структурообразующими вместе с мо-

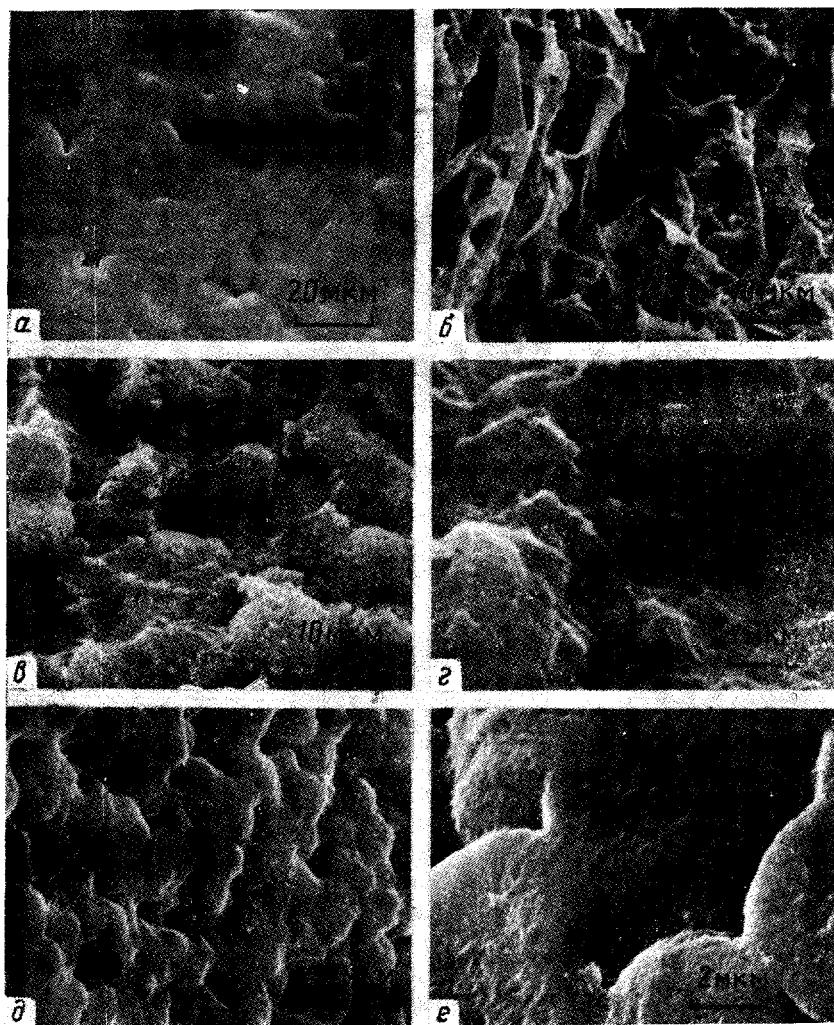


Рис. 2. Микрофотографии структур. Концентрационные соотношения ПЭТФ: резорцин=1 : 99 (*б*), 25 : 75 (*в*), 40 : 60 (*г*), 50 : 50 (*д*) и 66,7 : 33,3 мол. % (*е*): *а* – 100% ПЭТФ (переплавленный). Увеличение 500 (*а*), 1000 (*б*, *в*), 10 000 (*г*), 2000 (*д*) и 5000 (*е*)

лекулами ПЭТФ. В точке M_1 образцы однофазны. При отклонении от стехиометрического соотношения компонентов проявляется двухфазность в виде, например, шаров, распределенных в губчатой массе, из которой, вероятно, резорцин частично ушел в сферолиты для образования МК и частично был отмыт (состав 15 мол. % ПЭТФ и 85 мол. % резорцина). В начале фазовой области M_2 (33,3 мол. % ПЭТФ) еще проявляется надмолекулярная структура в виде группы уплощенных сферолитов, разделенных крупными порами. Но в центре M_2 (соотношение компонентов 2 : 3) сферолитная структура явно не выражена (в отличие от рис. 2, *в*), однако появляются (рис. 2, *г*) «дырки» аналогично тому, как это показано на рис. 2, *в*.

