

ХИМИЯ  
ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

УДК 541.64:547.296;539.3

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ НИЗКОЙ  
ПЛОТНОСТИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ  
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин<sup>а, \*</sup>, М. Р. Киселев<sup>б, \*\*</sup>

<sup>а</sup> Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup> Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: vzhorin@mail.ru

\*\*E-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 03.10.2020 г.

После доработки 27.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Смеси полиэтилена низкой плотности ( $T_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$ , энтальпия плавления  $80 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ) с различными низкомолекулярными органическими компонентами подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. В качестве низкомолекулярных компонентов использовали меламин, циануровую кислоту, адамантан, тетрацен, фуларовую кислоту, янтарную кислоту, аспарагиновую кислоту, индиго, антрацен, метилоранж, конго красный, сафранин. Исследование деформированных смесей проводили методом ДСК. На термограммах смесей при температурах ниже  $T_{\text{пл}}$  полимера присутствовали эндотермические и экзотермические пики. Эндопики связывали с плавлением мелких полимерных кристаллитов, а экзопики с процессами кристаллизации или перекристаллизации в полимерной фазе. В некоторых смесях тепловые эффекты регистрировали при температурах выше  $T_{\text{пл}}$  полимера –  $117\text{--}161^\circ\text{C}$ . Такие эффекты связывали с электростатическим взаимодействием на границах раздела полимер–низкомолекулярный компонент.

**Ключевые слова:** высокое давление, пластические деформации, полиэтилен низкой плотности, смеси полимер–мономер, тепловые эффекты

**DOI:** 10.31857/S0023119321020121

При пластическом деформировании под высоким давлением, проводимом на аппаратах высокого давления типа наковален, в твердых телах с различным типом химических связей деформации могут достигать тысяч раз без нарушения макросплошности. При такой обработке в образцах формируется большое количество структурных дефектов [1]. В бикомпонентных смесях пластическому деформированию подвергаются оба компонента. В этом случае количество структурных дефектов в каждом из компонентов существенно больше, чем при деформировании индивидуальных веществ [1].

В работе [1] было установлено, что при пластическом деформировании под давлением 0.5–2.0 ГПа в полиолефинах происходит снижение молекулярной массы. Деструкция полимеров в таких условиях слабо зависит от давления обра-

ботки, но сильно от степени деформации – угла поворота наковален.

В работе [2] методом ДСК было установлено, что на термограмме ПЭ деформированного под давлением 1 ГПа при  $T = 660^\circ\text{C}$  присутствует экзотермический пик с энтальпией  $4.9 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ , который связывали с кристаллизацией и рекристаллизацией кристаллов очень маленьких размеров.

В работе [3] 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 работе [4] на термограмме деформированного ПП наряду с эндопиком плавления регистрировали экзопик с максимумом при  $110^\circ\text{C}$ , кото-

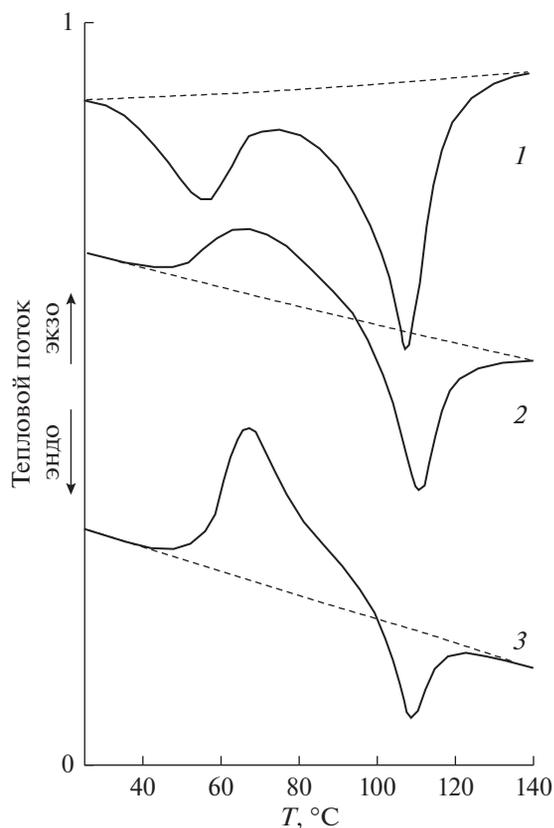


Рис. 1. Термограммы нагревания смесей ПЭНП с тетрагидрофталатом (1), фумаровой кислотой (2), индиго (3).

