

Плавление полиолефинов в различных органических матрицах после пластического деформирования под высоким давлением

Melting of polyolefins in different organic matrices after plastic deformation at high pressure

В.А. ЖОРИН¹, М.Р. КИСЕЛЕВ²

V.A. ZHORIN¹, M.R. KISELEV²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

¹ Semenov Institute of Chemical Physics Russian academy of sciences

² Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences

vzhorin@mail.ru

Смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности (ПЭСВМ), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полипропилена (ПП) с различными низкомолекулярными соединениями подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Анализ смесей проводили методом ДСК и установили, что на термограммах деформированных смесей в температурном диапазоне 30–100°C присутствуют эндотермические пики плавления мелких полимерных кристаллов и экзотермические пики холодной кристаллизации. Энтальпии плавления полимеров в смесях могли быть, как выше, так и ниже энтальпий плавления исходных полимеров. На термограммах смесей с флуоресцеином при температурах выше $T_{пл}$ полимеров присутствовали экзотермические пики. Экзо- и эндотермические пики ниже $T_{пл}$ полимеров, а также экзотермические пики выше $T_{пл}$ полимеров связывали с эпитаксиальным ростом полимерных кристаллов. Характеристики тепловых процессов в деформированных смесях коррелировали с количеством CH_3 -групп в макромолекулах.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности, полипропилен гетерогенные смеси, плавление полимеров, кристаллизация полимеров

Mixtures of ultra-high-molecular-weight high-density polyethylene (UHMWPE), low-density polyethylene (LDPE), and polypropylene (PP) with various low-molecular-weight compounds were subjected to plastic deformation under a pressure of 1 GPa on an anvil-type high-pressure apparatus. The analysis of the mixtures was carried out by the DSC method and it was found that the thermograms of the deformed mixtures in the temperature range of 30–100°C contain endothermic peaks of melting of small polymer crystals and exothermic peaks of cold crystallization. The enthalpies of melting of polymers in mixtures could be either higher or lower than the enthalpies of melting of the initial polymers. Exothermic peaks were present on the thermograms of mixtures with fluorescein at temperatures above the T_m of polymers. Exo- and endothermic peaks below the T_m of polymers, as well as exothermic peaks above the T_m of polymers, were associated with the epitaxial growth of polymer crystals. The characteristics of thermal processes in deformed mixtures correlated with the amount of CH_3 groups in macromolecules.

Keywords: high pressure, plastic deformation, high density polyethylene, low density polyethylene, polypropylene heterogeneous mixtures, polymer melting, polymer crystallization

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-3-7

В работе [1] методом ИК-спектроскопии было установлено, что при пластическом деформировании под высоким давлением полиэтилен переходил из орторомбической структуры в триклинную; переход не зависел от молекулярной массы полимера и числа разветвлений цепи. При нагревании деформированных образцов до 100°C происходило полное восстановление орторомбической структуры. Методом ДСК не удалось зафиксировать переход из триклинной структуры в орторомбическую; в то же время на термограммах деформированных полимеров присутствовали слабые (энтальпии до 10 Дж·г⁻¹) эндотермические пики с максимумами при 40–50°C, которые связали с плавлением сверхмелких полимерных кристаллитов [2]. Аналогичный эндотермический пик регистрировали на термограммах образцов быстро охлажденного полиэтилена и связывали его появление с плавлением полимерных кристаллитов, кристаллизация которых проходила при комнатных условиях [3].

В работе [4] измерили энтальпии плавления полиэтилена высокой плотности после деформирования под давлением 1 и 2 ГПа. Оказалось, что если в исходном полимере энтальпия плавления составляла 120 Дж·г⁻¹, то после деформирования под давлением 1 и 3 ГПа энтальпия плавления возрастала до 140 и 180 Дж·г⁻¹. Такие

изменения по аналогии с результатами работы [5] связывали с возникновением в полимере в процессе деформирования напряженных проходных цепей, повышающих теплосодержание аморфных областей. В работе [6] полиэтилен после деформирования под давлением 1 ГПа исследовали методом ЭПР- и ЯМР-спектроскопии. Было установлено, что в деформированном образце молекулярная подвижность в кристаллической фазе выше, чем в исходном. В аморфной фазе в результате деформирования происходило образование областей, в которых плотность была выше, чем плотность аморфной фазы в исходном полимере.

