

Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер – N-метилморфолин-N-оксид

The phase equilibrium and morphological features of system polymer – N-methylmorpholyn-N-oxide

Шамбилова Г.К.

Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова (e-mail: shambilova_gulba@mail.ru)

Термотропты СК алкиленароматты сополиэфирлердің және изотропты поли-*мета*-фениленизофталамидтің жоғары полярлы донор типті N-метилморфолин-N-оксид еріткіште еру процесі зерттелді. ДСК және поляризациялық микроскопия әдістерімен кристалосольваттардың түзілу реттері болжамдалған және кристалосольваты бар жүйедегі фазалық тепе-теңдік қарастырылған.

The solution processes of thermotropic liquidcrystalline copolyethers and isotropic poly-*metha*-phenilenizophtalamid in the donor type, high-polar solvent as N-methylmorpholyn-N-oxide is investigated. The formation's stages of crystallosolvats are analyzed by means of polarization microscopic method. The phase equilibrium is considered in the systems containing crystallosolvants.

Целлюлозные материалы, в первую очередь волокна, сформованные из растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО), обладают уникальным комплексом свойств, таким как биоразлагаемость, высокие механические свойства, относительно высокая смачиваемость водой, что позволяет получать из них изделия бытового и технического назначения с хорошими эксплуатационными свойствами [1–6]. Созданные на ее основе молекулярные смесевые композиты с синтетическими полимерами позволяют улучшить деформационные свойства, регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс и т.д.

В этой связи большой интерес представляет проведение детальных исследований эффективности ММО как растворителя по отношению к гидрофобным синтетическим полимерам различной природы, выявление общих закономерностей специфических взаимодействий ММО с полимерами и фазово-структурных особенностей образующихся растворов.

Экспериментальная часть

«Полимерными» объектами исследования были выбраны полярные линейные термотропные алкиленароматические полиэфиры с мезогенными триадами на основе фумаровой и оксibenзойной кислот с гекса- (ГП-6) и декаметиленовыми (ГП-10) развязками и сополиэфир (СПЭ) с различным содержанием элементарных звеньев исходных гомополимеров, а также СПЭ с мезогенными триадами из терефталевой и оксibenзойной кислот и оксипропиленовыми (ППГ-200-ТОБ) и декаметиленовыми (ПДТОБ) развязками. Наряду с ЖК-полимерами была также исследована растворимость в ММО ряда алифатических и ароматических полиамидов. Более подробно процессы растворения, свойства и структурные особенности полученных растворов исследованы на примере аморфного поли-*мета*-фениленизофталамида (ПМФИА).

Растворы полимеров в ММО готовили механическим смешением порошкообразных компонентов с последующим нагреванием в стеклянных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. Визуально контролировали полноту растворения с помощью поляризационного микроскопа по фиксации температуры перехода системы в полностью изотропное состояние.

Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер – ММО изучали на поляризационном микроскопе «Voetius» (VEB Kombinat Nadema, ГДР).

ДСК-исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler-822e» при скорости нагревания 10 град/мин.

Результаты и их обсуждение

На основе визуальных наблюдений, а также определенных с помощью метода поляризационной микроскопии температур перехода смесевых систем полимеров с моногидратной (МГ) ММО в полностью изотропное однофазное состояние, соответствующих температурам растворения ($T_{\text{раств.}}$), были

построены кривые растворимости исследуемых СПЭ и ПМФИА в ММО, представленные на рисунке 1.

Кривые 1, 2, 3 и 5 показывают, что растворимость исследуемых полиэфиров и сополиэфиров в МГ ММО уменьшается от ГП-6 до ППГ-200-ТОБ. При концентрации более 20 % получение растворов ПДТОБ в МГ ММО сопряжено с большими временами растворения и температурами выше 160 °С. Это приводит к деградации СПЭ, поэтому в качестве растворителя использовали высокоплавкий ММО ($T_{пл.} = 120$ °С), который позволяет перевести раствор до 60 % ПДТОБ, что иллюстрирует кривая 4.