рый можно было наблюдать только при первом нагревании. Этот пик связывали с процессом холодной кристаллизации ПП.

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.

При деформировании бicomпонентных смесей между разнородными компонентами возникает разветвленная межфазная граница, на которой формируются двойные электрические слои – противоположные поверхности соприкасающихся гетерофаз несут разнородные заряды. При уменьшении размеров гетерогенных областей возрастает количество атомов и молекул, лежащих на поверхности, по сравнению с внутренними. Таким образом, не только атомы и молекулы находящиеся на поверхностях раздела, но и ближайšie к поверхности атомарные

и молекулярные слои оказываются в поле действия градиентов электрических полей. Этот эффект неизбежно приведет к поляризации электронной структуры индивидуальных атомов и молекул, а также фрагментов полимерных макроцепей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран порошкообразный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) с размером частиц 10–30 мкм, а также низкомолекулярные органические соединения: меламин, циануровая кислота, адамантан, тетрацен, фумаровая кислота, янтарная кислота, аспарагиновая кислота, индиго, антрацен, метилоранж, конго красный, сафранин. Температура плавления ПЭНП составляла 108 °С, а энтальпия плавления 80 Дж · г<sup>-1</sup>; кристаллизация ПЭНП из расплава проходит при 84 °С с энтальпией 84 Дж · г<sup>-1</sup>. Смеси, содержавшие 10 мас. % ПЭНП готовили в ступке, а затем подвергли 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 15–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева и охлаждения составляла 20 град./мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термограммы нагревания деформированных смесей существенно различались по виду. Так, на термограмме смеси с меламином присутствует одиночный эндотермический пик плавления ПЭНП, температура максимума которого находилась при 10 °С, а энтальпия плавления составила 120 Дж · г<sup>-1</sup>. В исходном полимере ширина пика плавления на полувысоте составляла 15 град., а в деформированной смеси возросла до 21 град. Уширение пика плавления в низкотемпературную сторону может быть связано с формированием в образце мелких кристаллитов. На термограмме охлаждения смеси с меламином нагретой до 140 °С присутствовал одиночный экзотермический пик кристаллизации с максимумом при 88 °С и энтальпией 56 Дж · г<sup>-1</sup>.

На термограммах некоторых смесей наряду с эндотермическими пиками плавления полимера в низкотемпературном диапазоне присутствуют экзотермические пики (рис. 1, 2). Параметры тепловых процессов в таких смесях приведены в табл. 1.  $T_{пл}$  полимера во всех деформированных смесях совпадали с  $T_{пл}$  исходного ПЭНП, а энтальпии плавления варьировались от 36 до 500 Дж · г<sup>-1</sup>.

Наименьшие значения энтальпий плавления полимера были получены в смесях с двухосновными органическими кислотами: янтарная кис-

лота, фумаровая кислота, аспарагиновая кислота, которым соответствуют константы диссоциации –  $6.5 \times 10^{-5}$ ,  $9.3 \times 10^{-4}$ ,  $1.26 \times 10^{-2}$ . В этом случае энтальпия плавления ПЭНП в смесях с кислотами возрастает по мере увеличения силы кислоты. В то же время константа диссоциации циануровой кислоты составляет  $6.3 \times 10^{-7}$ , но при этом энтальпия плавления полимера больше, чем в смеси с аспарагиновой кислотой.

