

На правах рукописи

ВЯЛОВА АННА НИКОЛАЕВНА

**ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ИЗОТАКТИЧЕСКИЙ
ПОЛИПРОПИЛЕН КАК МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ
МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ ЖИДКОСТИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)

Научный руководитель:

доктор химических наук, ст.н.с.

Почивалов Константин Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук **Кудрявцев Ярослав Викторович**

доктор химических наук, профессор **Бурмистров Владимир Александрович**

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится « » 2012 г. в часов на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.063.03 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел., факс: (4932) 32-54-33; e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан « » 2011 г.

Ученый секретарь
совета Д 212.063.03



Шарнина Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Гибкоцепные линейные полимеры регулярного строения способны к кристаллизации, сопровождающейся образованием в их объеме областей с дальним трехмерным порядком в расположении элементарных звеньев макромолекул. Однако доля последних, находящихся в этих областях, как правило, меньше и даже существенно меньше единицы.

До недавнего времени считалось возможным рассматривать фазовое состояние таких полимеров в зависимости от того, в свете каких процессов происходит это рассмотрение.

В частности при обсуждении процессов массопереноса через такие полимеры низкомолекулярных веществ их относили к двухфазным (аморфная и кристаллическая фазы, находящиеся в термодинамическом равновесии), а при описании фазового равновесия в системах полимер-жидкость – к однофазным (очень дефектная кристаллическая фаза).

Очевидно, что подобную ситуацию нельзя считать нормальной хотя бы потому, что она, как минимум, затрудняет формирование физически ясных технологических подходов к управлению процессами структурообразования в изделиях из таких полимеров, формируемых через расплав или раствор.

В последнее десятилетие Л.Н. Мизеровским и К.В. Почиваловым опубликован ряд работ, в которых обосновывается точка зрения, согласно которой частично кристаллические гибкоцепные линейные полимеры (ЧК полимеры) являются метастабильными микрогетерогенными жидкостями с термотропными узлами трехмерной межмолекулярной сетки в виде кристаллитов. Такие полимеры всегда внутренне напряжены, а соотношение в них областей с разным уровнем порядка в расположении элементарных звеньев макромолекул определяется условиями не термодинамического, а термомеханического равновесия.

В рамках подобного подхода к оценке фазового состояния ЧК полимеров возможно с единых позиций рассматривать как происходящие в них чисто термические процессы структурной перестройки, так и аналогичные изменения при одновременном воздействии температуры и термодинамически активных жидкостей.

С этой точки зрения несомненный интерес представляет исследование ЧК полимеров как осмотических ячеек переменной емкости по отношению к термодинамически активным жидкостям и как кристаллизующихся в квазиравновесном ступенчато-изотермическом режиме гибкоцепных макромолекулярных систем.

Диссертационная работа, а также ее отдельные разделы выполнены в соответствии с научным направлением Учреждения Российской академии наук Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН «Формирование структуры и свойств жидкофазных дисперсных систем и наноматериалов с использованием химических и физических воздействий» (номер государственной регистрации 01200950829), при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований №8 Президиума Российской академии наук «Разработка научных

основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов» и программы Российской Академии наук «Поддержка инноваций и разработок» 2008 г.

Цель работы заключается в получении на примере полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и изотактического полипропилена (ПП) экспериментальных доказательств того, что:

1. термомеханическое равновесие, устанавливающееся при квазиравновесной ступенчато-изотермической кристаллизации ЧК полимеров, обратимо;
2. обязательным условием полной аморфизации ЧК полимеров в присутствии жидкости является предварительное превращение двухфазной системы полимер – жидкость в однофазную (раствор жидкости в аморфных областях полимера).

Достижение этой цели предполагало решение следующих задач:

- разработку методики фиксации процесса аморфизации-кристаллизации ЧК полимеров при их нагревании и охлаждении;
- исследование кинетики ступенчато-изотермической кристаллизации и аморфизации ПЭНП и ПП;
- разработку методики определения температуры исчезновения жидкой фазы в бинарной системе ЧК полимер – жидкость и последующей полной аморфизации полимера;
- проверку этой методики на примере воспроизведения имеющейся в литературе полной фазовой диаграммы системы ПЭНП – толуол;
- получение совокупности экспериментальных данных, необходимых для построения полной фазовой диаграммы системы ПП – м-ксилол.

Научная новизна работы.

- Доказано, что нагревание ПЭНП и ПП, закристаллизованных в ступенчато-изотермическом режиме, сопровождается только процессом их аморфизации до степени кристалличности, сформировавшейся в процессе кристаллизации полимеров при более высокой температуре, если при данной температуре в этом процессе было достигнуто стационарное состояние, соответствующее термомеханическому равновесию между объемами сосуществующих аморфных и кристаллических областей.
- Установлено, что разрушение последних кристаллитов ЧК полимеров в присутствии жидкости происходит в однофазной системе и (в отличие от основной их массы) чисто термически.
- Впервые получена полная фазовая диаграмма системы ПП – м-ксилол.

Практическая значимость. Идея квазиравновесной ступенчато-изотермической кристаллизации может быть положена в основу разработки технологического процесса формирования изделий с устойчивым в процессе длительного хранения комплексом свойств из медленно кристаллизующихся полимеров с температурой стеклования аморфных областей ниже комнатной. Разработан метод определения равновесной температуры плавления ЧК полимеров.

Личный вклад автора. Подобрана и проанализирована литература по теме диссертации, отработаны две оригинальные методики эксперимента и выполнен весь объем работ с их использованием; подготовлены образцы полимеров для исследования их методом ДСК и РСА; написаны первичные и оформлены окончательные тексты диссертации и автореферата.

Апробация работы. Основные материалы диссертации доложены и обсуждены на 12 международных и всероссийских научно-технических конференциях, указанных в списке публикаций.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 15 печатных работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, и 12 тезисах докладов международных, всероссийских и региональных конференциях.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения; литературного обзора; методической части, включающей детальное изложение тонкостей разработанных методик исследования; экспериментальной части с обсуждением результатов; выводов; списка использованной литературы, включающего 172 источника. Основная часть диссертационной работы содержит 116 страниц машинописного текста, в число которых входят 34 рисунка и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

1. Литературный обзор

Литературный обзор состоит из трех разделов. Первый посвящен анализу точек зрения, касающихся феноменологии фазового равновесия в системах частично кристаллический полимер – жидкость. Во втором разделе изложены существующие представления об особенностях процесса плавления ЧК полимеров. В третьем рассматривается логика новой концепции относительно фазового состояния ЧК полимеров и приводятся обоснования того, что ЧК полимеры с термодинамической точки зрения являются специфическими метастабильными микрогетерогенными жидкостями.

