

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 544.332,539.374

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА
С 90 мас. % НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. В. А. Жорин^{a,*}, М. Р. Киселев^{b,**}

^a учреждение Российской академии наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, Москва, Россия

^b Учреждение Российской академии наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

**e-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 14.05.2022 г.

После доработки 13.10.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Смеси полипропилена (10 мас. %) с антраценом, фталоцианином, индиго, адамантаном, конго красным, спиropираном, сафранином, метилоранжем, бромкрезоловым пурпурным, фенолфталеином, флуоресцеином, феноловый красный, тимоловый синий, аспарагиновой кислотой, циануровой кислотой, тимолфталеином, родамином подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Методом ДСК установлено, что на термограммах нагревания деформированных смесей в температурном диапазоне ниже $T_{пл}$ полимера присутствуют эндотермические пики плавления мелких полимерных кристаллитов с энтальпиями, достигавшими в некоторых образцах 220–240 Дж г⁻¹, а также экзотермические пики холодной кристаллизации с энтальпиями достигавшими 430–470 Дж г⁻¹. Процесс плавления в некоторых смесях описывался би- и тримодальными пиками, суммарная энтальпия которых в некоторых смесях достигала 2200–2400 Дж г⁻¹. Процесс кристаллизации полимера в деформированных смесях описывался одиночными экзотермическими пиками, энтальпии которых мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного полипропилена. Увеличение энтальпий тепловых процессов в деформированных смесях связывали с возникновением на границах раздела разнородных фаз двойных электрических слоев.

Ключевые слова: высокое давление, пластическая деформация, полипропилен, плавление, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044453723040350, EDN: EBDKQU

При пластическом деформировании под высоким давлением, проводимом на аппарате высокого давления типа наковален, в твердых телах с различным типом химических связей деформации могут достигать тысяч раз без нарушения макросплошности. В бикомпонентных смесях пластическому деформированию подвергаются оба компонента. При такой обработке отдельные частицы с размером 50 мкм вытягиваются в плоскости течения – формируется слоистая структура, в которой тонкие слои одного компонента (толщиной несколько десятков нм) перемежаются слоями другого. По мере увеличения степени деформации увеличивается число атомов и молекул на поверхности образовавшихся слоев, которые контактируют с атомами и молекулами вто-

рого компонента. На сформированной таким образом протяженной межфазной границе формируются двойные электрические слои – на разнородных поверхностях возникают заряды противоположного знака. Атомы и молекулы, находящиеся на поверхности, а также ближайшие к поверхности атомно-молекулярные слои оказываются в зоне действия градиентов сильных электрических полей, приводящих к поляризации электронной структуры атомов и молекул.

При пластическом деформировании под высоким давлением в твердых телах формируется большое количество структурных дефектов. В бикомпонентных смесях количество структурных дефектов в каждом из компонентов существенно

больше, чем при деформировании индивидуальных веществ [1].

В работе [1] установлено, что в полипропилене (ПП) в результате пластического деформирования под давлением 0.5–2.0 ГПа происходит снижение молекулярной массы. Деструкция полимеров в таких условиях слабо зависит от давления обработки, но сильно от степени деформации — угла поворота наковален. Так, если в исходном полимере характеристическая вязкость составляла 6.25, то после деформирования под давлением 1 ГПа и угле поворота наковален 600 град характеристическая вязкость снижалась до 1.25.

В работах [2, 3] показано, что на дифрактограммах ПП, деформированного под давлением 1 ГПа, отсутствовали рефлексы кристаллической фазы, а два широких диффузных гало свидетельствовали либо о потере трехмерного порядка, либо о формировании кристаллитов с размером областей когерентного рассеяния не более 2–4 нм.

По данным ИК-спектроскопии макромолекулы ПП в результате деформирования под давлением 2 ГПа переходили из спиральной конформации в конформацию плоского зигзага [4]. Этот результат свидетельствует о высокой сегментальной подвижности в полимере в процессе пластического деформирования.

В работе [5] исследовали молекулярную подвижность в деформированном ПЭ методом ЭПР и методом измерений спада свободной индукции и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы.

В работах [6, 7] методом ДСК было установлено, что на термограмме деформированного под давлением ПП при $T = 66^\circ\text{C}$ присутствует экзотермический пик с энтальпией 4.9 Дж г^{-1} , который связывали с плавлением и рекристаллизацией очень маленьких кристаллитов. В работе [7] на термограмме деформированного ПП наряду с эндо-пиком плавления регистрировали экзо-пик с максимумом при 110°C , который можно было наблюдать только при первом нагревании. Этот пик связывали с процессом холодной кристаллизации ПП. Было также установлено, что энтальпии тепловых процессов в деформированных образцах зависели от электрофизических условий, при которых проводили деформирование. Изменить электрофизические условия, в которых пребывает материал образца во время обработки под высоким давлением, можно за счет формирования в смесях двойных электрических слоев путем введения в полимер различных компонентов.

