

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 70 – 74

G. K. Shambilova¹, B. K. Abdykadyrov², M. N. Azhgaliev³, N. K. Amanov¹

¹Dosmukhamedov Atyrau State University, Atyrau, Kazakhstan;

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

³Higher Technical School APEC Petrotechnic, Atyrau, Kazakhstan

E-mail: shambilova_gulba@mail.ru

PHASE EQUILIBRIUM AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF POLYMER-N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE SYSTEMS

Abstract. The processes of dissolution of thermotropic liquid crystal (LC) alkylbenzyl aromatic copolyesters and isotropic poly-*meta*-phenylene isophthalamide (PMPIA) in a highly polar solvent of the donor type N-methylmorpholine-N-oxide (MMO) have been studied. It has been found that MMO has a high dissolving power with respect to hydrophobic synthetic polymers, here with the dissolution of polymers is associated with the formation of crystalline solvates of various compositions. Using the methods of polarization microscopy, DSC and X-ray diffraction analysis, the stages of formation of crystal solvates were analyzed and the phase equilibrium in systems containing crystal solvates was considered. Particular attention is paid to the structural and morphological features of such heterophase systems.

Key words: poly-*meta*-phenylene isophthalamide, N-methylmorpholine-N-oxide, crystalline solvate, phase equilibrium, heterophase systems, thermogram, scattering.

УДК 541.64: 536.7: 539.3

Г. К. Шамбилова¹, Б. К. Абдыкадыров², М. Н. Ажгалиев³, Н.К. Аманов¹

¹Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова, Атырау, Казахстан;

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

³Высшая техническая школа АРЕС Petrotechnic, Атырау, Казахстан

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИСТЕМ ПОЛИМЕР - N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИД

Аннотация. В работе исследованы процессы растворения термотропных ЖК алкилбензароматических сополиэфиров и изотропного поли-*мета*-фениленизофталамида (ПМФИА) в высокополярном растворителе донорного типа N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). Обнаружено, что ММО обладает высокой растворяющей способностью по отношению к гидрофобным синтетическим полимерам, при этом растворение полимеров сопряжено с образованием кристаллосольватов различного состава. С помощью методов поляризационной микроскопии, ДСК и РСА проанализированы стадии формирования кристаллосольватов и рассмотрено фазовое равновесие в системах, содержащих кристаллосольваты. Особое внимание уделено структурно-морфологическим особенностям таких гетерофазных систем.

Ключевые слова: поли-*мета*-фениленизофталамид, N-метилморфолин-N-оксид, кристаллосольват, фазовое равновесие, гетерофазные системы, термограмма, рассеяние.

Введение. Исследование фазового состояния жесткоцепного ароматического полиамида дополняют и проливают свет на природу фазовых переходов в полужесткоцепных алифатических полиамидов, рассмотренных в работе [1].

Ароматический полиамид ПМФИА подобно термотропным алкиленароматическим (со) полиэфирам, достаточно легко растворяется в моногидрате ММО. Об этом говорят данные, представленные в статье [2].

Экспериментальная часть

Растворы полимеров в ММО готовили механическим смешением порошкообразных компонентов с последующим нагреванием в стеклянных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. Полноту растворения контролировали визуально и 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.

Для проведения рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-3М (CuK α -излучение, Ni-фильтр), снабженные высокотемпературной камерой (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ$), и установка ИРИС-3.0 (CuK α -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы и фоторентгенограммы исследуемых образцов получены при съемке на просвет.

Результаты и их обсуждение

Исследование процесса растворения ПМФИА методом ДСК позволило установить, что при сохранении общих тенденций, выявленных при растворении сополиэфиров в ММО [2], а, именно, формировании в процессе растворения аддитивных соединений - кристаллосольватов, процессы образования сольватов, протекающие при растворении ПМФИА в ММО, носят более сложный характер. Так на ДСК термограммах смесей, содержащих 5-10% ПМФИА в моногидрате ММО, так же как и на ДСК термограммах смесей СПЭ - моногидрат ММО, наряду с эндотермическими пиками плавления бигидрата ММО ($T_{пл}=36^\circ\text{C}$) и моногидрата ММО ($T_{пл}=78^\circ\text{C}$) присутствуют экзотермические пики с максимумом при температурах 86-94 $^\circ\text{C}$, свидетельствующие об образовании новых аддитивных соединений ПМФИА с моногидратом ММО.