2. Объекты и методы исследования

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являлись ПЭНП марки 15083-020, изотактический ПП марки 01250 Бален, толуол и м-ксилол классификации «Ч». В качестве термостатирующей жидкости использовалась полиметилсилоксановая жидкость ПМС-20.

2.2. Методы исследования

При проведении исследований использовались как традиционные (дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, денсиметрия, оптическая микроскопия и др.), так и разработанные нами методы, суть которых изложена ниже.

2.2.1. Метод гидростатического взвешивания

Метод гидростатического взвешивания первоначально был предложен для оценки изменения плотности ЧК полимеров под действием температуры и термодинамически активных жидкостей при условии, что полимер в ходе всего эксперимента остается в твердом агрегатном состоянии.

В данной же работе он использован для контроля плотности ЧК полимера в процессе его перехода из твердого в жидкое агрегатное состояние. Поэтому взвешивание проводилось в термостабильной иммерсионной жидкости (ПМС-20) с использованием специальных держателей образца полимера, позволяющих работать с вязкими расплавами.

2.2.2. Метод построения диаграмм состояния систем ЧК полимер – жидкость

Данная методика позволяет непосредственно определять температуру превращения исходной двухфазной системы полимер – жидкость в однофазную. Она основана на различии коэффициентов преломления набухающего полимера и жидкости, позволяющем по наличию мениска последней фиксировать ее присутствие в системе.

Совокупность полученных по этой методике для систем ЧК полимер – жидкость данных дает возможность построить на фазовой диаграмме пограничную кривую, отражающую превращение исходной двухфазной системы полимер – жидкость в однофазную (раствор жидкости в аморфных областях ЧК полимера) и кривую исчезновения последних кристаллитов в этой однофазной системе.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Особенности процессов аморфизации и кристаллизации ЧК полимеров

3.1.1. Полиэтилен низкой плотности

ЧК полимер – однофазен (метастабильная микрогетерогенная жидкость), внутренне напряжен и находится в состоянии термомеханического равновесия, определяющего соотношение в нем областей с различным уровнем порядка (аморфных и кристаллических) в расположении мономерных звеньев макромолекул. Уровень обратимости такого равновесия зависит от того, в какой мере оно достигалось при каждой температуре в процессе охлаждения полимера от T_m до комнатной.

Для того чтобы оценить, как влияют условия охлаждения образца на уровень обратимости указанного равновесия, методом гидростатического взвешивания были выполнены кинетические эксперименты в условиях ступенчато-изотермического нагревания двух образцов ПЭНП в виде дисков, закристаллизованных различными способами.

Первый образец получен прессованием гранул полимера при 160°C и последующим охлаждением на воздухе со скоростью ~ 2 градуса в минуту. Второй – при ступенчато-изотермическом охлаждении расплавленного образца с шагом 5°C от 117,3°C до комнатной температуры и выдержкой при каждой температуре в течение 6 часов.

Результатом экспериментов, выполненных с первым образцом, являются кинетические кривые изменения плотности (ρ) ПЭНП в интервале 30 - 130°C

(рис. 1). Во всех случаях $\tau=0$ соответствует моменту достижения жидкостью заданной температуры.

Специально проведенные эксперименты показали, что к этому моменту полностью реализуется процесс чисто термического расширения образца и его держателя, поэтому ниспадающие участки зависимостей $\rho=f(\tau)$ отражают исключительно процесс аморфизации полимера, который имеет место в интервале температуры от 29,3 до 110,2°C (кривые 1-9). Существование же на кинетических кривых восходящих участков отражает процесс дополнительной кристаллизации. Это означает, что использованная при получении первого образца скорость охлаждения не обеспечивала достижения термомеханического равновесия между аморфными и кристаллическими областями при 58,5 – 110,2°C, и в полимере образовывалось меньше, чем могло бы, областей с трехмерным порядком. Однако при более низкой температуре (кривая 1) процесс докристаллизации отсутствует.

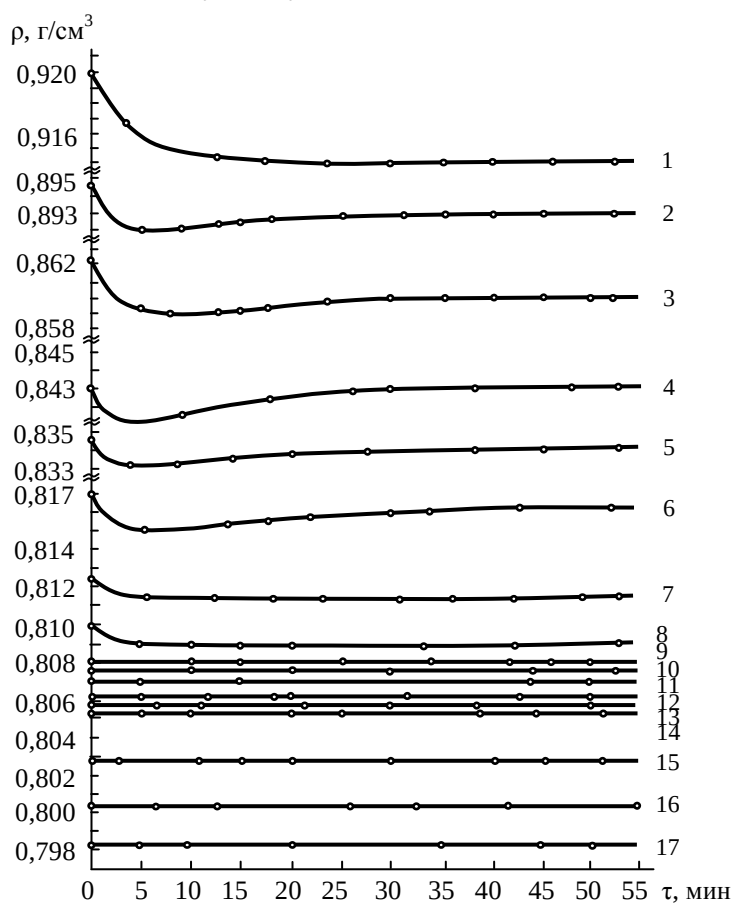


Рис. 1. Кинетические кривые изменения плотности ПЭНП (1-17) при температурах 29,3 (1); 58,5 (2); 87,8 (3); 97,5 (4); 102,4 (5); 107,3 (6); 109,3 (7); 110,2 (8); 111,2 (9); 112,2 (10); 113,7 (11); 115,1 (12); 116,1 (13); 117,1 (14); 121,9 (15); 126,8 (16) и 131,7 (17) °C.