Особое место в ряду смесей ПЭНП с низкомолекулярными компонентами, на термограммах которых в низкотемпературной области присутствуют экзотермические пики, занимает смесь с метилоранжем (рис. 2). В этой смеси плавление полимера описывается суперпозицией трех близко лежащих эндопиков с максимумами при 108, 124 и 140°C, суммарная энтальпия которых достигала  $500 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ , т.е. в 6.2 раза больше, чем в исходном полимере.

Минимальное значение энтальпии низкотемпературных экзопиков было зарегистрировано в смеси с антраценом ( $4.5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ), а максимальное в смеси с индиго ( $118 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ). В ряду двухосновных кислот энтальпия низкотемпературных экзопиков возрастала по мере увеличения силы кислоты (как и в случае энтальпии плавления ПЭНП), а максимальное значение энтальпии экзопика было зарегистрировано в самой слабой – циануровой кислоте.

Экзотермические процессы в низкотемпературной области свидетельствуют о протекании в деформированных смесях холодной кристаллизации – процессе, который в полимерах не является уникальным явлением, присущим только материалам, прошедшим специальную обработку. Так, на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°C полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 246°C, а при 136°C кристаллизуется. В работе [5] было установлено, что в отожженном поли(L-лактиде) на термограмме ДСК присут-

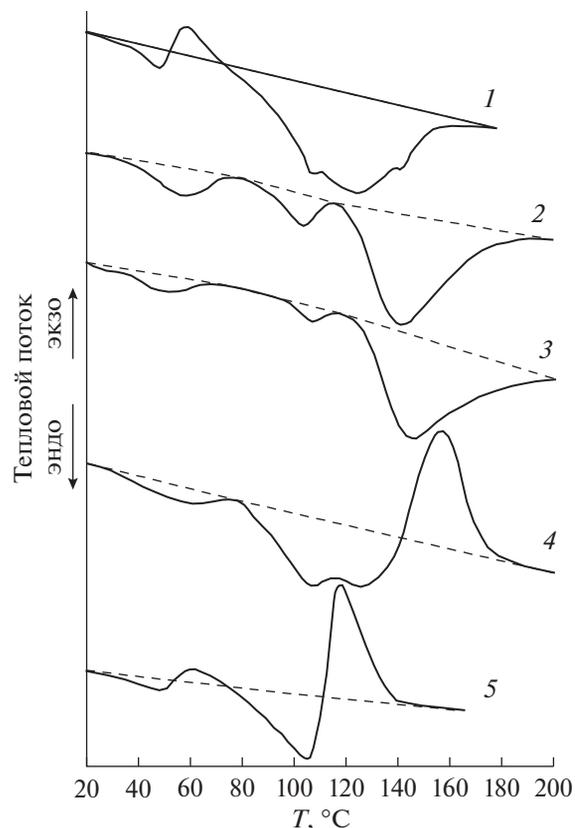


Рис. 2. Термограммы нагревания смесей ПЭНП с метилоранжем (1), сафранином (2), конго красным (3), флуоресцеином (4) и дитизонатом (5).

ствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°C. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, экзопик кристаллизации при 130°C и эндопик плавления при 175°C. На термограмме ДСК полилактида при  $T = 60^\circ\text{C}$  происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, при  $T = 150\text{--}155$  полимер пла-

Таблица 1. Параметры тепловых процессов ( $T^\circ\text{C} - \Delta H$ , Дж/г) в смесях 10 мас. % ПЭНП с различными низкомолекулярными компонентами после пластического деформирования под давлением 1ГПа

Компонент	Экзозэффект		Плавление		Кристаллизация	
	$T^\circ\text{C}$	$\Delta H$ , Дж/г	$T^\circ\text{C}$	$\Delta H$ , Дж/г	$T^\circ\text{C}$	$\Delta H$ , Дж/г
Янтарная к-та	70	28	109	48	88	60
Фумаровая к-та	63	35	108	59	88	30
Аспарагиновая к-та	57	41	108	100	89	80
Циануровая к-та	63	58	105	167	88	90
Индиго	67	100	108	36	87-96	48
Антрацен	59	4.5	106	84	89-112	82
Метилоранж	60	85	108-124-142	500	89-112	98