Таким образом, в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет

перестройки надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической. В бicomпонентных смесях за счет высокой молекулярной подвижности можно ожидать формирование в приграничных слоях разнородных компонентов метастабильных фаз, создание которых в обычных условиях невозможно из-за их термодинамической несовместимости.

По завершению деформирования и снятию давления в смесевых образцах сохраняются межфазные границы, а значит и двойные электрические слои, а также связанная с ними поляризация атомов и молекул. При нагревании таких неравновесных смесей в них будут протекать релаксационные процессы, которые могут сопровождаться тепловыми эффектами разного знака.

Представляет интерес исследовать методом ДСК тепловые процессы в деформированных смесях компонентов, которые не испытывают химических превращений при обработке под давлением ни сами по себе, ни в смесях и, таким образом, исключить влияние межкомпонентного химического взаимодействия на релаксационные процессы в смесях при их нагревании.

В качестве одного из компонентов бинарных смесей можно использовать полипропилен (ПП) — полимер химически малоактивный при обычных условиях и, который не испытывает химических превращений при пластическом деформировании под давлением. В качестве второго компонента целесообразно использовать ряд низкомолекулярных органических соединений, значительно различающихся своей электронной структурой и при этом не испытывающих химических превращений при деформировании под давлением.

В работе [8] исследовали влияние различных низкомолекулярных органических соединений на плавление бензойной кислоты и установили, что органические компоненты в разной мере увеличивали энтальпию плавления кислоты по мере увеличения содержания компонента в деформированной смеси. Энтальпия плавления бензойной кислоты составляет 140 Дж г^{-1} и при содержании в смесях второго компонента до 40–50 мас. % не менялась, а по мере увеличения содержания второго компонента возрастала — в смеси с 80 мас. % метилоранжа энтальпия плавления бензойной кислоты достигала 250 Дж г^{-1} .

В работе [9] установили, что энтальпия плавления ПЭСВМ в деформированных смесях с 90 мас. % галогенидов и оксидов металлов достигала $1100\text{--}1520 \text{ Дж г}^{-1}$, а в случае смесей с ПЭНП — $279\text{--}340 \text{ Дж г}^{-1}$. В деформированных смесях ПЭСВМ с 90 мас. % органических компонентов энтальпия плавления полимера достигала 760 Дж г^{-1} [10]. Энтальпия плавления ПП в деформированных смесях с V_2O_3 и AgNO_3 энтальпия плавления

полимера составила 1840 и 1620 Дж г⁻¹ соответственно [11].

В связи с вышеизложенным, деформированию под давлением и последующему ДСК-исследованию подвергали смеси ПП с 90 мас. % различных низкомолекулярных компонентов. Результаты исследований процессов формирования зарядов противоположного знака на разнородных соприкасающихся поверхностях могут быть важны при изучении механизма гетерогенного катализа, формирования композитов на основе наноразмерных частиц, формировании пленочных покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошкообразный полипропилен (ПП) с размером частиц 20–50 мкм, температурой плавления 161°C и энтальпией плавления 65 Дж г⁻¹, а в качестве низкомолекулярных компонентов: антрацен ($T_{\text{пл}} = 215^\circ\text{C}$), фталоцианин ($T_{\text{пл}} = 315^\circ\text{C}$), индиго ($T_{\text{пл}} = 390^\circ\text{C}$), адамантан ($T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$), конго красный ($T_{\text{пл}} = 360^\circ\text{C}$), спиропиран ($T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$), сафранин, метилоранж ($T_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$), бромкрезоловый пурпурный ($T_{\text{пл}} = 241^\circ\text{C}$), фенолфталеин ($T_{\text{пл}} = 260^\circ\text{C}$), флуоресцеин ($T_{\text{пл}} = 315^\circ\text{C}$), феноловый красный ($T_{\text{пл}} = 285^\circ\text{C}$), тимоловый синий ($T_{\text{пл}} = 221^\circ\text{C}$), аспарагиновая кислота ($T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$), циануровая кислота ($T_{\text{пл}} = 320^\circ\text{C}$), тимолфталеин ($T_{\text{пл}} = 248^\circ\text{C}$), родамин ($T_{\text{пл}} = 210^\circ\text{C}$); использовали компоненты марки ЧДА. Смеси, содержавшие 10 мас. % ПП и 90 мас. % низкомолекулярного компонента, 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, а угол поворота наковален – 500 град. 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 составляла 20 К мин⁻¹. При исследовании процесса кристаллизации образцы, нагретые до 180°C, охлаждали со скоростью 20 К мин⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На термограмме нагревания исходного ПП в диапазоне 95–190°C присутствовал одиночный эндотермический пик плавления с максимумом при 161°C и энтальпией $\Delta H = 65$ Дж г⁻¹. На термограмме охлаждения регистрировали экзотермический пик кристаллизации в диапазоне 70–120°C с максимумом при 105°C и энтальпией $\Delta H = 70$ Дж г⁻¹. Ширина эндотермического и эк-

зотермического пиков практически не различалась и составляла на полувысоте пика 12 град.