Независимость плотности ПЭНП от времени при 112,2 – 131,7°C свидетельствует об отсутствии в образце структурных превращений и дает основание полагать, что при этих температурах он находится в состоянии расплава. Прямое экспериментальное доказательство этому было получено методом РСА. Для определения температуры этого перехода, использовали построенную по результатам четырех параллельных опытов температурную зависимость плотности полимера (рис. 2). Зависимость $\rho = f(T)$ имеет два ожидаемых по форме участка: нелинейный, отражающий изменение с ростом температуры плотности твердого полимера за счет термического расширения и

непрерывной аморфизации, и линейный, соответствующий изменению плотности расплава только в результате термического расширения.

В результате выполненной в пакете Mathcad математической обработки приведенных на рис. 2 данных получена точка пересечения двух участков зависимости $\rho=f(T)$, соответствующая температуре $111,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$, которая является истинной температурой полной аморфизации (плавления) данного образца

ПЭНП. Сопоставление ее с температурой, соответствующей максимуму пика на кривой ДСК (рис. 3), показывает, что она выше последней на $0,6^{\circ}\text{C}$ и находится на ниспадающей ветви этого пика. Следовательно, не только площадь низкотемпературного плеча, начинающегося практически сразу после выхода кривой ДСК на базовую линию, но и значительная площади самого пика плавления отражают теплопоглощение на постепенно протекающий процесс термомеханического разрушения кристаллитов, и только заштрихованная часть пика – собственно на процесс их плавления при постоянной температуре.

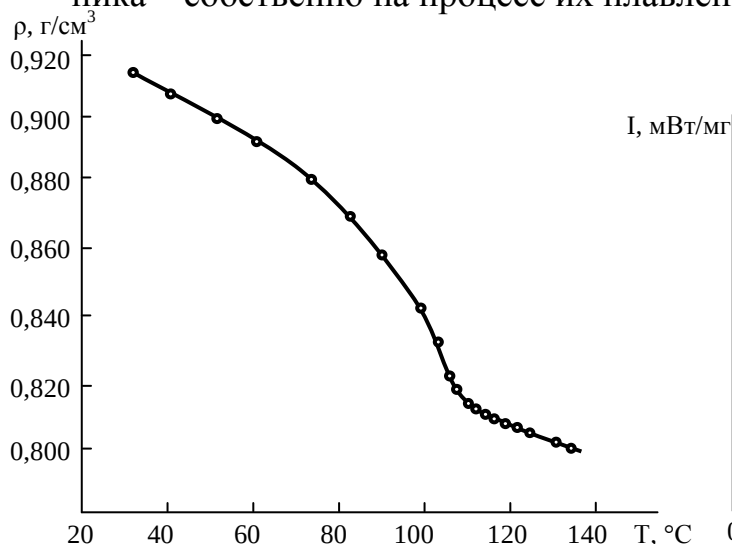


Рис. 2. Зависимость плотности ПЭНП от температуры.

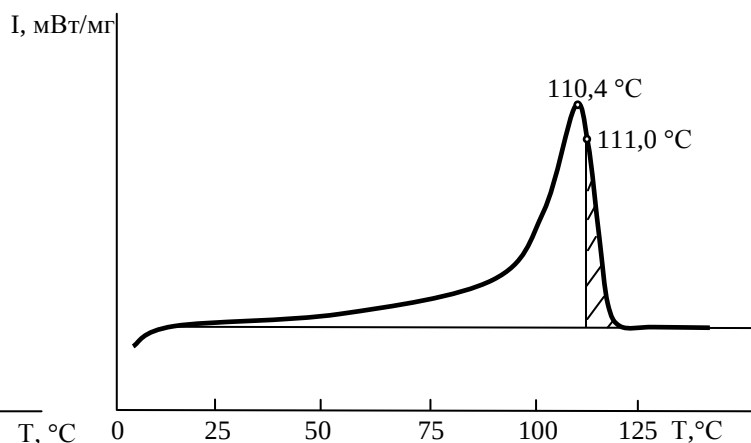


Рис. 3. Термограмма ПЭНП.

Расчеты показали, что при $111,0^{\circ}\text{C}$ плавится лишь $\sim 18\%$ кристаллитов, первоначально присутствовавших в данном образце ПЭНП.

Результаты экспериментов, выполненных с образцом 2, иллюстрируют рис. 4 и 5. На рис. 4 показаны кинетические кривые изменения плотности ПЭНП в процессе его ступенчатой кристаллизации в результате охлаждения от $117,3$ до $34,2^{\circ}\text{C}$, а на рис. 5 – аналогичные кривые, отражающие процесс аморфизации полимера при последующем ступенчатом нагревании от 25 до $117,3^{\circ}\text{C}$.

Наблюдаемое постоянство плотностей образца в течение длительного времени при $117,3$ - $107,3^{\circ}\text{C}$ правомерно рассматривать как свидетельство отсутствия при этих температурах процесса кристаллизации ПЭНП. Понижение температуры до $102,4^{\circ}\text{C}$ привело к интенсивному росту плотности образца, не закончившемуся, по-видимому, даже через 6 часов.

При более низких температурах плотность полимера продолжает возрастать, практически достигая за это время стационарных значений. Однако по мере понижения температуры величина прироста быстро уменьшается. Последующее ступенчатое нагревание закристаллизованного таким способом ПЭНП сопровождается плавным понижением его плотности при всех температурах, меньших $111,2^{\circ}\text{C}$. Причем в интервале $39,0$ - $102,4^{\circ}\text{C}$ значения плотности либо совпадают с ее значениями, полученными в эксперименте по кристаллизации, либо стремятся к ним.