В фазовой области M_3 неотмытые образцы состоят из колоний мелких, слипшихся, плохо оформленных сферолитов, разделенных порами; после отмывания от резорцина выявляется волокнистая структура поверхности сферолитов, пронизанная дырками (рис. 2, *д*). При сдвиге концентраций

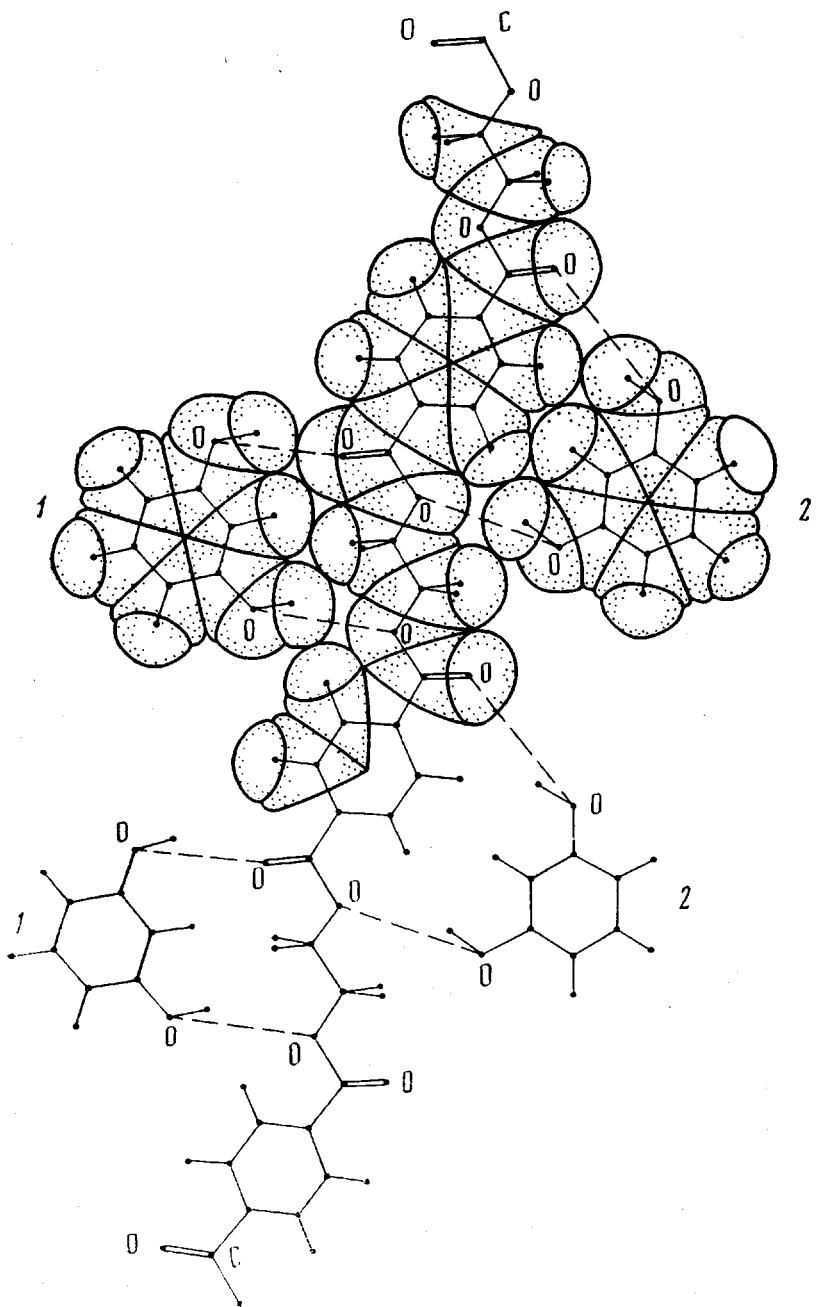


Рис. 3. Схема совместной плотной упаковки молекул резорцина и ПЭТФ (изображены три мономерных звена в плоской конформации цепи); 1 и 2 – варианты размещения молекул резорцина с образованием Н-связей

от M_3 к E_4 , на пористой волокнистой поверхности сферолитов просматриваются неотмывшиеся кристаллики резорцина — система становится двухфазной. При концентрациях лавсана $> E_4$ образцы легко отмываются от резорцина. Поверхностный слой образца состоит (рис. 2, е) из уплотненных, плохо образованных слипшихся сферолитов, причем места смыканий очень пористые, диаметр пор ~ 5 мкм. Измельчение отмытых образцов с

ществ, например легко перетирались в ступке до порошкообразного состояния. Опыты по полному удалению резорцина из таких порошков, в том числе составов M_1 , M_2 и M_3 , оказались успешными: порошки вымачивали в растворителе (этанол или этанол+вода=1:1) при комнатной температуре или с подогревом до 40–50°; продолжительность вымачивания (от 2–3 ч до 4–5 сут) и число смен растворителя (1–3) зависели от количественным последующим их диспергированием в воде (в течение 10 мин на приборе УЗДН-А) приводили лишь к некоторому размытию как рентгеновской, так и электронно-микроскопической картин, не вызывая существенных структурных изменений.

Таким образом, в целом электронно-микроскопические данные подтверждают многофазность системы резорцин – ПЭТФ.