На термограммах нагревания исходных низкомолекулярных компонентов и деформированных под давлением 1 ГПа в диапазоне до 180°C отсутствовали какие-либо тепловые эффекты. Деформированные вещества полностью растворялись в соответствующих растворителях.

На термограмме нагревания ПП, деформированного под давлением 1 ГПа, присутствовали несколько пиков (рис. 1). Так при температуре 67°C присутствовал экзотермический пик с энтальпией $\Delta H = 2.7$ Дж г⁻¹, который, скорее всего, связан с кристаллизацией коротких фрагментов макроцепей, образовавшихся при деструкции полимера [6]. Процесс плавления в деформированном ПП описывается двумя близко лежащими эндопиками с максимумами при 158 и 161°C. Термограмма нагревания деформированного полимера свидетельствует о том, что в диапазоне 100–180°C наряду с эндопроцессом плавления в образце протекает экзопроцесс. Эндо- и экзотермические пики, соответствующие этим процессам, перекрываются поэтому точно рассчитать их энтальпии не представляется возможным. Если оценивать энтальпию плавления по интенсивности эндопика ниже линии БВ, то его энтальпия составит 23 Дж г⁻¹. Если же считать энтальпию плавления по интенсивности эндопика ниже линии ДЕ, то в этом варианте энтальпия плавления составит 33 Дж г⁻¹. Энтальпию экзопроцесса можно оценить как сумму пиков выше линий АВ и ВГ – в этом случае энтальпия экзопроцесса составит 13 Дж г⁻¹. Если же оценивать энтальпию по интенсивности пика внутри контура АБВГДЕ, то в этом случае энтальпия экзопроцесса составит 22 Дж г⁻¹.

Выделение тепла при нагревании регистрируют, как при кристаллизации твердых тел, так и при химических реакциях. Если бы в полимере, как при деформировании, так и при нагревании, протекали химические процессы, то это непременно сказалось бы на протекании процесса кристаллизации полимера из расплава. Но, на термограмме охлаждения деформированного ПП нагретого до 180°C присутствовал экзотермический пик, который по своим параметрам ($T_{\text{пл}}$, энтальпия) совпадал с пиком кристаллизации исходного полимера. Тот факт, что параметры процесса кристаллизации из расплава для деформированного полимера совпадали с аналогичными параметрами исходного ПП, свидетельствует о том, что экзопроцесс на термограмме нагревания деформированного полимера относится скорее к кристаллизации ПП, а не к химическому процессу.

Термограммы деформированных смесей по виду можно разделить на несколько групп. Так на термограммах некоторых смесей доминировали

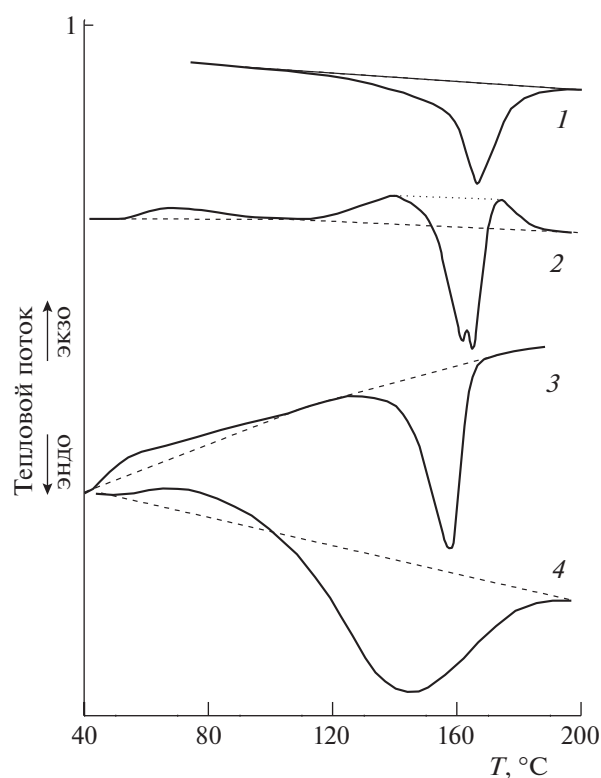


Рис. 1. Термограммы исходного (1) и деформированного ПП (2); термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % индиго (3) и конго красным (4).

одиночные эндотермические пики плавления ПП, максимумы которых находились в диапазоне 100–161 °С (рис. 1, 2). Во всех смесях этой группы энтальпии плавления полимера превышали энтальпию плавления исходного ПП. В некоторых смесях энтальпии варьировались в пределах 70–90 Дж г⁻¹ в других же достигали 2200–2500 Дж г⁻¹ (табл. 1).