Стационарное же значение плотности полимера, нагретого до 107,3°C, естественно, существенно выше ее значения для расплава, охлажденного от 117,3 до 107,3°C, но еще не способного к кристаллизации. Процесс аморфизации продолжался и при 110,2°C. Только при 111,2 и 117,3°C плотность полимера оказалась независимой от времени выдержки его при данных температурах, а

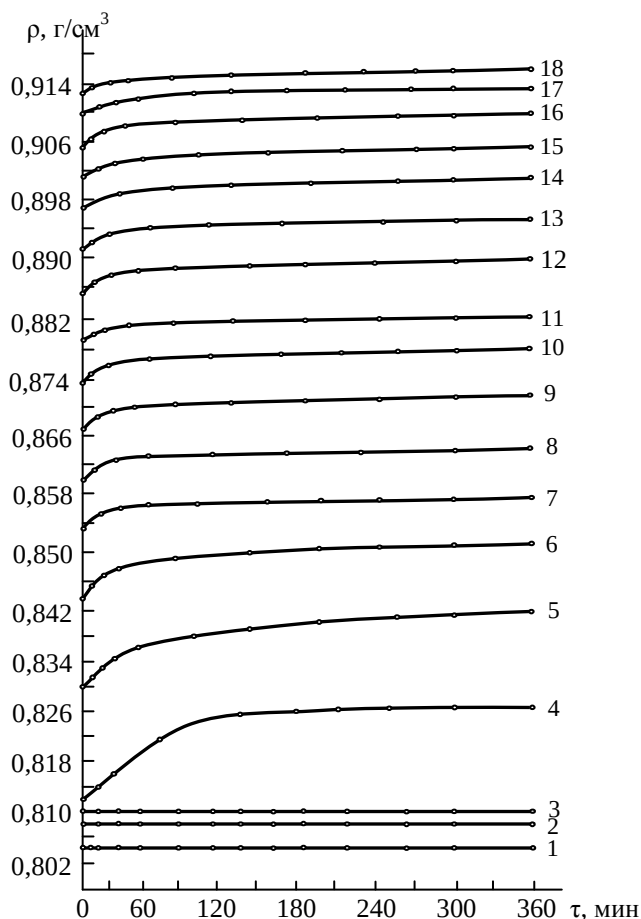


Рис. 4. Кинетические кривые изменения плотности ПЭНП в процессе ступенчато-изотермической кристаллизации при 117,3 (1); 110,2 (2); 107,3 (3); 102,4 (4); 97,5 (5); 92,7 (6); 87,8 (7); 82,9 (8); 78,0 (9); 73,2 (10); 68,3 (11); 63,4 (12); 58,5 (13); 53,7 (14); 48,8 (15); 43,9 (16); 39,0 (17); 34,2 (18) °C.

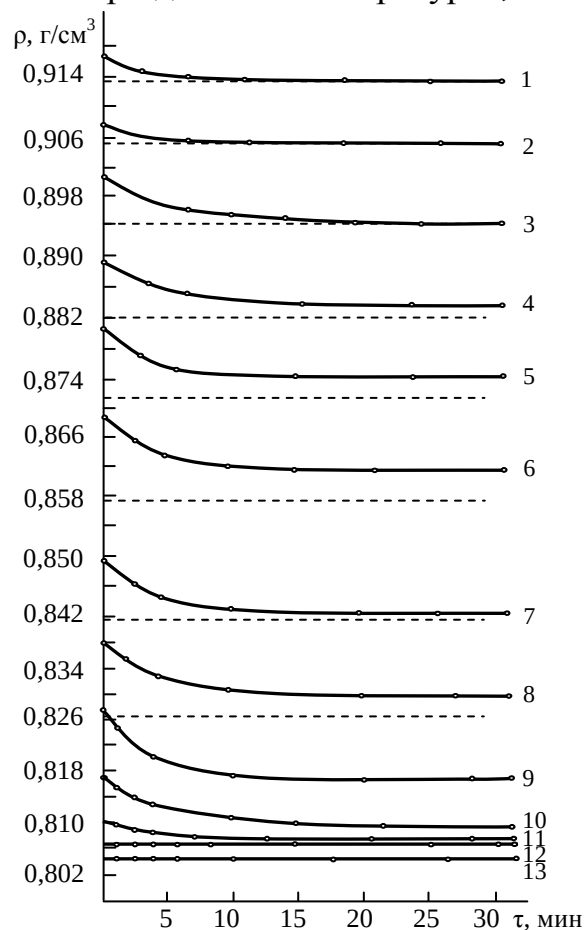


Рис. 5. Кинетические кривые изменения плотности ступенчато-изотермически закристаллизованного ПЭНП в процессе ступенчато-изотермического нагрева при 39,0 (1); 43,9 (2); 58,5 (3); 68,3 (4); 78,0 (5); 87,8 (6); 97,5 (7); 102,4 (8); 107,3 (9); 109,3 (10); 110,2 (11); 111,2 (12); 117,3 (13) °C.

ее значение при 117,3°C совпало со значением, полученным для расплава в эксперименте по кристаллизации.

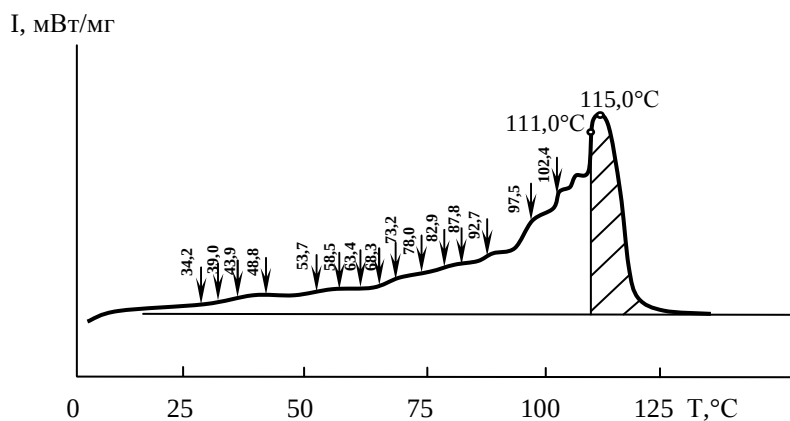


Рис. 6. Термограмма плавления ступенчато-изотермически закристаллизованного ПЭНП. Цифры у стрелок – температуры кристаллизации.

При этом температура полной аморфизации ПЭНП (111,0°C), не отличается от таковой для быстро охлажденного образца, но оказывается (рис. 6) на восходящей ветви эндотермы плавления, свидетельствуя об увеличении количества кристаллитов, плавящихся при этой температуре, до 32%.

Иллюстрируемая рис. 6 полимодальность эндотермы плавления ступенчато закристаллизованного ПЭНП обстоятельно обсуждается в тексте диссертации применительно к проблеме правомерности использования уравнения Томсона-Гиббса к анализу феномена широкого температурного интервала плавления ЧК полимеров.

Рентгенографические и теплофизические параметры исследованных образцов ПЭНП приведены ниже.

Образец ПЭНП	T_m , °C	T_{max} , °C	α , %		ΔH_m , Дж/г	β , %	ρ , г/см ³ (25°C)
			рентг.	по ΔH_m			
1	111,0	110,4	42,1	41,7	121	18	0,915
2	111,0	115,1	44,5	44,4	130	32	0,918

Примечание: α -степень кристалличности, β -доля кристаллитов, плавящихся при 111,0°C (пояснения в тексте).