Почти во всем интервале концентраций смешанные образцы в отличие от пленок чистого ПЭТФ имели признаки обычных кристаллических веществ резорцина в исходной смеси. После просушки остатка получали порошок, который, по результатам рентгенографического анализа, представлял собой чистый ПЭТФ (форма II).

Сопоставляя данные настоящего исследования с предыдущими работами, можно сделать определенные заключения о структуре кристаллитов МК. Провести индицирование и определить параметры элементарных ячеек структур МК не удалось из-за недостаточного числа рентгеновских отражений – всего 3–5 после исключения совпадающих с рефлексами от резорцина или от ПЭТФ. Однако появление отражений с большими d_i свидетельствует об увеличении поперечных размеров основной структурообразующей базисной единицы кристаллита МК, т. е. о распределении молекул резорцина вдоль цепи ПЭТФ с образованием между ними Н-связей типа $\text{—O—H}\cdots\text{O}$. Такая схема «обволакивания», впервые предложенная для структуры МК в системе полизиленоксид – резорцин [11], предполагает, что при образовании Н-связей одновременно осуществляется взаимная плотная укладка молекул двух сортов. В данном случае из-за сложности структурной формулы молекулы ПЭТФ есть неоднозначность в способах «припаковки» к ней молекул резорцина (рис. 3). В результате этого в системе образуются три МК, а не один; возможно, возникают еще промежуточные нестабильные МК как ответвления от почти вертикальной части линии ликвидуса в интервале 33–50 мол. % ПЭТФ (рис. 1). Видимо, в этой неоднозначности – причина того, что не происходит улучшения кристаллическости МК по сравнению с ПЭТФ, как это было в работах [10, 11].

Известно, что если между компонентами бинарной системы могут образовываться межмолекулярные Н-связи, то новая фаза (МК) возникает лишь при одновременном выполнении принципов плотной упаковки молекул двух сортов [15, 20]. Появление МК сопровождается увеличением или, в крайнем случае, не уменьшением коэффициента упаковки молекул, т. е. понижением энергии решетки кристалла МК по сравнению с механической смесью компонентов или твердыми растворами. Следовательно, выгодность образования МК может быть положена в основу моделирования процессов извлечения ценных полимеров из отработанных многокомпонентных смесей путем растворения полимера в расплаве специально подобранным низкомолекулярным компонентом (как в данном случае резорцина) с последующей кристаллизацией и выделением полимера уже из двухкомпонентного МК-сплава. Разумеется, разработка таких процессов предполагает знание диаграмм состояния.

Авторы выражают благодарность А. И. Перчину и В. С. Папкову за внимание к работе и обсуждение результатов.

Список литературы

1. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
2. Забугина М. П., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Билибин А. Ю., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 765.
3. Волынский А. Л., Шигов Н. А., Ярышев Л. М., Уколова Е. М., Луковкин Г. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 178.
4. Антипов Е. М., Белоусов С. И., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 845.
5. Иканина Т. В., Суворова А. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 817.
6. Адамова Л. В., Тагер А. А., Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Лебедев В. П., Неруш Н. Т., Корнев А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1312.
7. Тагер А. А., Адамова Л. В., Шершнев В. А., Юловская В. Д., Либшиц С. С., Штагайкина Н. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2327.
8. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2029.
9. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 525; № 8. С. 1724.
10. Мясникова Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 364.
11. Mjasnikova R. M., Titova E. F., Obolonkova E. S. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 403.
12. Мясникова Р. М., Самарская В. Д., Оболонкова Е. С., Титова Е. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1937.
13. Мясникова Р. М., Самарская В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 739.
14. Мясникова Р. М., Самарская В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 306.
15. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. 280 с.
16. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 108.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М. 1976. 624 с.
18. Kofler L., Kofler A. Thermo-mikro-methoden. Innsbruck. 1954. 608 s.
19. Ремыга С. А., Мясникова Р. М., Китайгородский А. И. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 7. С. 1826.
20. Мясникова Р. М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР, 1980. 371 с.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва

Коломенский педагогический институт

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
19.06.91

УДК 541.64:542.954

© 1992 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Ю. В. Сметанников,
А. Ю. Васильков

СИНТЕЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОАРИЛЕНОВ ПАРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Изучено взаимодействие атомарных металлов при низких температурах с растворами полимеров, полимерами в массе, а также взаимодействие ультрадисперсных частиц металлов с растворами полимеров. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных металлсодержащих полимеров.

В последние годы все большее внимание привлекает метод синтеза металлоорганических полимеров путем химической модификации готовых полимерных матриц металлами либо их низкомолекулярными комплексами. В качестве примера можно привести парофазный метод получения высокомолекулярных металлокомплексов «сандвичевого» типа и класте-