В работах [7–9] методом ДСК исследовали процесс плавления ПЭВП в смесях с различными оксидами, в которых содержание оксидов составляло 80 масс.%. Процесс плавления полимера в деформированных смесях на термограммах описывался двумя близко лежащими эндотермическими пиками. Максимум высокотемпературного пика находился на 3–4 градуса ниже $T_{пл}$ исходного полимера, а максимум низкотемпературного пика был смещен на 8–10 градусов в сторону низких температур по отношению к высокотемпературному пику. Суммарная энтальпия эндотермических процессов в разных деформированных смесях была в 1,5–2 раза больше, чем в исходном полимере. Бимодальные термограм-

мы плавления характерны для сополимеров [10, 11]. Представляло интерес, во-первых, увеличить содержание второго компонента до 90 масс.%, а во-вторых – в качестве добавок выбрать компоненты с преимущественно ионной связью.

Пластическое деформирование под высоким давлением гетерогенных смесей сопровождается образованием протяженной межфазной границы, на которой формируются двойные электрические слои – на разнородных соприкасающихся поверхностях возникают заряды противоположных знаков; при этом высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежесформированных поверхностях. Если частицы смеси крупные, то межфазная поверхность мала, и лишь небольшая часть атомов и молекул участвует в электростатическом взаимодействии. По мере измельчения частиц в процессе деформирования межфазная поверхность будет увеличиваться, и может сложиться такая ситуация, когда количество поверхностных атомов и молекул сравняется или превысит количество внутренних. В таком случае подавляющее число атомов и молекул окажется в зоне действия электрических полей с большими градиентами – это может привести к сильной поляризации атомов и молекул, что, в свою очередь, приведет к сильным изменениям свойств компонентов смеси. После завершения деформирования и снятия давления в образцах сохранится как межфазная граница, так и двойные электрические слои. Можно предположить, что сохранится и межфазное взаимодействие, сформировавшееся при обработке под давлением, и это найдет свое отражение в различии макроскопических свойств образцов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны: сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (ПЭСВМ), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и полипропилен (ПП), а также различные низкомолекулярные соединения. Исходные полимеры представляли собой порошки с размером частиц 20–50 мкм. На термограмме нагревания исходного ПЭСВМ присутствует одиночный эндотик с максимумом при 141°C и энтальпией 180 Дж·г⁻¹; на термограмме охлаждения присутствует экзотик с максимумом при 114°C и энтальпией 170 Дж·г⁻¹. Плавление ПЭНП проходило при 108°C с энтальпией 80 Дж·г⁻¹, а кристаллизация при 84°C с энтальпией 70 Дж·г⁻¹. Температура плавления ПП составила 160°C, а энтальпия плавления 65 Дж·г⁻¹; кристаллизация полимера проходила при температуре 105°C с энтальпией 80 Дж·г⁻¹.

В качестве компонентов смесей использовали различные низкомолекулярные органические соединения, температуры плавления и разложения которых были выше $T_{пл}$ выбранных полимеров. Смесей 10 масс.% полимера с органическими компонентами готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм. Для анализа использовали материал из кольцевой зоны 10–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 20 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Термограммы нагревания деформированных смесей существенно различались по виду – их можно разделить на несколько групп. В первую группу следует отнести смеси, на термограммах которых присутствуют одиночные эндотики, соответствующие плавлению полимеров (таблица 1). Температуры плавления ПЭСВМ и ПЭНП в деформированных смесях не отличались от температур плавления исходных полимеров. В то же время $T_{пл}$ ПП в смеси с антраценом снижалась до 156°C, а в смеси с адамантаном – до 137°C. Одной из причин снижения $T_{пл}$ может быть образование в смесях мелких полимерных кристаллитов. Температура кристаллизации из расплава в смесях с ПЭСВМ мало отличалась от $T_{крис}$ в исходном полимере. Кристаллизация ПЭНП в деформированных смесях протекала на 4–5 градусов выше, чем в исходном полимере, а в смесях с ПП – на 7–12 градусов выше $T_{крис}$ исходного полимера.

Энтальпии плавления в деформированных смесях с ПЭСВМ были в 1,2 и 1,3 раза меньше, чем аналогичный параметр для ис-

ходного полимера. В смесях с ПЭНП энтальпии плавления были в 1,3 и 1,5 раз больше, чем в исходном полимере. Для ПП энтальпия плавления в смеси с антраценом совпадала с энтальпией плавления исходного полимера, а в смесях с фталоцианином и адамантаном превышала энтальпию плавления исходного ПП в 1,4 и 2,2 раза, соответственно. Энтальпия плавления – это энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных связей в кристаллической решетке полимера. Снижение энтальпии плавления ПЭСВМ связано, скорее всего, с разрушением кристаллической структуры. Аналогичный эффект имеет место и в смесях с ПЭНП и с ПП, однако в этих смесях энтальпии плавления возрастают. Это, возможно, связано с межфазным взаимодействием на границах раздела фаз полимер-органика.