3.1.2. Изотактический полипропилен

Для изучения особенностей структурных превращений, протекающих при изменении температуры в ПП, были проведены две аналогичные выполненным для ПЭНП серии экспериментов.

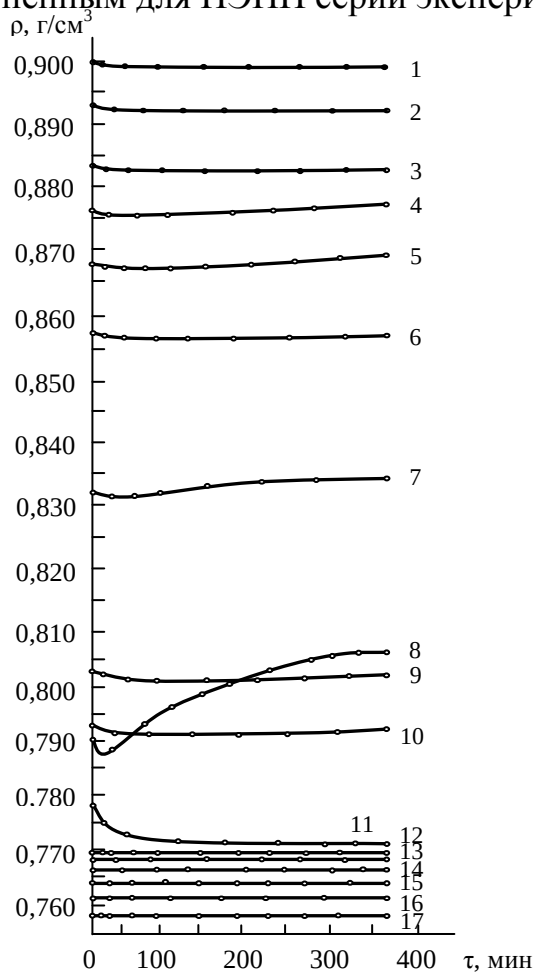


Рис. 7. Кинетические кривые изменения плотности ПП в процессе ступенчато-изотермического нагрева при 40 (1); 59 (2); 80,8 (3); 100 (4); 120 (5); 139,7 (6); 159,7 (7); 170 (8); 172 (9); 173,8 (10); 176 (11); 178 (12); 180 (13); 185 (14); 190 (15); 195 (16); 200 (17) °C.

Результаты первой серии в виде кинетических кривых изменения плотности полученного путем быстрого охлаждения ПП при его ступенчатом нагревании от 40 до 200°C приведены на рис. 7.

Видно, что они идентичны кривым, приведенным на рис. 1. В интервале 40-80°C кинетические кривые отражают исключительно процесс аморфизации; при 100-174°C — процесс дополнительной кристаллизации, которая наиболее интенсивно реализуется при 170°C; а при 178-200°C — отсутствие каких-либо структурных изменений, что характерно для полимера, находящегося в состоянии расплава.

Из рис. 7 видно, что переход к этому состоянию происходит между 176-178°C.

Использование указанного выше математического приема привело к величине температуры полной аморфизации данного образца ПП, равной 177,0°C и практически совпадающей с T_m^0 (176,0°C). Если сопоставить эту температуру с эндотермой плавления (рис. 8, кривая 1), то нетрудно видеть, что она выше T_{max} ~ на 10°C и соответствует концу ниспадающей ветви этой эндотермы.

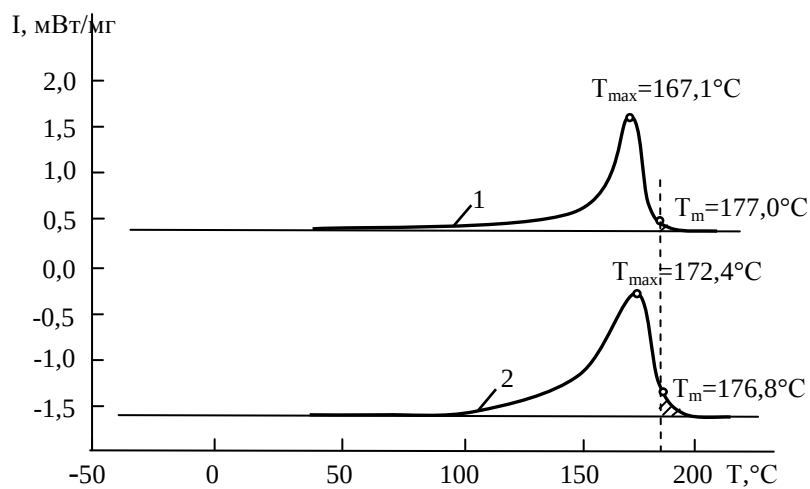


Рис. 8. Термограммы плавления быстро (1) и ступенчато (2) закристаллизованных образцов ПП.

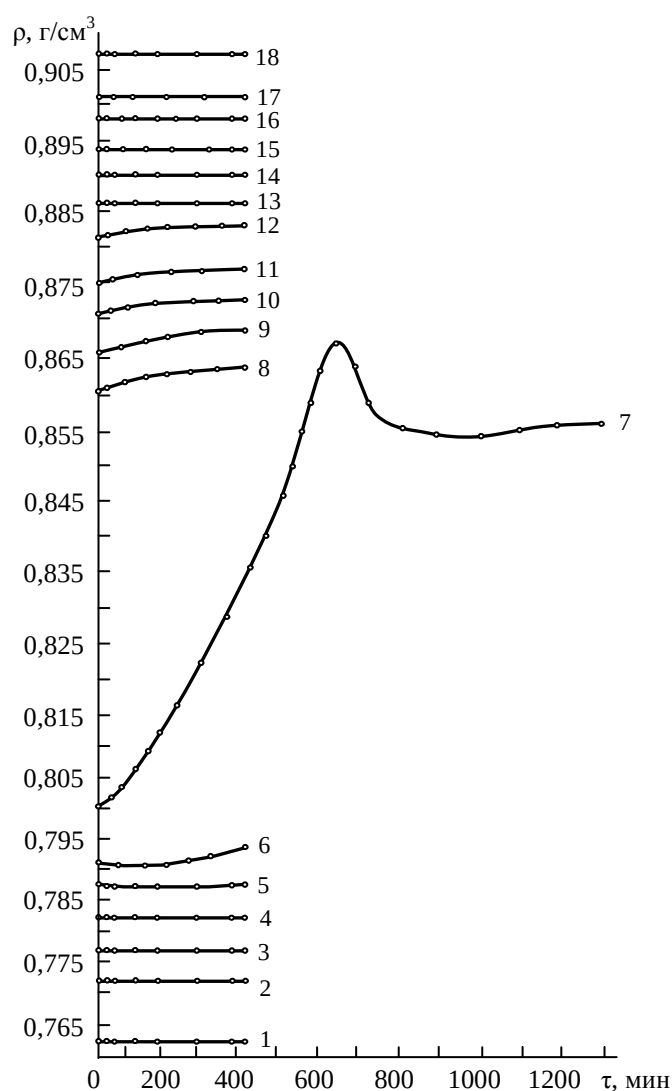


Рис. 9. Кинетические кривые изменения плотности ПП в процессе ступенчато-изотермического охлаждения при 189,7 (1); 179,8 (2); 170 (3); 160 (4); 150 (5); 145 (6); 140 (7); 135 (8); 130 (9); 125 (10); 120 (11); 110 (12); 100 (13); 90 (14); 80 (15); 70 (16); 60,5 (17); 41 (18) °C.