**Таблица 2.** Параметры тепловых процессов ( $T^{\circ}\text{C} - \Delta H$ , Дж/г) в смесях 10 мас. % ПЭНП с различными низкомолекулярными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	Эндоэффект		Плавление		Экзо/эндо		Кристаллизация	
	$T^{\circ}\text{C}$	$\Delta H$ , Дж/г						
Адамантан	43	10	102	119			85	110
Тетрацен	51	30	107	79			86	50
Дитизонат	50	50	105	134	экзо 117	170	88	67
Флуоресцеин	57	19	108–130	169	экзо 161	141	51–87	59
Сафранин	62	46	106	44	эндо 143	430	87	65
Конго красный	52	18	108	17	эндо 148	540	87	44

вится, а в диапазоне 85–140 протекает холодная кристаллизация [6].

На термограммах нагревания смесей с адамантаном и тетраценом присутствовали эндопики плавления с максимумами при 101 и 107 $^{\circ}\text{C}$  и с энтальпиями 119 и 79 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$  соответственно. На термограммах наряду с эндопиками плавления присутствовали также эндопики в низкотемпературной области (рис. 1). На термограмме смеси с адамантаном максимум такого эндопика находился при 43 $^{\circ}\text{C}$ , а его энтальпия составила 10 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$ ; в смеси с тетраценом максимум пика находился при 51 $^{\circ}\text{C}$ , а его энтальпия составила 30 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$  (табл. 2).

Низкотемпературные эндопики наряду с эндопиками плавления ПЭНП присутствовали и на термограммах смесей с дитизонатом, флуоресцеином, сафранином и конго красным (табл. 2). Температуры плавления полимера в этих смесях лежали в диапазоне 105–108 $^{\circ}\text{C}$ , а энтальпии варьировались от 17 до 169 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$ . Максимумы низкотемпературных эндопиков лежали в диапазоне 50–62 $^{\circ}\text{C}$ , а энтальпии варьировались от 18 до 50 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$ . Низкотемпературные эндотермические пики на термограммах деформированных смесей, скорее всего, соответствуют плавлению мелких кристаллитов.

Мультимодальное плавление – несколько эндопиков при температурах ниже  $T_{\text{пл}}$  полимера 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 [7, 8]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [9], а также в статистических [10, 11]. 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 по-

ли-3-гидроксипутирата, высаженного из хлороформа [12]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой. Эндопик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

Существенным отличием смесей с метилоранжем, дитизонатом, флуоресцеином, сафранином и конго красным от ранее описанных является присутствие на термограммах высокотемпературных (выше  $T_{\text{пл}}$  полимера) эндо- и экзопиков. Ранее отмечалось, что на термограммах смеси ПЭНП с метилоранжем при температурах 124 и 142 $^{\circ}\text{C}$  присутствуют эндотермические пики. На термограммах смесей с сафранином и конго красным эндотермические пики с энтальпиями 430 и 540 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$  присутствуют при 143 и 148 $^{\circ}\text{C}$ . Такие пики по знаку теплового эффекта можно отнести к плавлению кристаллитов ПЭНП с измененной структурой. Энтальпия плавления отражает энергию межмолекулярного взаимодействия. Если в исходном ПЭНП энергия межмолекулярных связей определяется ван-дерваальсовым взаимодействием, то установленное увеличение энтальпии может быть связано с электростатическим взаимодействием на межфазных границах. Известно, что при увеличении давления на 0.1 ГПа  $T_{\text{пл}}$  увеличивается на 150–170 $^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, для получения  $T_{\text{пл}} = 148^{\circ}\text{C}$  в материале деформированного образца должны быть реализованы внутренние напряжения эквивалентные внешнему сжимающему давлению 0.23 ГПа.