Проведенные рентгеноструктурные исследования 5-20% растворов ПМФИА в моногидрате ММО и в высокоплавком ММО дали возможность заключить, что в зависимости от гидратной формы используемого ММО возможно образование упорядоченных сольватных систем различных типов.

На рис. 1 приведены сравнительные дифрактограммы 5 и 15 % растворов ПМФИА в моногидрате ММО, а также индивидуальных компонентов этой системы при различных температурах.

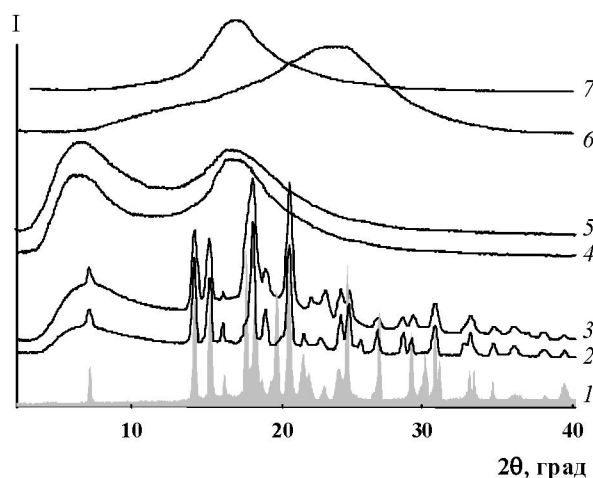


Рисунок 1 - Дифрактограммы моногидрата ММО (1), 5% (2) и 10% (3) растворов в нем ПМФИА при 20 $^\circ\text{C}$; 5% (4) и 15% (5) растворов ПМФИА в моногидрате ММО при 90 $^\circ\text{C}$, а также расплава моногидрата ММО при 95 $^\circ\text{C}$ (7).

Как видно, дифрактограмма ПМФИА (кривая 6) содержит два перекрывающихся аморфных гало с максимумами при $2\theta^* \sim 13.9$ и 23.3° , интегральные интенсивности которых соотносятся как 1:5 ($I_1:I_2 = 1:5$). Дифрактограмма индивидуального моногидрата ММО при 20°C (рис.1, кривая 1) содержит набор рефлексов, которые отвечают известной структуре кристаллов этого вещества.

Картина рассеяния расплава моногидрата ММО (рис.1, кривая 7) характеризуется наличием одного аморфного гало при $2\theta^* \sim 16.9^\circ$. Для растворов ПМФИА в моногидрата ММО картины рассеяния качественно иные (рис.1, кривые 2 и 3). Они характеризуются вновь появившимся аморфным пиком в области $2\theta_1 \sim 6.8^\circ$, и определенным набором достаточно хорошо разрешимых рефлексов в области $2\theta_2 = 17-30^\circ$. При нагреве растворов до 95°C аморфное гало при $2\theta_1$ сохраняется с небольшим смещением в сторону малых углов (до 6.5°), а в области $2\theta_2$ все рефлексы пропадают и появляется аморфное гало с максимумом при $2\theta_2 \sim 16.8^\circ$. Сравнивая распределение интенсивности аморфного рассеяния для индивидуального ПМФИА и моногидрата ММО, а также их растворов можно предположить, что образующиеся растворы не являются однофазными системами. При этом, аморфная фаза раствора образована преимущественно макромолекулами ПМФИА, сольватированными вследствие специфических взаимодействий с молекулами растворителя. Другая, кристаллическая фаза раствора обогащена молекулами растворителя и характеризуется рассеянием при $2\theta_2 \sim 16.8^\circ$.

Структурная неоднородность раствора подтверждается особенностью его кристаллизации при охлаждении, а также зависимостью относительной интегральной интенсивности аморфного гало при $2\theta_1$ ($I_{от1}$) от содержания ПМФИА в растворе. Действительно, как видно из рис.1 (кривые 2 и 3), кристаллизуется только та фаза растворов, которая обогащена молекулами моногидрата ММО. При этом угловые положения основных рефлексов практически не зависят от концентрации раствора. Следует также отметить, что угловые положения некоторых рефлексов на дифрактограммах закристаллизованной фазы находятся в определенном соответствии с рефлексами моногидрата ММО, но полуширина рефлексов новой фазы существенно больше, чем у индивидуального ММО.