Видно, что при понижении температуры расплава до 145°C начинает реализовываться процесс кристаллизации, который при 140°C развивается столь интенсивно, что приводит к появлению в аморфных областях полимера перенапряжений, способствующих развитию процессов аморфизации и после-

Это означает, что процесс разрушения практически всех кристаллитов, существующих в обсуждаемом образце, является термомеханическим.

Результаты второй серии экспериментов, выполненных в условиях ступенчато-изотермического охлаждения расплава ПП от 190 до 41°C, иллюстрируют кинетические кривые, приведенные на рис. 9.

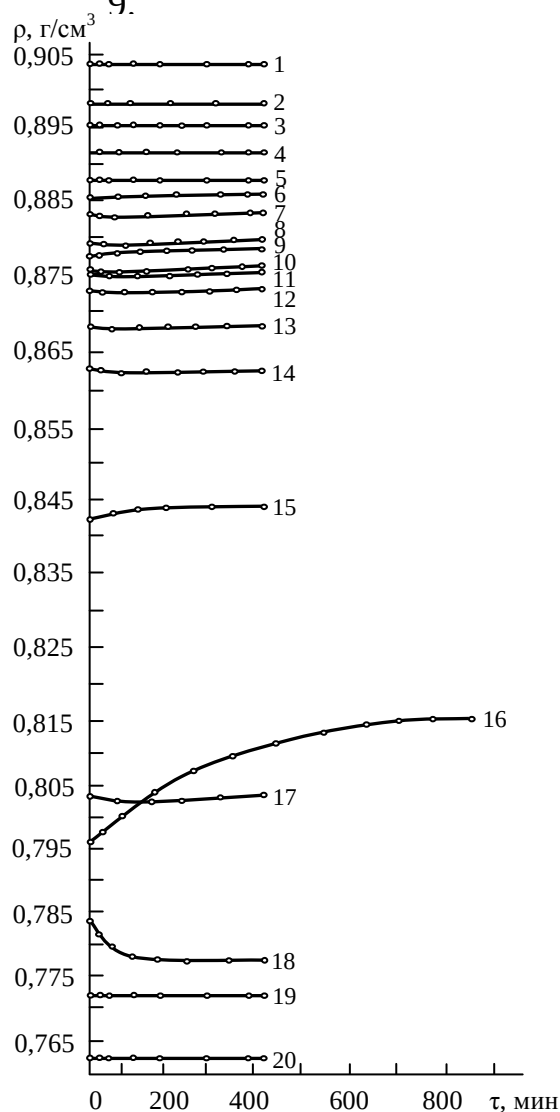


Рис. 10. Кинетические кривые изменения плотности ПП в процессе ступенчато-изотермического нагрева при 41 (1); 60,2 (2); 70 (3); 80 (4); 90 (5); 101 (6); 110 (7); 120 (8); 125 (9); 130,5 (10); 135 (11); 140 (12); 145 (13); 150,1 (14); 160 (15); 170 (16); 173 (17); 176 (18); 180 (19); 190 (20) °C.

дующей докристаллизации. В интервале 135-100°C кристаллизация протекает с незначительными скоростями. При более низких температурах структурные преобразования, если и происходят, то они несущественны.

Кинетические кривые изменения плотности ступенчато-изотермически закристаллизованного ПП в процессе его последующего ступенчатого нагревания показаны на рис. 10. Из них следует, что в ступенчато закристаллизованном ПП процесс дополнительной кристаллизации реализуется только при температурах, отвечающих жидкому агрегатному состоянию полимера в первом процессе. Что же касается температуры полной аморфизации этого образца ПП, то она оказалась равной 176,8°C.

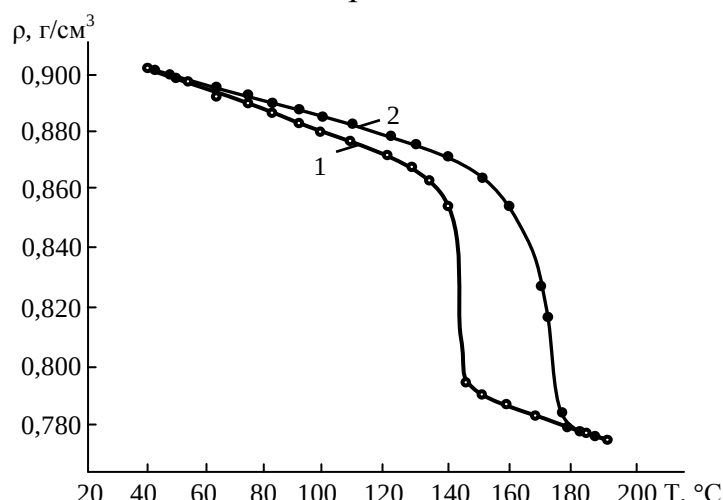


Рис. 11. Кинетические кривые изменения плотности ПП, полученные в условиях ступенчатого охлаждения (1) и последующего ступенчатого нагревания (2).

На рис. 11 приведены зависимости $\rho=f(T)$ ПП, полученные в условиях охлаждения (кривая 1) и последующего нагрева (кривая 2). Видно, что условием реализации процесса образования кристаллитов ПП является переохлаждение его расплава (по отношению к T_m) на $\sim 32^\circ\text{C}$, а значения плотности, достигаемые в ходе ступенчатого нагревания, превышают в широком интервале температур значения, полученные при ступенчатом изотермическом охлаждении.