На термограммах смесей с дитизонатом и флуоресцеином при 117 и 161 $^{\circ}\text{C}$  присутствовали экзопики с энтальпиями 170 и 141 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$ , которые по знаку теплового эффекта соответствуют кристаллизации. В этих смесях энтальпии плавления составили 134 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$  в смеси с дитизонатом и 169 Дж  $\cdot$  г $^{-1}$  в смеси с флуоресцеином. Энтальпия плавления отражает энергию необходимую для разрушения межмолекулярных связей в кристалле. Увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия мо-

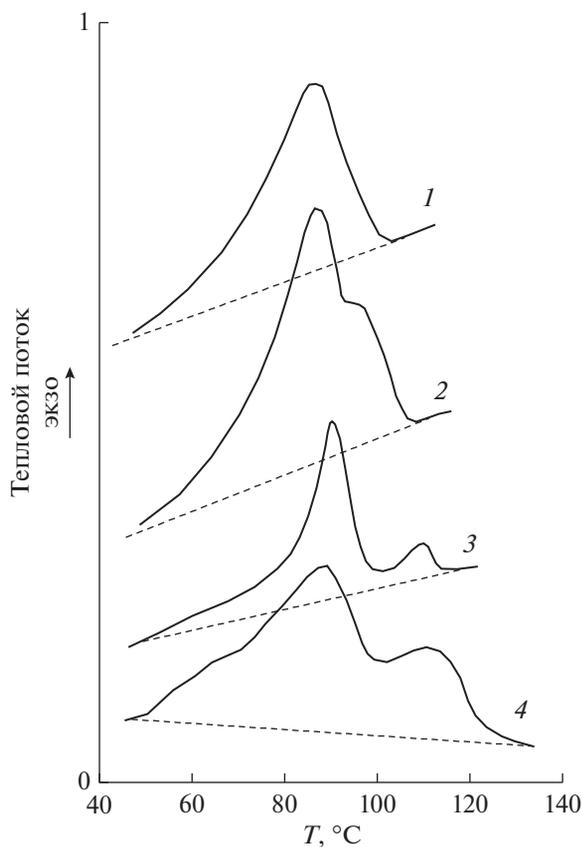


Рис. 3. Термограммы кристаллизации смесей ПЭНП с тетраеном (1), индиго (2), антраценом (3) и метилоранжем (4).

жет осуществиться за счет межфазного электростатического взаимодействия при формировании двойных электрических слоев. На поверхности низкомолекулярного компонента находятся заряженные центры кристаллизации, которые способствуют эпитаксиальному росту полимерных кристаллов. В расплаве полимера возрастает подвижность фрагментов макроцепей и центры кристаллизации способствуют упорядочиванию полимерных цепей — этот процесс аналогичен кристаллизации полимера и протекает с выделением энергии.

На термограммах охлаждения деформированных смесей с низкомолекулярными компонентами, перечисленными в табл. 1, нагретых до 140°C, присутствовали одиночные экзопики кристаллизации с максимумами при 88–89°C (рис. 3). Энтальпия кристаллизации ПЭНП в смеси с фумаровой кислотой составила 30 Дж · г<sup>-1</sup> — это на 64% меньше, чем в исходном ПЭНП. В смеси с метилоранжем энтальпия кристаллизации составила 98 Дж · г<sup>-1</sup> — это на 16% больше, чем в исходном полимере. В ряду органических кислот в самой слабой циануровой кислоте энтальпия плавления

полимера достигала 90 Дж · г<sup>-1</sup> — это больше, чем в сильной аспрагиновой кислоте.

На термограмме охлаждения смеси с конго красным нагретой до 200°C присутствовал одиночный экзопик с максимумом при 88°C и энтальпией 32 Дж · г<sup>-1</sup>. Для смеси с сафранином максимум кристаллизации находился при 45°C, а его энтальпия составила 65 Дж · г<sup>-1</sup>.