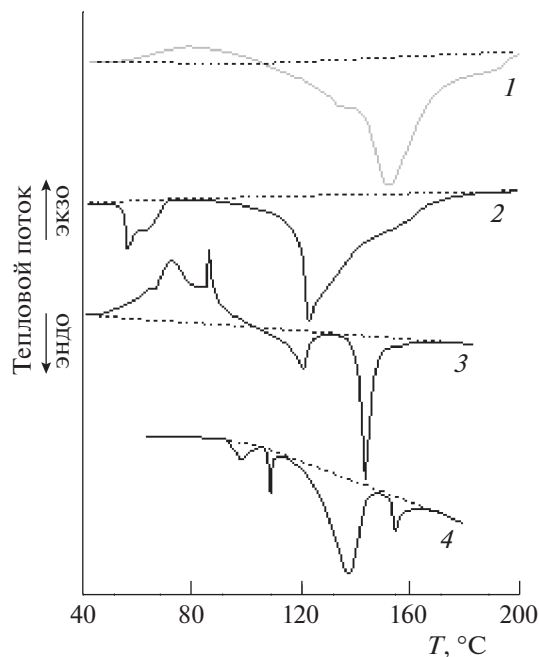


Рис. 2. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % сафранина (1), метилоранжа (2), спиропирана (3), адамантана (4).

На термограммах некоторых смесей (антрацен, фталоцианин) присутствовали только эндопики плавления полимера, температуры которых варьировались в пределах 156–159 °С. В других же смесях (сафранин, метилоранж) плавление описывалось двумя близко расположенными перекрывающимися пиками, максимумы которых были расположены при 137 и 154 °С (сафранин) и 123 и 159 °С (метилоранж). На термограмме смеси с адамантаном присутствовали два малоинтенсивных эндопика с максимумами при 100 и 108 °С

Таблица 1. Параметры тепловых процессов в низкотемпературном диапазоне (эндо/экзо), плавления и кристаллизации полипропилена в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	Экзо/Эндо		Плавление		Кристаллизация	
	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
ПП, исходный			161	65	105	77
Антрацен			156	68	119	93
Фталоцианин			159	89	119	115
Индиго	экзо 58	14	161	67	120	102
Адамантан	эндо 99	5				
	эндо 108	4	137, 154	142, 12	112	155
Конго красный	экзо 76	74	141	649	110	110
Спиропиран	экзо 72, 85	133	120, 142	641	102	127
Сафранин	экзо 75	70	154	2210	122	84
Метилоранж	эндо 56, 62	220	123	2493	113	95

Таблица 2. Параметры тепловых процессов в низкотемпературном диапазоне (эндо/экзо), плавления и кристаллизации полипропилена в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	Экзо/Эндо		Плавление		Кристаллизация	
	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
Бромкрезол. пурп.	экзо 60, 114	12, 70	130, 150	270	112	100
	эндо 96	150				
Фенолфталеин	экзо 117, 133	125	143, 160	75	116	125
	эндо 78, 95	240				
Флуоресцеин	эндо 96	155	158	30	114	96
Феноловый красн.	экзо 76	70	115, 137, 157	296	121	76
Тимоловый синий	экзо 62	35	127, 131, 155	155	104	89
Аспарагиновая к-та	экзо 38, 64, 37	120	125, 154	95	122	50
Циануровая к-та	экзо 81	65	101, 150	70	108	95
Тимолфталеин	экзо 68, 106	38, 470	156	60	116	100
Родамин	экзо 67, 110	45, 430	155	520	121	80

и эндопик с максимумом 154°C , а доминировал эндопик с максимумом при 137°C .

Энтальпии плавления полимера в этих смесях были больше энтальпии плавления исходного ПП. Если в смесях с антраценом и индиго энтальпия плавления лишь на несколько Дж г^{-1} превышала энтальпию плавления исходного полимера, то в смеси со спиропираном энтальпия составила 641 Дж г^{-1} , а в смесях с сафранином и метилоранжем энтальпия плавления полимера достигала 2210 и 2493 Дж г^{-1} соответственно. Следует отметить, что энтальпия плавления 100% кристаллического ПП по разным оценкам может варьироваться в пределах $150\text{--}210 \text{ Дж г}^{-1}$. Столь высокие значения энтальпий эндопроцессов в деформированных смесях не могут быть связаны с увеличением кристалличности полимера. Энтальпия плавления полимера отражает энергию необходимую для разрушения межмолекулярных связей в полимерном кристалле, которая определяется энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. Можно предположить, что увеличение энтальпии теплового процесса связано с тем, что существенный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия вносит электростатическое взаимодействие при формировании в деформированных смесях двойных электрических слоев.