Последнее означает, что при каждой температуре кристаллизации, меньшей 140°C , продолжался заметный рост и кристаллитов, возникших при более высокой температуре. Согласно данным РСА, ступенчато-изотермическая кристаллизация ПП не изменяет его кристаллическую решетку, но приводит к значительному (от 32 до 53%) росту степени кристалличности и увеличению средних размеров кристаллитов (L). По данным же ДСК (рис. 8), такая кристаллизация ПП (в отличие от ПЭНП) не сопровождается изменением вида эндотермы плавления и существенным ростом доли кристаллитов, плавящихся при $176,8^\circ\text{C}$.

Рентгенографические и теплофизические параметры исследованных образцов ПП приведены ниже.

Образец ПП	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$		$\Delta H_m,$ Дж/г	$\beta, \%$	$L, \text{нм}$	$\rho, \text{г/см}^3$ (40°C)
			рентг.	по ΔH_m				
1	176,9	167,1	32,2	47	119	0,4	12,17	0,9010
2	176,9	172,4	52,9	54	138	3,1	14,69	0,9039

3.2. Фазовое равновесие в системах ЧК полимер – жидкость

3.2.1. Система ПЭНП – толуол

По совокупности полученных с использованием разработанной методики значений температуры превращения двухфазной системы в однофазную (T_{Lp}) и температуры плавления последнего кристаллита в такой однофазной системе (T_{mL}) были построены линии ABC и BD, приведенные на рис. 12. На этом же рис. приведены величины растворимости толуола в ПЭНП, полученная в сорбционном эксперименте, и температуры максимума эндотермы плавления от состава исходной смеси.

Диаграмма состояния системы ПЭНП – толуол включает три области, ограниченные двумя пограничными кривыми.

Область I – однофазная гомогенная система: молекулярная смесь высокоэластического полимера и жидкости.

Область II – однофазная микрогетерогенная система, обладающая узлами сетки в виде кристаллитов: раствор жидкости в ЧК полимере.

Область III – двухфазная система: раствор жидкости в ЧК полимере с различным соотношением в нем количеств аморфных и кристаллических областей + чистая жидкость (раствор в жидкости низкомолекулярных фракций полимера, не входивших в его кристаллические области).

Как и следовало ожидать, положение пограничной линии BD не зависит от того, построена ли она по результатам определения растворимости толуола в ПЭНП при фиксированной температуре или по значениям температуры превращения двухфазной системы заданного состава в однофазную.

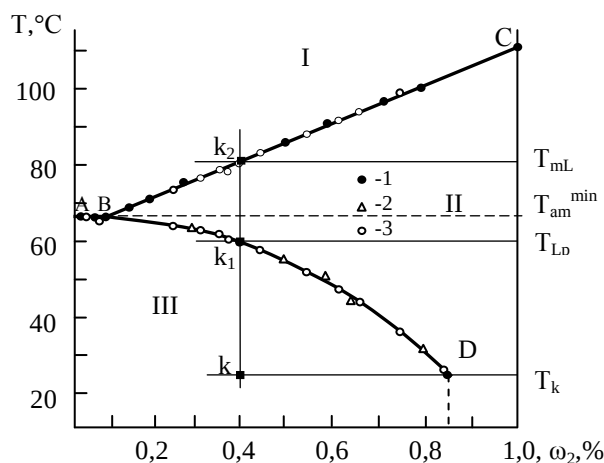


Рис. 12. Диаграмма состояния системы ПЭНП – толуол, построенная по данным, полученным методом ДСК (1), сорбционного эксперимента (2) и по разработанной методике (3).

Этот факт подчеркивает то существенное обстоятельство, что линия BD, в отличие от BC, является фазовой. В случае ПЭНП положение линии BC также не зависит от метода фиксации T_{mL} . Причина этого совпадения заключается в практическом равенстве T_{mL} , определенной методом гидростатического взвешивания полимера в иммерсионной жидкости, и температуры максимума эндотермы его плавления на кривой ДСК.

3.2.2. Система ПП – м-ксилол

На рис. 13 изображена диаграмма фазового состояния системы ПП – м-ксилол. Линии ABC и BD – отражают экспериментальные данные, полученные по разработанной нами методике, а линии $A_1B_1C_1$ и $A_2B_2C_2$ – соответственно зависимости температуры максимума (T_{max}) и конца (T_{end}) эндотермического пика плавления, зафиксированного методом ДСК, от состава исходной смеси.

Полученная диаграмма идентична по виду диаграмме ПЭНП – толуол: она также содержит две пограничные кривые, разделяющие три области. Основное

ее отличие заключается в ширине интервала, в котором температура полной аморфизации не зависит от состава исходной смеси полимер – жидкость. В данном случае фигуративная точка В, показывает, что температура полной аморфизации (T_{am}^{min}) ПП, равная 124°C, достигается при растворении в нем 0,78 массовых долей м-ксилола. В присутствии большего количества жидкости ПП аморфизовался при этой же температуре, но при этом возникала система, состоящая из двух прозрачных фаз (чистая жидкость или разбавленный

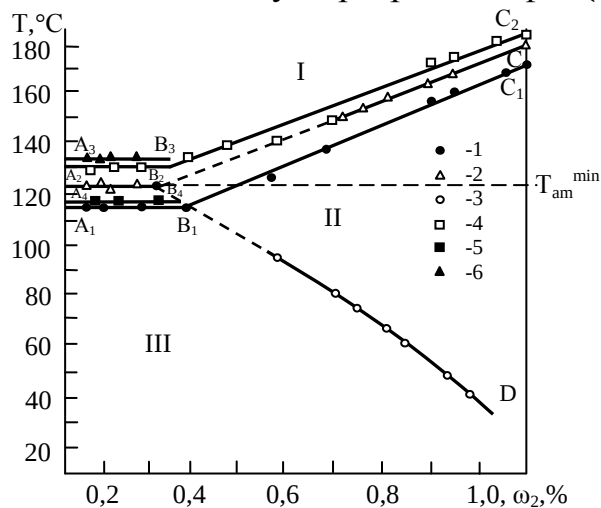


Рис. 13. Диаграмма состояния системы ПП – м-ксилол, построенная по данным метода ДСК: 1- максимум пика плавления, 4- конец пика плавления; по разработанной методике (2, 3, 6); по данным эксперимента, выполненном в обогреваемой ячейке с перемешиванием (5).

шенный, но кинетически нереализованный за время проведенного эксперимента процесс. Следовательно, для этой системы, как и для системы ПЭНП - толуол, верхняя критическая температура смешения системы аморфный ПП – м-ксилол находится ниже T_{am}^{min} .