Эти экспериментальные факты можно было бы объяснить с позиции обычного уменьшения размеров кристаллитов моногидрата ММО и наличием дефектных кристаллических областей. Увеличение дефектности кристаллов моногидрата ММО непременно должно было бы привести к депрессии $T_{пл}$ системы. Однако наблюдается обратная картина: $T_{пл}$ закристаллизованной системы «ПМФИА – моногидрат ММО» более чем на 10° превышает $T_{пл}$ растворителя.

Тогда можно принять, что закристаллизовавшаяся фаза представляет собой кристаллосольватный комплекс, основой которого являются кристаллы ММО, с встроенными в них в определенных мольных отношениях макромолекулами ПМФИА. Включение макромолекул гидрофобного полимера в кристаллическую ячейку МГ ММО неизбежно приведет к отрыву молекул воды от моногидрата ММО и перемещению ее в фазу полимерного аморфного сольвата ПМФИА с ММО. Факт перераспределения воды в растворах «гидрофобный полимер – моногидрат ММО» был обнаружен и впервые описан в процессе формирования кристаллосольватов [2] и имеет общее значение для систем такого рода.

Исследования, проведенные с помощью поляризационной микроскопии, позволили более наглядно проследить за процессами фазово-структурных превращений в системе ПМФИА – моногидрат ММО в режимах «нагрев – охлаждение». Согласно наблюдениям, все исследуемые образцы анизотропны и плавятся, переходя в изотропное состояние, при $86-87^\circ\text{C}$, т.е. при температуре, превышающей $T_{пл}$ индивидуального моногидрата ММО более чем на 10°C . При охлаждении изотропных растворов вначале появляются анизотропные сферолиты (рис. 2А), на которых формируется вторая фаза, образуя оптически прозрачные экваториальные кольцевые текстуры (рис. 2Б). Изменяя условия охлаждения раствора можно сформировать только одну фазу, морфология которой характеризуется ярко выраженными кольцевыми текстурами (рис. 2В). В

случае более концентрированных 15% растворов на образующихся сферолитах формируются кольцевые полосы (кольцевые картины погасания) регулярной периодичности (рис. 2Г).

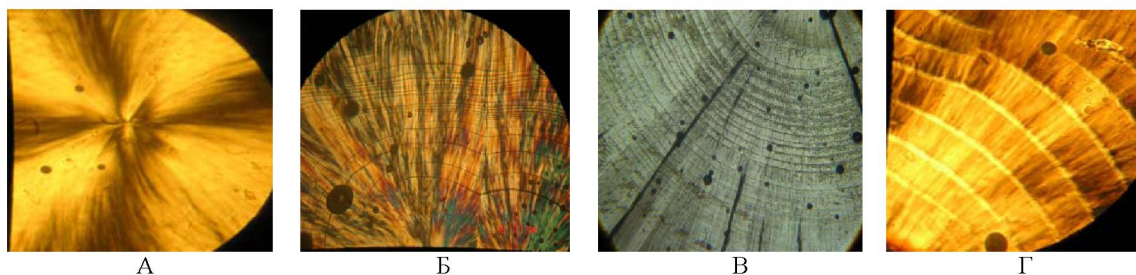


Рисунок 2 - Микрофотографии, полученные при различных условиях охлаждения 5% (А–В) и 15% (Г) растворов ПМФИА в моногидрате ММО

То, что полимеры способны образовывать кристаллосольваты хорошо известно [3, 4]. Однако большинство известных из литературы полимеров, образующих кристаллосольваты, относятся к классу ЖК-полимеров [5, 6]. В этой связи ММО, являясь новым высокоэффективным растворителем как по отношению к полиэфирам, так и полиамамидам, позволило не только существенно расширить круг кристаллосольватов, но и более детально определить роль растворителя в их формировании.

Важной особенностью исследованной системы ПМФИА–ММО, является то, что ПМФИА является аморфным гидрофобным полимером. Высокая подвижность макромолекул ПМФИА в термодинамически хорошем растворителе, каким является ММО, определенным образом влияет на кинетику процесса формирования КС и осложняет возможность получения равновесной кристаллосольватной фазы. Так, при морфологическом описании процессов формирования кристаллосольватов ПМФИА с ММО было установлено, что в зависимости от гидратной формы растворителя, предыстории системы, а также времени выдерживания раствора при температурах выше температуры плавления кристаллосольвата и скорости охлаждения, структурные элементы морфологии могут претерпевать столь существенные изменения, что их морфологическая идентификация становится практически невозможной.