Кристаллизация полимера в смеси с индиго описывалась двумя экзопиками с максимумами при 87 и 96°C (рис. 3). При повторном нагреве закристаллизованной смеси на термограмме нагревания присутствовали два эндотермических пика плавления с максимумами при 108 и 115°C. Таким образом, в деформированной смеси с индиго при кристаллизации из расплава в полимере формируется структура, которая плавится при температуре на 17°C выше  $T_{пл}$  исходного ПЭНП.

Двухстадийную кристаллизацию из расплава регистрировали также в смесях с антраценом и метилоранжем (рис. 3, табл. 1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гетерогенных смесях при пластическом деформировании формируется разветвленная межфазная граница. В результате такой обработки увеличивается количество поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. На границах раздела фаз возникают двойные электрические слои — разнородные поверхности в местах соприкосновения приобретают заряды противоположного знака, что приводит к электростатическому взаимодействию между поверхностными атомами и молекулами компонентов смесей. Поверхностные атомы и молекулы, а также находящиеся в ближайших к поверхности атомно-молекулярных слоях, оказываются в зоне действия градиентов электрических полей. В таких условиях будет происходить поляризация электронной структуры атомов и молекул компонентов смесей. При плотном межфазном контакте, который обеспечивается воздействием высокого давления, на формирование кристаллической структуры полимера будут оказывать влияние центры кристаллизации на заряженной поверхности низкомолекулярного компонента. При эпитаксиальном росте кристаллов на поверхности формируются мелкие, дефектные кристаллы, а в удаленных от эпитаксиальной поверхности областях будут формироваться обычные кристаллы. Низкотемпературные эндопики на термограммах деформированных смесей связаны, скорее всего, с плавлением мелких полимерных кристаллитов, образовавшихся при эпитаксиальной кристаллизации полимера. Низкотемпературные экзопики на термограммах деформированных смесей отражают либо процесс кристаллизации полимерных цепей, не закристаллизовавшихся в про-

цессе деформирования, либо процесс рекристаллизации в мелкодисперсной кристаллической фазе полимера. При нагревании некоторых деформированных смесей часть полимера плавилась при обычной температуре (106–108°C), а часть при 143–148°C. Плавление при высоких температурах может быть связано с межфазным взаимодействием на границах раздела. В этом случае межкомпонентное электростатическое взаимодействие усиливает поляризацию полимерных фрагментов, что приводит к увеличению энергии межмолекулярных связей в полимере, разрушение которых происходит выше  $T_{пл}$  обычного полимера. Экзопики на термограммах смесей при 117 и 161°C могут быть связаны с процессом упорядочивания полимерных цепей, подвижность которых возрастает в расплаве. Центрами такой “кристаллизации” могут быть поляризованные молекулы низкомолекулярного компонента на поверхности гетерофазы. Энтальпия кристаллизации ПЭНП из расплава в большинстве смесей меньше, чем в исходном полимере. Это присуще, как смесям, для которых тепловые процессы закачивались плавлением полимера при 108°C, так и смесям, у которых эндо- и экзо-процессы проявлялись выше  $T_{пл}$  полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
2. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
3. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311.
4. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403.
5. Седуш Н.Г. / Дис. канд. физ.-мат. наук. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров ФГБУ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”. М. 2015.
6. Гужова А.А. Дисс. канд. технических наук. Электретные композиционные материалы на основе полилактида. ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет. Казань. 2016.
7. Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6.
8. Кучменова Л.Х. Дисс. канд. технических наук. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. Университет. Нальчик. 2014.
9. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashennnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. <https://doi.org/10.1002/app.40151>
10. Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н. // Высокомолек. Соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
11. Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. P. 2100. <https://doi.org/10.1002/polb>
12. Бычук М.А. Дис. канд. технических наук. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксипропиридата и поли- $\xi$ -капролактона. ФГБУ Московский государственный университет дизайна и технологии. М. 2016.