Выводы

1. Впервые получены экспериментальные доказательства того, что разрушение последних кристаллитов ЧК полимера в присутствии жидкости происходит в однофазной системе и (в отличие от основной их массы) чисто термически.
2. На примере изотактического ПП показано, что температура полной аморфизации ЧК полимера, получаемая в эксперименте по ступенчато-изотермическому переводу его из твердого в жидкое агрегатное состояние, практически совпадает с T_m^0 и, следовательно, может рассматриваться в качестве равновесной температуры плавления такого полимера.
3. Получено экспериментальное подтверждение справедливости точки зрения, согласно которой дополнительная кристаллизация в процессе отжига ЧК полимера при $T < T_m$ может иметь место только при условии, что в процессе кристаллизации при этой температуре не было достигнуто стационарное состояние, отвечающее термомеханическому равновесию между объемами сосуществующих аморфных и кристаллических областей.

раствор экстрагированных фракций полимера + раствор жидкости в высокоэластическом полимере, содержащий 0,78 весовых долей жидкости), которая оставалась без каких-либо изменений в течении 5 суток.

Дальнейшее ступенчатое нагревание таких систем с шагом 1-2°C и выдержкой при каждой температуре в течение 24 часов привело к тому, что системы всех исследованных составов превращались в однофазные при приблизительно одинаковой температуре, равной $134,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ (линия A_3B_3). Факт отсутствия бинадали жидкостного равновесия позволяет предположить, что взаимное смешение обсуждаемых фаз – термодинамически раз-

4. Установлено, что при ступенчато-изотермической кристаллизации ЧК полимера возможна ситуация, когда в результате развития избыточных внутренних напряжений в аморфных областях кристаллизация сменяется аморфизацией, в ходе которой эти перенапряжения релаксируют, и процесс кристаллизации возобновляется.

5. Впервые получена полная фазовая диаграмма системы ПП – м-ксилол. Показано, что спецификой этой системы является отсутствие бинодали жидкостного равновесия при наличии широкой области составов с постоянной температурой плавления последних кристаллов и несовпадение этих температур, определенных оптически и методом ДСК, при любых ее составах.

Автор выражает глубокую признательность д.т.н. Завадскому А.Е., к.х.н. Корлюкову А.А. за получение и детальное обсуждение рентгенодифрактограмм ПЭНП и ПП, к.х.н. Баранникову В.П. за выполнение экспериментов методом ДСК, а также коллегам по лаборатории к.х.н. Рожковой О.В, к.х.н. Лебедевой Т.Н. и к.х.н. Голованову Р.Ю. за помощь при проведении непрерывных многосуточных экспериментов методом гидростатического взвешивания.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Почивалов, К.В. Исследование процесса аморфизации частично кристаллических полимеров методом гидростатического взвешивания в инертной жидкости / К.В. Почивалов, О.В. Рожкова, А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, В.П. Баранников, Л.Н. Мизеровский // Хим. волокна. – 2011. – № 3. – С.28 – 31.
2. Мизеровский, Л.Н. Ступенчатая квазиравновесная кристаллизация полиэтилена низкой плотности / Л.Н. Мизеровский, К.В. Почивалов, А.Н. Вялова, О.В. Рожкова, Р.Ю. Голованов, В.П. Баранников, А.Е. Завадский // Хим. волокна. – 2011. – № 3. – С.32 – 39.
3. ДСК исследование процесса плавления полиолефинов в присутствии жидкостей / Р.Ю. Голованов, А.Н. Вялова, К.В. Почивалов, В.П. Баранников: Сб. тез. докл. IV Всерос. науч. конф. (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009. – С.58.
4. Определение температуры превращения двухфазной системы полимер – жидкость в однофазную / А.Н. Вялова, К.В. Почивалов, Р.Ю. Голованов: Сб. тез. докл. IV Всерос. науч. конф. (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров», Иваново, 2009. – С.162.
5. Особенности фазового равновесия в системах частично-кристаллический полимер – жидкость / К.В. Почивалов, Л.Н. Мизеровский, Р.Ю. Голованов, А.Н. Вялова: Сб. тез. докл. Тезисы докладов XVII Межд. конф. по химической термодинамике в России, Казань, 2009. Т.1. – С.61.
6. Исследование процесса плавления полиолефинов в присутствии жидкостей с помощью ДСК / Р.Ю. Голованов, А.Н. Вялова, В.П. Баранников, К.В. Почивалов: Сб. тез. докл. V Санкт-Петербург. конф. молодых ученых с межд. участи-

ем “Современные проблемы науки о полимерах”, Санкт-Петербург, 2009. – С.49.

7. Определение температуры превращения двухфазной системы полимер – жидкость в однофазную / А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, К.В. Почивалов: Сб. тез. докл. V Санкт-Петербург. конф. молодых ученых с межд. участием “Современные проблемы науки о полимерах”, Санкт-Петербург, 2009. – С.49.

8. К методике построения диаграмм состояния частично кристаллический полимер – жидкость / А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, К.В. Почивалов: Сб. тез. докл. IV Регион. конф. мол. уч. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», ИХР РАН. – Иваново, 2009. – С. 72-73.

9. К методике построения диаграмм состояния систем частично-кристаллический полимер – жидкость / А.Н. Вялова, К.В. Почивалов, Л.Н. Мизеровский: Сб. тез. докл. V Всероссийской Каргинской конф. «Полимеры-2010», Москва, 2010. – С.62.

10. Отражение процесса аморфизации частично кристаллического полимера на диаграмме состояния системы полимер-жидкость / А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, Л.Н. Мизеровский: Сб. тез. докл. VI Межд. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании», Иваново, 2010. – С.297.

11. Изучение фазового равновесия в системе полиолефин – жидкость / А.Н. Вялова, К.В. Почивалов: Сб. тез. докл. V Регион. конф. мол. уч. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем», ИХР РАН. – Иваново, 2010. – С. 19.

12. Исследование процесса аморфизации полиэтилена низкой плотности методом гидростатического взвешивания / К.В. Почивалов, А.Н. Вялова, О.В. Рожкова, Р.Ю. Голованов, Л.Н. Мизеровский: Сб. тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011. – С.228.

13. Диаграмма состояния системы изотактический полипропилен – м-ксилол / А.Н. Вялова, Р.Ю. Голованов, К.В. Почивалов, Л.Н. Мизеровский: Сб. тез. докл. XI Межд. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 2011. – С.167.

14. Анализ диаграммы состояния ПЭНП – толуол применительно к процессу получения гомогенной молекулярной смеси компонентов / Р.Ю. Голованов, М.Ю. Юров, А.Н. Вялова, К.В. Почивалов, Л.Н. Мизеровский: Сб. тез. докл. XI Межд. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 2011. – С.167.

Ответственный за выпуск

Вялова А.Н.