На термограммах смесей с индиго, конгокрасным, спиропираном и сафранином присутствовали экзопики при температурах $58, 76, 73$ и 75 соответственно энтальпии которых варьировались от 70 до 133 Дж г^{-1} (табл. 1).

Результаты, полученные для смесей с компонентами, перечисленными в табл. 1, свидетельствуют о том, что в деформированных смесях в температурном диапазоне ниже $T_{\text{пл}}$ полимера могут протекать как эндотермические, так и экзо-

термические процессы. Ширина температурного диапазона, в котором протекают эндопроцессы, составляет $15\text{--}25$ град, а ширина температурного диапазона экзотермических процессов составляет $50\text{--}60$ град. Низкотемпературные эндотермические процессы обычно связывают с плавлением мелких кристаллов, а низкотемпературные экзопроцессы могут быть связаны с процессами кристаллизации или перекристаллизации.

Отдельную группу составляют смеси, в которых в качестве низкомолекулярного компонента использовали органические соединения, перечисленные в табл. 2. На термограммах деформированных смесей с бромкрезоловым пурпурным и фенолфталеином в диапазоне $30\text{--}140^\circ\text{C}$ присутствует суперпозиция эндо- и экзотермических пиков (рис. 3). Эндопики (плавление мелких кристаллитов) проявлялись при более низких температурах, экзопики (холодная кристаллизация) следовали за ними и переходили в эндопики бимодального плавления полимера с максимумами при $130, 150^\circ\text{C}$ (бромкрезол пурпурный) и 143 и 160°C (фенолфталеин). Эти данные свидетельствуют о том, что в обеих смесях полимер сначала плавится (или аморфизуется), потом кристаллизуется и лишь после этого плавится в обычном температурном диапазоне. Параметры тепловых процессов ($T^\circ\text{C}$ и энтальпия $\Delta H, \text{Дж/г}$) на термограммах этих смесей приведены в табл. 2.

Энтальпии эндо- и экзопроцессов в обеих смесях различались. Энтальпии низкотемпературных эндо- и экзопроцессов в смеси с бромкрезоловым пурпурным были в 1.6 раза и в 1.8 раза, соответственно, меньше, чем в смеси с фенолфталеином. В то же время энтальпия плавления полимера в смеси с бромкрезоловым пурпурным была в 3.6 раза больше, чем в смеси с фенолфталеином.

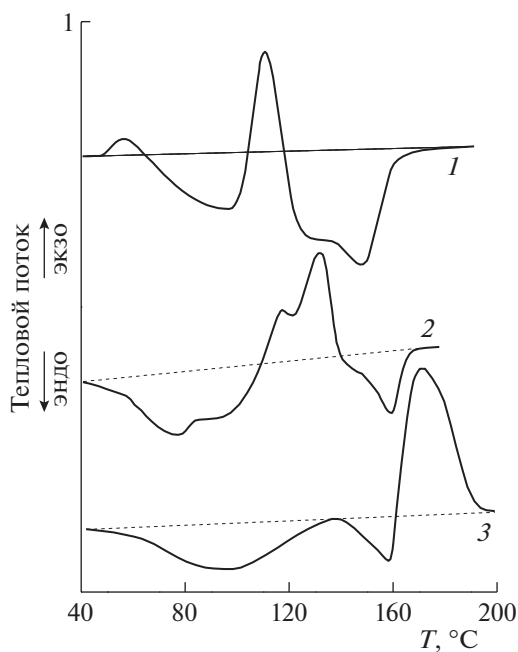


Рис. 3. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % бромкрезол пурпурным (1), фенолфталеином (2), флуоресцеином (3).

На термограмме нагревания смеси с флуоресцеином в диапазоне 40–160°C присутствовали только эндопики, а в диапазоне 160–200°C присутствовал экзопик с максимумом при 170°C с энтальпией 225 Дж/г. Возникновение этого экзопика может быть связано с упорядочиванием полимерных цепей, перешедших в расплав и обладающих высокой подвижностью, на поверхности низкомолекулярного компонента — эпитаксиальный механизм формирования кристаллической структуры. При такой перестройке полимерных цепей будет выделяться энергия, как и при кристаллизации.

На термограммах смесей с феноловым красным и тимоловым синим в диапазоне 40–110°C присутствовали экзопики с максимумом при 76 и 62°C соответственно, а на термограмме смеси с аспарагиновой кислотой — суперпозиция трех экзопиков с максимумами при 38, 64 и 73°C. В диапазоне 90–170°C на термограммах всех смесей присутствовали суперпозиции 2–3 эндопиков, описывающих плавление полимера (рис. 4).