Использование различных форм ММО в качестве растворяющих систем для исследуемых сополиэфиров позволило установить, что, так же как и в случае гидрофильных полимеров, растворяющая способность ММО по отношению к гидрофобным полимерам возрастает с уменьшением содержания воды и, соответственно, повышением температуры плавления ММО.

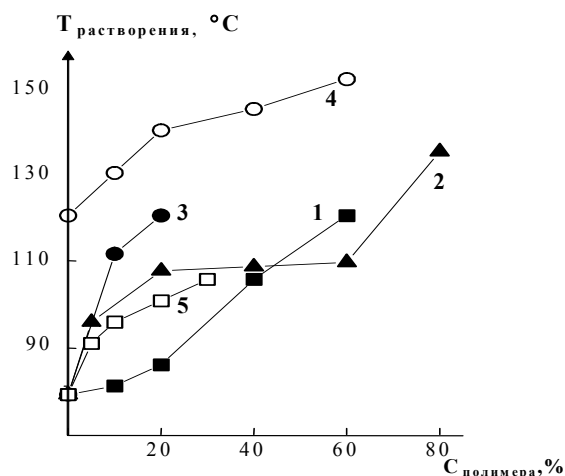


Рис. 1. Кривые растворимости ЖК СПЭ и ПМФИА в ММО: 1 — ГП-6 в МГ ММО; 2 — ГП-10 в МГ ММО; 3 — ПДТОБ в МГ ММО; 4 — ПДТОБ в ММО ($T_{пл.} = 120$ °С); 5 — ППГ-200-ТОБ в МГ ММО; 6 — ПМФИА в МГ ММО

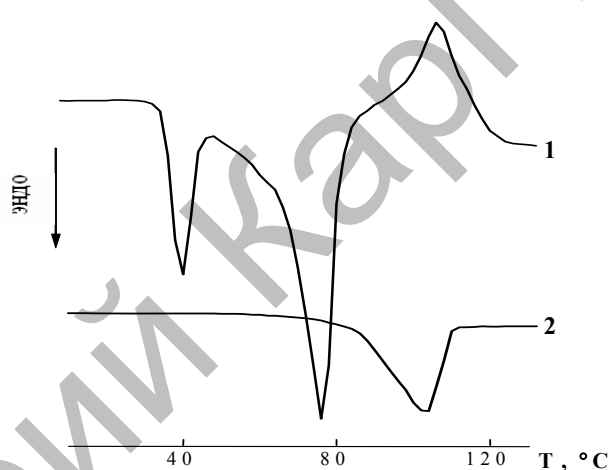


Рис. 2. ДСК-термограммы смеси, содержащей 40 % ГП-10 – 60 % МГ ММО при первом (1) и втором (2) нагревах

Исследование процесса растворения ГП и СПЭ в ММО методом ДСК позволило выявить общий для всех систем характер полученных термограмм. На рисунке 2 приведены термограммы системы, содержащей 40 % ГП-10 в МГ ММО. Видно, что при нагревании смеси ГП-10 с МГ ММО вначале плавится низкотемпературная гидратная форма ММО (эндоэффект с максимумом при 36 °С), затем проявляется основной пик плавления МГ ММО (при 76 °С) (кривая 1). Одновременно с плавлением ММО в системе протекают процессы, сопровождающиеся экзоэффектом. При повторном нагревании характер кривой меняется: на термограмме присутствует только эндоэффект, максимум температуры плавления которого выше температуры плавления $T_{пл.}$ МГ ММО, но ниже $T_{пл.}$ исходного кристаллического сополиэфира (кривая 2). Выявленные зависимости дают возможность предположить, что между молекулами СПЭ и растворителя протекают взаимодействия с образованием в системе нового аддитивного соединения.

Исследование кинетики процесса растворения ГП-10 в МГ ММО методом ДСК позволило выявить эволюцию фазовых превращений в процессе формирования новой фазы. На рисунке 3 (кривая 1) показана термограмма образца, содержащего 40 % ГП-10 и 60 % МГ ММО. При повторном нагревании после часового выдерживания при комнатной температуре она характеризуется наличием как эндопика, так и экзопика. Следовательно, процесс формирования вновь образующегося аддитивного соединения еще не завершен, однако положение пика плавления ММО сместилось в область более низкой температуры, что, вероятно, сопряжено с перераспределением воды в системе в процессе образования аддукта. По всей видимости, макромолекулы гидрофобных сополиэфиров предпочтительнее сокристаллизуются не с молекулами МГ ММО. Высвобожденная при этом вода переходит в фазу растворителя, понижая его температуру плавления.