Наличие двух кристаллосольватных форм ПМФИА с ММО и определенные экспериментальные трудности получения равновесных кристаллосольватов чрезвычайно осложняют определение границ фазовых переходов и рассмотрение фазового равновесия в этих системах. В силу этого не удастся построить фазовую диаграмму этой системы, а приходится говорить лишь об определенных особенностях ее поведения при нагревании и охлаждении.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шамбилова Г.К., Абдыкадырова З.Д. Методы построения фазовых диаграмм систем полимер-растворитель //Ивестия НАН РК, Сер. химии и технологии, Алматы, 2015, № 6(414), С.126-132.
- [2] Шамбилова Г.К., Абдыкадырова З.Д. Исследование процесса растворения алкиленароматических полимеров и сополимеров //Ивестия НАН РК, Сер. химии и технологии, Алматы, 2015, № 6(414), С.114-122.
- [3] Иовлева М.М., Папков С.П. // Высокомогл. соед. Сер. А, 1982.- Т. 24, №2.- С.233
- [4] Папков S.P. (1984) Liquid crystalline order in solutions of rigid-chain polymers, Adv. Polym. Sci., 59: 75-102 (in Eng)
- [5] Cohen Y., Adams W.W. (1996) Crystal-solvate phases of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole), Polymer, 37, 13: 2767-2774 (in Eng).
- [6] Cohen Y., Saruyama Y., Thomas E.L. (1991) Crystal solvates in the poly[*p*-phenylene(benzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazole-2,6-diyl)]/poly(phosphoric acid)/water system, Macromolecules, 24, 5: 1161-1167 (in Eng).

REFERENCES

- [1] Shambilova G.K., Abdykadyrova Z.D. The method of constructing phase diagram of the system polymer – solution. Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn. **2015**, 6, 126–132 (In Russ).

[2] Shambilova G.K., Abdykadyrova Z.D. Study of the process of dissolving of alkylaromatic polymers and copolymers. *Izvestiya NAN RK, ser. khim. i tekhn.* **2015**, 6, 114–122 (In Russ).

[3] Iovleva M.M., Papkov S.P., *Vysokomolekulyarnye. Comm., Ser. A*, **1982**, 24, 233 (in Russ.)

[4] Papkov S.P., Liquid crystalline order in solutions of rigid-chain polymers, *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, 59, 75-102 (in Eng).

[5] Cohen Y., Adams W.W., Crystal-solvate phases of poly(*p*-phenylene benzobisoxazole), *Polymer*, **1996**, 37, 13, 2767-2774 (in Eng).

[6] Cohen Y., Saruyama Y., Thomas E.L., Crystal solvates in the poly[*p*-phenylene(benzo[1,2-d:4,5-d']bisthiazole-2,6-diyl)]/poly(phosphoric acid)/water system, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5, 1161-1167 (in Eng).

Г. Қ. Шамбилова¹, Б. К. Абдықадыров², М. Н. Ажғалиев³, Н.К. Аманов¹

¹Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

³АРЕС Petrotechnic жоғары техникалық мектебі, Атырау, Қазақстан

ПОЛИМЕР- N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИД ЖҮЙЕСІНІҢ ФАЗАЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕНДІГІ МЕН MORFOЛОГИЯЛЫҚ ЕРЕКШКЛІКТЕРІ

Аннотация. Жоғарыполярылы донорлы типті еріткіш N-метилморфолин-N-оксидте (ММО) термотропаралық СК алкиленароматты сополиэфирлердің және изотропты поли-*мета*-фениленизофталамидтің (ПМФИА) ерігіштігі зерттелген. Гидрофобты синтетикалық полимерлердің ММО-да жақсы еритіндігі және еру процесінде әртүрлі құрамдағы кристаллосольваттардың түзілетіндігі анықталды. Дифференциальды сканерлік калориметрия (ДСК) және рентген структуралық анализ (РСА) көмегімен кристаллосольватты жүйенің фазалық тепе-теңдігі, кристаллосольваттардың түзілу сатылары талданды. Осындай гетерофазалық жүйелердің құрылымдық-морфологиялық ерекшелітеріне баса көңіл бөлінді.

Тірек сөздер: поли-*мета*-фениленизофталамид, N-метилморфолин-N-оксид, кристаллосольват, фазлық тепе-теңдік, гетерофазалық жүйелер, термограмма, таралуы.