На термограммах смесей с циануровой кислотой, тимолфталеином и родамином в низкотемпературном диапазоне присутствовали экзопики с максимумами при 67, 68 и 82°C, а при 147, 156 и 155°C — эндопики плавления полимера. При 101°C на термограмме с циануровой кислотой присутствовал узкий (ширина на полувысоте 3.5 град) эндопик, а на термограммах смесей с тимолфталеином и родамином — узкие экзопики с

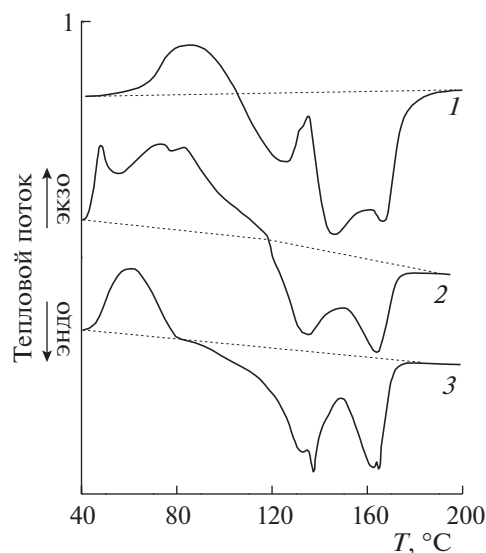


Рис. 4. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % фенолового красного (1), аспарагиновой кислоты (2), тимолового синего (3).

максимумами при 106 и 110°C соответственно (рис. 5). Параметры тепловых процессов в этих смесях приведены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что энтальпии низкотемпературных экзопроцессов в смесях различались мало так же как и энтальпии плавления. Энтальпии экзопроцессов при 106–109°C в смесях с тимолфталеином и родамином практически совпадали.

Таким образом, на термограммах некоторых смесей (антрацен, фталоцианин) присутствуют только эндопики плавления ПП. А на термограммах большинства смесей при температурах ниже $T_{пл}$ полимера могут присутствовать, как эндо-, так и экзопики. Низкотемпературные эндопики свидетельствуют о плавлении мелких полимерных кристаллитов. Экзопики свидетельствуют о протекании процессов кристаллизации-перекристаллизации в полимерной фазе. Экзопик при 170°C на термограмме флуоресцеина может быть связан с упорядочиванием полимерных цепей на поверхности низкомолекулярной фазы, чему способствует высокая молекулярная подвижность полимерных цепей в расплаве.

Представляет интерес вопрос о химической стабильности компонентов смесей при деформировании под давлением. Для ответа на этот вопрос низкомолекулярный органический компонент в деформированных смесях отмывали соответствующим растворителем и установили, что во всех случаях низкомолекулярный компонент отмывался практически полностью, а термограмма отмывотого ПП совпадала с термограммой исходного полимера.

Мультимодальное плавление – несколько эндопиков на термограммах нагревания – описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [12, 13]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [14], а также в статистических [15, 16].

Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и кристалличности описывалось несколькими эндопиками [11]. Бимодальное плавление проявилось в образцах поли-3-гидроксипропиридата высаженного из хлороформа [17]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой. Эндопик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

Формирование надмолекулярной структуры полимеров при охлаждении из расплава зависит от скорости охлаждения. Однако, перестройки в надмолекулярной структуре протекают и при хранении полимера при комнатных условиях. Так на термограмме свежеприготовленного ПП присутствовали два эндотермических пика, а через 50 суток хранения при комнатных условиях на термограмме можно было наблюдать пять эндопиков [13].

На термограмме синдиотактического полистирола, закристаллизованного при 260°C присутствовал одиночный эндопик плавления полимера с максимумом при 272°C и энтальпией 30.5 Дж г⁻¹. На термограмме образца, закристаллизованного при 230°C можно было наблюдать четыре эндопика в интервале температур 257–273°C, суммарная энтальпия которых составила 25.2 Дж г⁻¹ [18].

На термограмме смеси поливинилового спирта с 4 и 10 мас. % монтмориллонита присутствовали два эндотермических пика – при 222°C плавление исходного ПВС и второй пик при 215°C [19].

Холодная кристаллизация также не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°C полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, кристаллизуется при 136°C, а при 246°C – плавится. В работе [20] было установлено, что в ожоженном поли(L-лактиде) на термограмме ДСК присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°C. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состо-