Таблица 1. Температура плавления и энтальпия плавления (T , °C – ΔH , Дж/г) и температура кристаллизации и энтальпия кристаллизации (T , °C – ΔH , Дж/г) в смесях полимеров с низкомолекулярными компонентами.

Полимер компонент	Плавление, T , °C – ΔH , Дж/г	Кристаллизация, T , °C – ΔH , Дж/г
ПЭСВМ		
фталоцианин	142–133	115–130
янтарная кислота	142–150	115–180
ПЭНП		
меламин	108–120	88–56
циануровая к-та	108–103	89–43
ПП		
адамантан	137–142	112–155
антрацен	156–68	119–93
фталоцианин	159–89	119–115

Таблица 2. Температура и энтальпия экзопроцесса (T , °C – ΔH , Дж/г), энтальпии плавления ($\Delta H_{плав}$, Дж/г) и энтальпии кристаллизации ($\Delta H_{крис}$, Дж/г) полимеров в смесях с различными компонентами.

Полимер компонент	Экзо	$\Delta H_{плав}$, Дж/г	$\Delta H_{крис}$, Дж/г
ПЭСВМ			
антрахинон	91–10	209	190
фумаровая к-та	75–30	267	200
индиго	73–33	223	134
тимоловый синий	66–34	66	144
метилоранж	64–97	70	70
фенолфталеин	88–245	200	137
ПЭНП			
фумаровая к-та	63–32	48	27
циануровая к-та	63–58	167	80
индиго	67–120	36	48
лофин	72–240	25	75
ПП			
индиго	58–10	67	102
тимолфталеин	68–38		
	103–467	59	102
родамин	67–45		
	110–430	52	80

Энтальпии плавления и кристаллизации ПЭСВМ в деформированных смесях мало различались (таблица 1). В смесях с ПЭНП энтальпии кристаллизации полимера были в 2,1 и 2,4 раза меньше, чем энтальпии плавления в смеси, а в смесях с ПП энтальпия кристаллизации превышала энтальпию плавления в 1,1–1,4 раза. Энтальпия кристаллизации соответствует энергии, выделяющейся при образовании межмолекулярных связей в кристаллической фазе полимера. Снижение энтальпии кристаллизации в смесях с ПЭНП может быть связано с тем, что органический компонент препятствует образованию кристаллов полимера. В случае деформированных смесей с ПП возрастание энтальпии кристаллизации по сравнению с энтальпией плавления может быть связано как с увеличением степени кристалличности, так и с образованием более сильных связей на границах раздела полимер-органический компонент, которые дают свой вклад в энергию, выделяющуюся при формировании кристаллической фазы.

Во вторую группу следует отнести смеси, на термограммах которых в Т-диапазоне ниже $T_{пл}$ полимеров присутствовали экзотермические пики (рис. 1). Температуры максимумов экзопиков на термограммах смесей с ПЭСВМ лежали в диапазоне 64–90°C (таблица 2), а энтальпии экзопроцессов для большинства смесей не превышали 34 Дж·г⁻¹. Но в смеси с метилоранжем и фенолфталеином энтальпии достигали 97 и 245 Дж·г⁻¹.

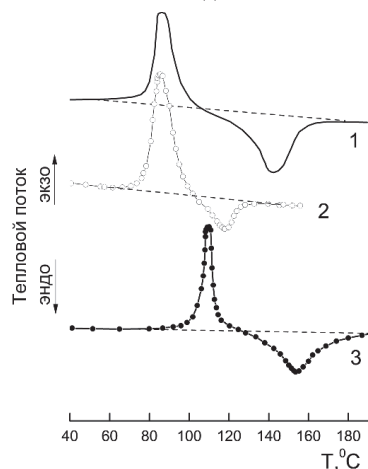


Рис. 1. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% органического компонента: ПЭСВМ + фенолфталеин (1), ПЭНП + спиропиран (2), ПП + родамин (3).

В смесях с ПЭНП максимумы экзопиков лежали в диапазоне 63–72°C, а максимальные значения энтальпии были зарегистрированы в смеси с индиго и лофином и достигали 120 и 240 Дж·г⁻¹, соответственно.

В смесях с ПП температуры максимумов экзопиков варьировались от 58 до 110°C, а максимальные значения энтальпий в смесях с родамином и тимолфталеином достигали 430 и 467 Дж·г⁻¹, соответственно. На термограммах этих смесей наряду с экзопиками при 103 и 110°C присутствовали также экзопики с максимумами при 68 и 67°C и энтальпиями 38 и 45 Дж·г⁻¹, соответственно.

В большинстве смесей максимумы экзопиков лежали в диапазоне 63–75°C, а энтальпии экзопроцессов варьировались от 10 до 57 Дж·г⁻¹. В полиолефинах в этом температурном диапазоне возрастает сегментальная подвижность.