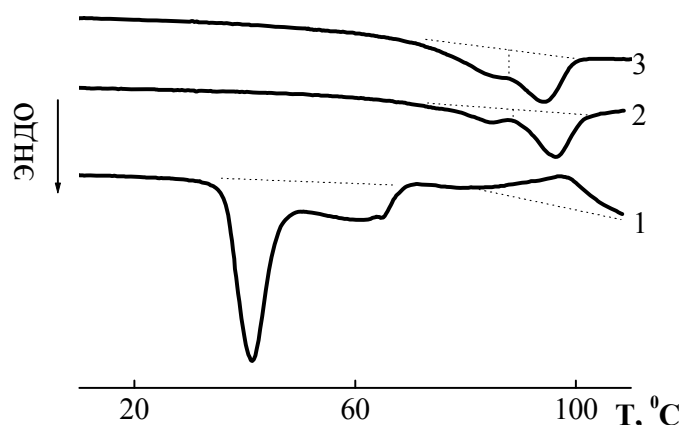


Рис. 3. ДСК-термограммы смеси, содержащей 40 % ГП-10 – 60 % МГ ММО через 1 час (1), 12 часов (2) и 24 часа (3)

Визуально установлено, что при охлаждении происходит фазовый распад однофазных растворов и они становятся пастообразными, двухфазными. При увеличении времени кристаллизации вместо одного эндотермического пика плавления при 100 °С (рис. 2, кривая 2) на ДСК-термограммах (рис. 3, кривые 2 и 3) появляются два широких перекрывающихся эндозффекта с максимумами при 85 и 95 °С соответственно.

Однако, несмотря на определенную доказательность образования новой, по всей видимости, кристаллосольватной фазы в системах СПЭ–ММО с помощью метода ДСК, надежно констатировать это явление и достоверно идентифицировать структуру вновь образованного аддукта можно только рентгенографически.

Поскольку фазовый состав кристаллосольватов зависит от мольного соотношения «полимер-растворитель», то температурное положение эндозффектов плавления кристаллосольватов на термограммах ДСК изменяется. При этом достигается максимальное значение при мольном соотношении компонентов, отвечающих равновесному составу кристаллосольвата. ДСК-термограммы систем, содержащих от 20 до 60 % ГП-10 в МГ ММО, характеризуются постоянными тепловыми эффектами при 100–105 °С. Это свидетельствует о равновесной природе сформировавшейся в этой области концентраций кристаллосольватной фазы. Формирование кристаллосольватов наглядно демонстрируется наличием плато на кривой 2 (рис. 1) при температуре, соответствующей $T_{пл}$ кристаллосольвата ГП-10 с МГ ММО.

Следовательно, в концентрационном интервале ГП-10 в МГ ММО, равном 20–40 %, мольное соотношение полимера и растворителя, равное 1:5, отвечает составу кристаллосольвата, что подтверждает рассмотренная совокупность полученных экспериментальных данных.

References

1. Chanzy H., Nawrot S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. — 1982. — Vol. 20. — № 10. — P. 1924.
2. Cousley H.A., Smith S.B. // Lenzinger Ber. — 1996. — № 75. — P. 51.
3. Golova L.K. // Chem. Fibres. — 1996. — № 1. — P. 13.
4. Blaisse F.B. // Leader its Textile. — 1999. — № 1. — P. 16–24.
5. Golova L.K. // Russ. Chem. Journal (J. Russ. chem. community named after D.I.Mendeleyev). — 2002. — Vol. XLVI. — № 1. — P. 49.
6. Golova L.K., Borodina O.E., Rudinskaya G.Ya., Papkov S.P. Optical properties and structure of highly concentrated solutions of cellulose in N-methylmorpholyn-N-oxide // Chem. fibre. — 2001. — № 2. — P. 52–56.