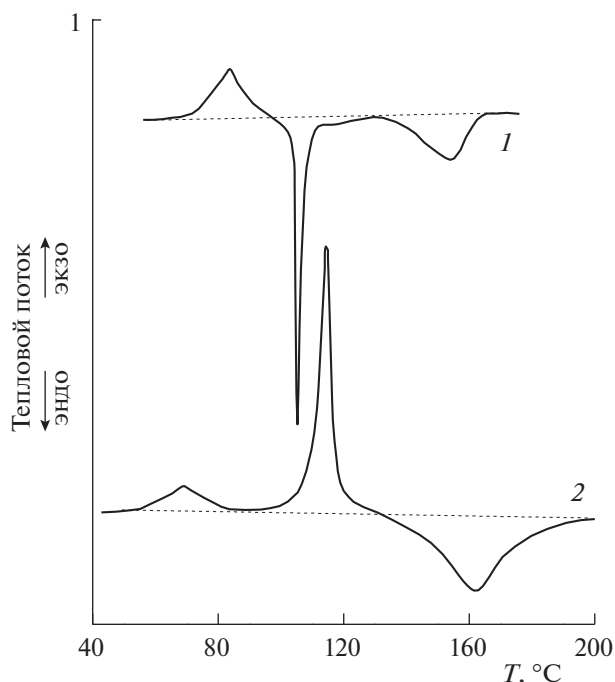


Рис. 5. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % циануровой кислоты (1), тимолфталена, родамина (2).

яние, экзопик кристаллизации при 130°C и эндопик плавления при 175°C. Полилактид при $T = 60^\circ\text{C}$ происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, в диапазоне 85–140°C протекает холодная кристаллизация, а при $T = 150\text{--}155^\circ\text{C}$ полимер плавится [21].

Как видно из данных табл. 3 на термограммах деформированных смесей в диапазоне 40–180°C можно выделить шесть преимущественных температурных диапазонов, в которых протекают тепловые процессы, как экзо- так и эндотермические: 38, 58–64, 75–81, 96–108, 115–125, 130–140, 155–160. В работе использовали различающиеся по своей химической природе компоненты, а температуры тепловых процессов совпадают. Это обстоятельство может означать, что тепловые процессы протекают именно в полимерной фазе. Для протекания тепловых процессов в твердом теле – кристаллизация, плавление – необходима атомно-молекулярная подвижность.

В работе [22] при исследовании термостимулированных токов в деформированном ПП в температурном диапазоне 30–140°C установили, что на температурных зависимостях тока при 40, 60, 80 и 105°C присутствуют максимумы тока. В исходном полимере пик тока регистрировали при 60°C – при этой температуре возрастает сегментальная подвижность полимерных цепей. При сравнении температур тепловых эффектов в деформированных смесях и температур максимумов

Таблица 3. Температуры тепловых процессов в деформированных смесях с низкомолекулярными компонентами

Компонент	T, °C					
ПП исходный						161
Конго красный			75		141	
Индиго		58				161
Антрахинон						158
Адамантан				100, 108	137	154
Метилоранж		56, 62			123	159
Сафранин			75		137	154
Спиропиран			72, 85		120	142
Бромкрезол. пурп.	38			96	114	130
Фенолфталеин			78	95	117	132, 143
Флуоресцеин				96		158
Фенолов. красный			75		115	131
Тимоловый синий		62			127	131
Аспарагиновая к-та	38	64	73		125	153
Циануровая к-та			81	101		147
Тимолфталеин		68		108		156

мов термостимулированных токов в деформированном ПП видно, что температуры 40, 60, 80 и 103°C совпадают. Таким образом, протекание тепловых процессов в деформированных смесях связано с возрастанием молекулярной подвижности в полимере в определенных температурных диапазонах при нагревании смесей.

Термостимулированный ток определяется электронами, захваченными структурными дефектами. При нагревании полимера дефекты с захваченными электронами выходят из материала образца — это и проявляется в виде пиков на температурных зависимостях тока. Наличие максимумов на температурной зависимости тока свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности при температурах, при которых проявляются максимумы термостимулированного тока. Таким образом, в деформированном ПП на температурной зависимости тока наряду с пиком при 60°C, который присутствует и в исходном полимере, присутствуют пики и при других температурах. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при этих температурах возрастает молекулярная подвижность в полимере.

В табл. 4 низкомолекулярные компоненты расположены в порядке увеличения энтальпии плавления ПП в деформированных смесях. В ряду низкомолекулярных компонентов присутствуют соединения, являющиеся кислотно-основными индикаторами с различными значениями pH. Видно, что минимальное значение энтальпии плавления полимера составило 60 Дж г⁻¹ в смеси с тимолфталеином, проявляющим сильные основные свойства, а максимальное — 2490 Дж г⁻¹ в

смеси с метилоранжем, являющимся сильным кислотным индикатором. По мере ослабления основных свойств низкомолекулярного компонента происходит двукратное увеличение энтальпии плавления ПП (тимолфталеин — тимоловый синий). При переходе от индикатора слабощелочной среды (тимоловый синий) к индикатору нейтральной среды (феноловый красный) энтальпия скачкообразно возрастает в два раза. При усилении кислотных свойств от фенолового красного к конго красному энтальпия плавления полимера в смеси возрастает в два раза и достигает 650 Дж г⁻¹. При дальнейшем усилении кислотных свойств возрастает и энтальпия плавления полимера, достигая в смеси с метилоранжем 2490 Дж г⁻¹. Таким образом, энтальпия плавления ПП в смесях с низкомолекулярными соединениями после пластического деформирования под высоким давлением возрастает по мере усиления способности низкомолекулярного компонента акцептировать (захватывать) протоны в водных растворах кислот и оснований. Эти результаты свидетельствуют о сильной поляризации структурных фрагментов макромолекул вплоть до образования свободных протонов.