В деформированных смесях $T_{пл}$ были либо равны $T_{пл}$ в исходных полимерах, либо были на 2–3 градуса ниже. Энтальпии плавления полимеров в деформированных смесях могли быть как выше, так и ниже аналогичного параметра в исходных полимерах. Так, энтальпия плавления ПЭСВМ в смесях в большинстве образцов была выше 200 Дж·г⁻¹, но были и значения в 66, 70 Дж·г⁻¹. В смесях с ПЭНП преобладали значения ниже энтальпии плавления исходного полимера. Однако в смеси с циануровой кислотой энтальпия плавления достигала 167 Дж·г⁻¹. Во всех смесях с ПП энтальпии плавления полимера были несколько меньше, чем в исходном.

В большинстве смесей с ПЭСВМ и ПЭНП энтальпии кристаллизации были меньше, чем энтальпии плавления. Однако в смеси ПЭСВМ с тимоловым синим энтальпия кристаллизации была в 2,2 раза больше, чем энтальпия плавления, а в смеси ПЭНП с лофином эта разница составляла 3 раза. Во всех смесях, содержащих ПП, энтальпии кристаллизации были больше, чем энтальпии плавления.

Таблица 3. Температура и энтальпия эндопроцесса (T , °C – ΔH , Дж/г), энтальпии плавления полимеров ($\Delta H_{плав}$, Дж/г) и энтальпии кристаллизации полимеров ($\Delta H_{кристал}$, Дж/г) в смесях с различными компонентами.

Полимер	Эндо T , °C – ΔH , Дж/г	$\Delta H_{плав}$, Дж/г	$\Delta H_{кристал}$, Дж/г
матрица	T , °C – ΔH , Дж/г		
ПЭСВМ			
трифенилметан	90–709	217	218
ПЭНП			
тетрацен	51–30	79	51
ПП			
фенантрен	103–604	125	40
циануровая к-та	экзо 82–64		
	эндо 101–169	70	96

В третью группу следует включить смеси, на термограммах которых присутствуют эндотермические пики при температурах ниже $T_{пл}$ полимера (рис. 2). На термограмме смеси ПП-циануровая кислота наряду с эндопиком при 101°C присутствовал также экзопик с максимумом при 82°C.

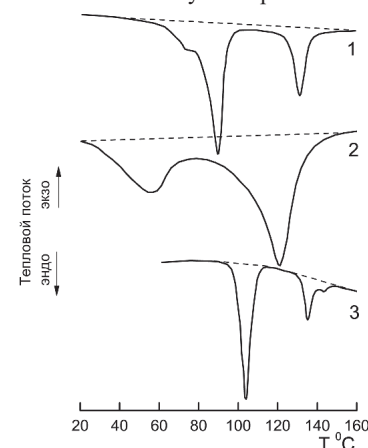


Рис. 2. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% органического компонента: ПЭСВМ + трифенилметан (1), ПЭНП + тетрацен (2), ПП + фенантрен (3).

В смесях ПЭСВМ–трифенилметан и ПП–фенантрен энтальпии экзопроцессов достигали 709 и 604 Дж·г⁻¹, соответственно. В то же время в смеси ПЭНП–тетрацен энтальпия эндопроцесса составила лишь 30 Дж·г⁻¹.

Энтальпии плавления в деформированных смесях либо мало отличались от энтальпий плавления исходных полимеров, либо были в 1,2–1,5 раза больше. В то же время в смеси ПП–фенантрен энтальпия плавления была в два раза больше, чем в исходном ПП.

Энтальпии кристаллизации в смесях ПЭСВМ–трифенилметан и ПП–циануровая кислота мало отличались от энтальпий плавления полимеров в смесях, а в смесях ПЭНП–тетрацен и ПП–фенантрен энтальпии кристаллизации были меньше энтальпий плавления в 1,6 и в 3,1 раза соответственно.

Таблица 4. Температуры и энтальпии экзотермических пиков I (T_1 , °C – ΔH_1 , Дж/г) и экзопиков II (T_2 , °C – ΔH_2 , Дж/г), энтальпии плавления полимеров ($\Delta H_{плав}$, Дж/г) и энтальпии кристаллизации полимеров ($\Delta H_{кристал}$, Дж/г) в деформированных смесях с различными низкомолекулярными компонентами.