Известно, что растворы спиропирана при УФ-облучении приобретают синюю окраску, а кислотная (протонированная) форма молекул спиропирана имеет красную окраску. В работе [23] сообщалось, что смесь спиропиран-полиэтилен после деформирования под высоким давлением имела красную окраску. Появление такой окраски означает, что при деформировании под высо-

Таблица 4. Энтальпии плавления полипропилена в деформированных смесях с различными низкомолекулярными компонентами и значения рН для кислотно-основных индикаторов

Компонент	рН	ΔH , Дж/г
Тимолфталеин		60
ПП исходный		65
Индиго		67
Антрацен		68
Фенолфталеин	8.2–10	74
Антрахинон		80
Фталоцианин		89
Аспарагиновая к-та		94
Адамантан		142
Тимоловый синий	8.0–9.6	155
Феноловый красн.	6.8–8.4	296
Бромкрезол. пурпур.	5.2–6.9	272
Родамин		522
Спиропиран		640
Конго красный	3.0–5.2	650
Сафранин		2210
Метилоранж	3.1–4.4	2490

ким давлением полиэтилен способен протонировать молекулы спиропирана.

Представляло интерес исследовать процесс кристаллизации ПП в деформированных смесях. С этой целью смеси нагревали до 190°C, а затем охлаждали со скоростью 20 град/мин. На термограммах охлаждения всех смесей присутствовали одиночные экзотермические пики. В табл. 1, 2 приведены параметры кристаллизации в разных смесях. Температуры максимумов экзопиков во всех смесях были выше, чем в исходном ПП и варьировались в диапазоне 110–122°C, и только в смеси со спиропираном температура оказалась ниже, чем в исходном полимере – 102°C. Во всех смесях энтальпии кристаллизации были выше, чем в исходном полимере. Максимальное превышение энтальпии было зарегистрировано в смеси с фенолфталеином и составило 75%.

При пластическом деформировании в бикомпонентных смесях формируются разветвленные, плотно прилегающие друг к другу разнородные поверхности. При этом увеличивается число поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. На разнородных соприкасающихся поверхностях формируются двойные электрические слои – возникают заряды противоположного знака. При этом между атомами и молекулами разнородных материалов реализуется электростатическое взаимодействие. Таким образом, не только атомы и молекулы в поверхностных слоях,

но и прилегающие к поверхности оказываются в зоне действия градиентов сильных электрических полей. Это обстоятельство приводит к поляризации электронной структуры большого числа атомов и молекул. В исходном полимере энергия не-обходимая для разрушения межмолекулярных связей при плавлении полимера определяется энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. В деформированных смесях в энергию межмолекулярного взаимодействия дополнительный вклад дает формирующееся в процессе деформирования межфазное электростатическое взаимодействие.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-003 “Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макрономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства”; АААА-А17-117032750201-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А. // Высокомолекуляр. соединения А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
2. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А. и др. // Там же. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
3. Компаниец Л.В., Красоткина И.А., Ерина Н.А. и др. // Там же. 1996. Т. 38. № 5. С. 792.
4. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В. и др. // Там же. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
5. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И. и др. // Там же. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311.
6. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Там же. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Там же. 2010. Т. 52. № 3. С. 403.
8. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 5. P. 853.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 172.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р. / Журн. физ. химии. 2021. Т. 93. № 7. С. 987.
11. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 436.
12. Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопан Н.С. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6.
13. Кучменова Л.Х. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. Дисс.... канд. техн. наук. ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. университет. Нальчик. 2014.
14. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashenninikov V.G. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. . . <https://doi.org/10.1002/app.40151>

15. *Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
16. *Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z.* // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. DOI . 2100. <https://doi.org/10.1002/polb/P>
17. *Бычук М.А.* Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксibuтирата и поли- ξ -капролактона. Дисс.... канд. техн. наук. ФБГУ Московский государственный университет дизайна и технологии. М. 2016.
18. *Sun Y.S., Woo E.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7836.
19. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты. Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. С. 276.
20. *Седуш Н.Г.* Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров. Дисс.... канд. физ.-мат. наук. ФГБУ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт". М. 2015.
21. *Гужова А.А.* Электретные композиционные материалы на основе полилактида. Дисс. ...канд. техн. наук. ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет. Казань. 2016.
22. *Жорин В.А., Луцейкин Г.А., Разумовская И.В.* // Высокомолек. соединения. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2163.
23. *Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Киселев М.Р. и др.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 6. С. 977.