Полимер компонент	Экзо I T_1 , °C – ΔH_1 , Дж/г	Экзо II T_2 , °C – ΔH_2 , Дж/г	ΔH плав, Дж/г	ΔH кристал., Дж/г
ПЭСВМ				
дитизонат	77–37	129–77	94	136
родамин	73–37	122–109	370	132
бромкрезоловый				
пурпурный	69–48	115–88	170	124
ПЭНП				
бромкрезоловый				
пурпурный	60–28	86–141	123	50

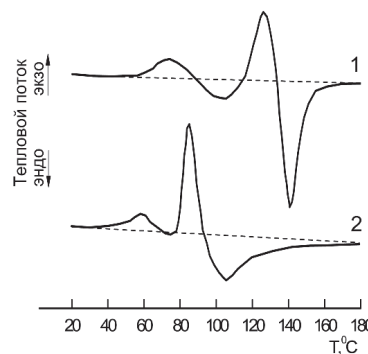


Рис. 3. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% органического компонента: ПЭСВМ + дитизонат (1), ПЭНП + бромкрезоловый пурпурный (2).

Группа 4. На термограммах смесей, параметры которых представлены в таблице 4 и на рис. 3, при температурах ниже $T_{пл}$ полимеров присутствовали два экзопика – с максимумами в диапазоне от 60 до 77°C и с максимумами в диапазоне 86–129°C. Энтальпии низкотемпературных пиков варьировались от 28 до 48 Дж·г⁻¹, а энтальпии высокотемпературных пиков варьировались от 77 до

141 Дж·г⁻¹. Температуры плавления и кристаллизации полимеров в деформированных смесях практически не отличались от $T_{пл}$ и $T_{крис}$ исходных полимеров. В смеси ПЭСВМ–родамин энтальпия плавления достигала 370 Дж·г⁻¹, а в смеси ПЭНП–бромкрезоловый пурпурный снижалась до 50 Дж·г⁻¹. Энтальпии кристаллизации в смесях с ПЭСВМ мало различались, а в смеси с ПЭНП энтальпия кристаллизации была меньше энтальпии плавления в 2,5 раза.

ПЭСВМ, ПЭНП и ПП различаются количеством боковых СН₃-групп. В ПЭВП количество разветвлений на 1000 атомов основной цепи составляет 3–6, в ПЭНП – 15–20, а в ПП – 500. С возрастанием числа разветвлений в ряду исходных полимеров энтальпия плавления снижается: ПЭСВМ – 180, ПЭНП – 80 и ПП – 65 Дж·г⁻¹. По данным, приведенным в таблицах 1–4, среднее значение для энтальпий, превышающих энтальпию плавления в исходном полимере, составляет: для ПЭСВМ – 215, для ПЭНП – 128, а для ПП – 118 Дж·г⁻¹. Среднее значение для минимальных энтальпий плавления составило: для ПЭСВМ – 105, для ПЭНП – 36, а для ПП – 63 Дж·г⁻¹. Таким образом, в деформированных смесях с ПП энтальпии плавления не опускались ниже энтальпии плавления исходного полимера.

Максимальные значения энтальпии плавления в смесях с ПЭСВМ достигало 370 Дж·г⁻¹, в смесях с ПЭНП – 167 Дж·г⁻¹, а в смесях с ПП – 142 Дж·г⁻¹. Минимальное значение энтальпии плавления в смесях с ПЭСВМ составило 66, а в смесях с ПЭНП – 36 Дж·г⁻¹. Таким образом, в деформированных смесях, также как и в исходных полимерах, энтальпии плавления снижаются при увеличении числа разветвлений основной цепи.

Во всех исходных полимерах энтальпии кристаллизации были меньше, чем энтальпии плавления – в ПЭСВМ снижение составило 5,5%, в ПЭНП – 12,5%, а в ПП – 23%. Таким образом, в ряду исходных полимеров энтальпия кристаллизации снижается по сравнению с энтальпией плавления при увеличении числа разветвлений основной цепи. Согласно данным таблиц 1–4, энтальпии кристаллизации в деформированных смесях могли быть как выше, так и ниже соответствующих энтальпий плавления. В некоторых смесях превышение или снижение энтальпии кристаллизации над энтальпией плавления достигало трёх раз. В то же время в большей части образцов различия в величинах энтальпий плавления и кристаллизации варьировались в пределах 20–50%.

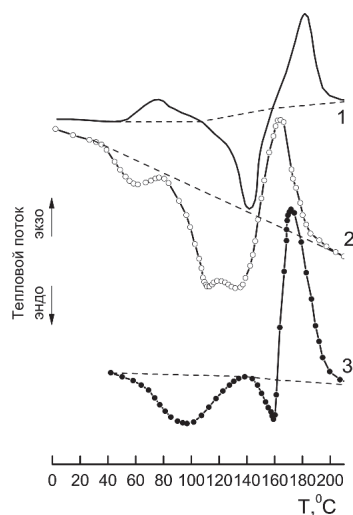


Рис. 4. Термограммы деформированных смесей полимер + 90 масс.% флуоресцеина: ПЭСВМ (1), ПЭНП (2), ПП (3).

Отдельную группу составляют смеси полимеров с флуоресцеином. На термограммах деформированных смесей (рис. 4) присутствовали эндо- и экзопики при температурах ниже $T_{пл}$ полимеров, эндопики плавления, а также экзопики при температурах выше $T_{пл}$ полимеров. На рис. 4 видно, что плавление ПЭНП в деформированной смеси описывается бимодальным пиком с максимумами при 108 и 130°C. Во всех смесях эндопики плавления сразу переходят в экзопики. В таблице 5 приведены параметры тепловых процессов в деформированных смесях. Видно, что энтальпия низкотемпературного эндопроцесса в смеси с ПП в 8,5 раз превосходила энтальпию эндопроцесса в смеси с ПЭНП. Энтальпии плавления ПЭСВМ и ПЭНП в смесях превышали энтальпии плавления исходных полимеров; на термограммах эндопик плавления ПП сильно перекрывался с высокотемпературным экзопиком. Видимо, с этим эффектом

связано маленькое значение (30 Дж·г⁻¹) энтальпии плавления ПП. Энтальпии экзопроцессов в высокотемпературном диапазоне в смесях с ПЭСВМ, ПЭНП и ПП возрастали – 135, 150 и 225 Дж·г⁻¹, соответственно. Эффект перекрывания экзопроцесса с плавлением ПП приводит к заниженному значению энтальпии высокотемпературного экзопроцесса. Но даже в таком случае можно уверенно говорить о том, что, если в случае плавления полимеров энтальпия процесса снижалась с увеличением числа разветвлений цепи, то в случае высокотемпературного экзопика его энтальпия возрастала с увеличением числа разветвлений в полимерных цепях. То есть, в этом случае имеет место обратный эффект.

Экзопики, максимумы которых находятся выше $T_{пл}$ полимеров, по знаку теплового эффекта соответствуют кристаллизации. Для протекания такого процесса необходимы центры кристаллизации. При пластическом деформировании гетерогенных смесей возникают протяженные межфазные поверхности, на которых формируются двойные электрические слои – разнородные соприкасающиеся поверхности заряжаются разноименными зарядами. В этом случае центрами кристаллизации могут выступать структурные фрагменты на поверхности низкомолекулярного компонента – это эпитаксиальный механизм роста кристаллов на поверхности другой фазы. Но поскольку экзопроцесс протекает в расплаве, то в этом случае наиболее вероятно происходит упорядочивание фрагментов полимерных цепей на свежесформированной поверхности низкомолекулярного компонента. При этом реализуется межкомпонентное электростатическое взаимодействие, усиливающее энергию межмолекулярных связей, и при этом выделяется энергия.

Увеличение энтальпии высокотемпературных экзопиков в ряду полимеров ПЭСВМ–ПЭНП–ПП идет симбатно с увеличением числа СН₃-групп в этих полимерах. Это обстоятельство позволяет предположить, что формирование структурной упорядоченности в расплавах полимеров происходит через взаимодействие центров кристаллизации на поверхности низкомолекулярного компонента с СН₃-группами полимерных цепей – чем больше СН₃-групп, тем больше образуется связей и, следовательно, тем больше выделяемая энергия.

Таким образом, кристаллизация полимера в деформированных смесях, нагретых до 180–190°C, при температурах ниже $T_{пл}$ будет протекать в частично упорядоченном расплаве полимера. В этом случае энтальпия кристаллизации может оказаться меньше энтальпии плавления, что и наблюдается в эксперименте (таблица 5). Сумма энтальпий высокотемпературного экзопроцесса и кристаллизации в ряду ПЭСВМ–ПЭНП–ПП составила 230–200–320 Дж·г⁻¹.

Таблица 5. Температуры и энтальпии низкотемпературных пиков (T , °C – ΔH , Дж/г), температуры и энтальпии плавления полимеров (плавление, T , °C – ΔH , Дж/г), температуры и энтальпии высокотемпературных экзопиков (экзоэффект, T , °C – ΔH , Дж/г) и температуры и энтальпии процессов кристаллизации полимеров (кристаллизация, T , °C – ΔH , Дж/г) в смесях с флуоресцеином после пластического деформирования.

Полимер	T , °C – ΔH , Дж/г	Плавление T , °C – ΔH , Дж/г	Экзоэффект T , °C – ΔH , Дж/г	Кристаллизация T , °C – ΔH , Дж/г
ПЭСВМ	76–40 экзо	141–225	180–135	114–95
ПЭНП	57–18 эндо	108÷130 – 169	161–150	50÷60 – 50
ПП	96–153 эндо	58–130	172–225	114–95

Данные таблицы 5 свидетельствуют о том, что для ПЭСВМ в смеси разница $T_{пл}$ и температуры максимума экзопика составляет $\Delta T = 39$ град. В смеси с ПЭНП пик плавления полимера двойной (108 и 130°C), а среднее значение $T_{пл}$ составляет 119°C; в этом случае $\Delta T = 41$ град. Таким образом, можно сказать, что в случае ПЭСВМ и ПЭНП значения ΔT совпадают. В то же время для ПП в смеси величина $\Delta T = 14$ град.

При кристаллизации полимеров из расплава $T_{крис}$ всегда ниже $T_{пл}$. В ряду исходных полимеров ПЭСВМ–ПЭНП–ПП разница $T_{пл}$ – $T_{крис}$ составила 27–24–55 град, соответственно; то есть разница температур возрастала с увеличением числа СН₃-групп в полимерной молекуле. В деформированных смесях разница температур в таком же ряду составила 27 – 58÷70 – 44 град, соответственно. В ПП разница температур больше, чем в ПЭСВМ; но в этом случае

выпадает результат для ПЭНП, в котором и плавление, и кристаллизация описываются двойными пиками.

Заключение

При пластическом деформировании смесей «низкомолекулярный компонент – полимер» формируются разветвленные межфазные границы. При этом в каждом из компонентов увеличивается число поверхностных атомов по сравнению с внутренними. На соприкасающихся поверхностях разнородных материалов возникают двойные электрические слои – контактирующие поверхности заряжаются зарядами противоположного знака. В результате разделения зарядов в образцах возникают градиенты электрических полей; при этом атомы и молекулы на поверхности и ближайшие к поверхности атомно-молекулярные слои оказываются в поляризованном состоянии. Это проявится в электростатическом притяжении, что может привести к усилению межмолекулярного взаимодействия.

При пластическом деформировании бикомпонентных смесей происходят изменения как в аморфной, так и в кристаллической фазе полимерного компонента. По завершении деформирования и снятия высокого давления в образцах сохраняются межфазные границы, а, значит, сохраняются двойные электрические слои и сформированное при деформировании межфазное электростатическое взаимодействие. При нагревании таких смесей в полимерной фазе будут протекать релаксационные процессы, на протекание которых могут оказать влияние поляризованные молекулы низкомолекулярного компонента, окружающие полимер.

Некоторые низкомолекулярные соединения не оказали влияния на характер тепловых процессов в деформированных смесях – на термограммах нагревания смесей с ПЭСВМ и ПЭНП присутствовали только эндопики плавления, а $T_{пл}$ совпадали с $T_{пл}$ исходных полимеров. В смеси с ПП $T_{пл}$ была на 23 град ниже, чем в исходном полимере, что может быть связано с формированием маленьких кристаллитов. Энтальпии плавления ПЭСВМ в смесях были на 16–26% меньше энтальпии исходного полимера; энтальпии плавления ПЭНП были на 28–50% больше энтальпии исходного полимера, а возрастание энтальпий в ПП варьировались от 37% до 2,2 раза.

На термограммах некоторых смесей в диапазоне 50–100°C присутствовали эндопики, энтальпии которых в смеси с ПЭСВМ достигали 709 Дж·г⁻¹, а в смеси с ПП – 604 Дж·г⁻¹; в смесях с ПЭНП энтальпия низкотемпературного эндопика составила всего 30 Дж·г⁻¹. При этом энтальпия плавления ПЭСВМ оказалась всего на 20% больше, чем в исходном полимере; в смеси с ПП энтальпия плавления была такой же, как в исходном полимере, а в смеси с ПП энтальпия плавления в 2 раза превышала энтальпию плавления исходного полимера.

По знаку теплового эффекта низкотемпературный эндопик соответствует плавлению полимерной фазы. Энтальпия плавления характеризует энергию, которую необходимо затратить для разрушения межмолекулярных связей в полимерном кристалле. В обычном кристалле такая энергия определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Высокие значения энтальпий эндопроцессов свидетельствуют о сильном возрастании энергии межмолекулярных связей в полимерной фазе деформированных смесей. В гетерогенных смесях формирование полимерных кристаллов может проходить по эпитаксиальному механизму. В таком случае заряженные структурные фрагменты на поверхности низкомолекулярного компонента являются центрами кристаллизации для полимерных макромолекул. При этом межфазное электростатическое взаимодействие усиливает межмолекулярные связи в растущих полимерных кристаллах. При эпитаксиальном росте на поверхности низкомолекулярного компонента формируются дефектные кристаллы с пониженной $T_{пл}$.

Расплавившиеся фрагменты полимерной фазы, по-видимому, сразу кристаллизуются, а выделяющаяся при этом энергия снижает энтальпию низкотемпературного пика плавления.

В некоторых смесях на термограммах нагревания при температурах ниже $T_{пл}$ присутствовали один или два экзотермических пика. В большинстве смесей энтальпии таких пиков не превышали 50–60 Дж·г⁻¹. Но в одной из смесей с ПЭСВМ энтальпия экзопика достигала 245 Дж·г⁻¹, с ПЭНП – 240, а с ПП – 430 Дж·г⁻¹.

Экзопики на термограммах деформированных смесей описывают процесс холодной кристаллизации в полимерной фазе. Для кристаллизации необходимы центры кристаллизации и достаточная молекулярная подвижность полимерных цепей. В деформированных смесях центры кристаллизации могут находиться на

поверхности низкомолекулярного компонента, а необходимая подвижность реализуется при нагревании смесей.

В низкотемпературном диапазоне экзотермические эффекты зарегистрировали в двадцати семи исследованных смесях, а эндотермические – в семи. В низкотемпературном диапазоне можно выделить несколько преимущественных температур, при которых проявляются тепловые эффекты: $54 \pm 3^\circ\text{C}$, $64 \pm 5^\circ\text{C}$, $78 \pm 5^\circ\text{C}$, $100 \pm 4^\circ\text{C}$ и $122 \pm 7^\circ\text{C}$. Тепловые эффекты при этих температурах свидетельствуют о размораживании молекулярной подвижности в полимерах.

На термограммах нагревания смесей всех исследованных полимеров с флуоресцеином выше $T_{пл}$ полимера присутствовали экзотермические пики кристаллизации. В этом случае центрами кристаллизации могут выступать заряженные структурные фрагменты на поверхности низкомолекулярного компонента – своеобразный аналог эпитаксиального механизма роста кристаллов на поверхности другой фазы. Но поскольку экзопроцесс протекает в расплаве, то в этом случае наиболее вероятно происходит упорядочивание фрагментов полимерных цепей на поверхности низкомолекулярного компонента с выделением энергии.

Увеличение энтальпии высокотемпературных экзопиков в ряду полимеров ПЭСВМ–ПЭНП–ПП идет симбатно с увеличением числа CH_3 -групп в этих полимерах. Это обстоятельство позволяет предположить, что формирование структурной упорядоченности в расплавах полимеров происходит через взаимодействие центров кристаллизации на поверхности низкомолекулярного компонента с CH_3 -группами полимерных цепей – чем больше CH_3 -групп, тем больше образуется связей и, следовательно, тем больше выделяемая энергия.

В ряду исходных полимеров (ПЭСВМ–ПЭНП–ПП) энтальпии плавления снижаются по мере увеличения числа CH_3 -групп в макромолекулах. В деформированных смесях энтальпии плавления полимеров могли быть как больше, так и меньше энтальпий в исходных полимерах. Максимальные значения энтальпий плавления в деформированных смесях снижались при увеличении числа разветвлений в макромолекулах.

Энтальпии высокотемпературных экзопиков (выше $T_{пл}$ полимера) возрастали при увеличении количества CH_3 -групп в макромолекулах. Разница температур плавления и температур экзопиков снижалась по мере увеличения числа CH_3 -групп в полимерах. Сумма энтальпий высокотемпературного экзопика и энтальпии плавления возрастали при увеличении числа разветвлений в макромолекулах.

При кристаллизации из расплава в исходных полимерах $T_{пл}$ всегда выше $T_{кристал}$, и при этом разница $T_{пл} - T_{кристал}$ возрастает с увеличением числа разветвлений в макромолекулах. В деформированных смесях разница $T_{пл} - T_{кристал}$ в смесях с ПП также была больше, чем в смесях с ПЭСВМ.

Литература

- Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.В., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. Ф. 1976. Т.18. №12. С. 2677–2679.
- Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т.24. №5. С. 953–956.
- Qiu J., Xu D., Zhao J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Phys. DOI 10.1002/polb.
- Жорин В.А., Свиштунов В.С., Зеленецкий А.Н., Решетников И.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т.41. №4. С. 687–691.
- Годовский Ю.К. // Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1972.
- Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. №6. С. 1311–1314.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И., Тихонов А.П. // Доклады АН СССР. 2001. Т.378. №1. С. 64–67.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Высокомолек.соед. Б. 2001. Т. 43. №7. С. 1262–1267.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // журн. физич. химии. 2002. Т. 76. №2. С. 254–258.
- Puig C.C., Alives M.V., Joskowicz P., Diaz b. // J. Appl. Polymer Sci. 2001. V79. №11. P. 2022–2026.
- Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashenninrov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. DOI:10.1002/APP.40151.