

УДК 541.64

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

**О.И. Романко**

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация  
e-mail: olrom49@yandex.ru

*Физико-химическими методами изучены структурные превращения в поли-4-метилпентене-1 (ПМП) в широком интервале значений температуры. Экспериментальное изучение фазовых превращений проведено с помощью комплекса физико-химических методов — термический и термомеханический анализ, метод свободных крутильных колебаний, ИК-спектроскопические исследования. Рассмотрены особенности превращений разного рода в зависимости от типа структуры полимера. Установлена возможность перехода гибкоцепного ПМП в мезофазное состояние в пред- и послерасплавленном состоянии. На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны значения термодинамических параметров конформационной подвижности ПМП в течение его фазовых превращений.*

**Ключевые слова:** мембрана, термический анализ, термомеханический анализ, фазовый переход, релаксационный процесс, мезофаза, полимер.

## STUDY OF PHASE TRANSITIONS AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF POLY-4-METHYLPENTENE-1

**O.I. Romanko**

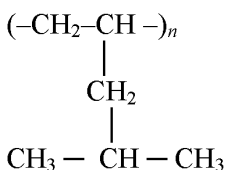
Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation  
e-mail: olrom49@yandex.ru

*Structural transformations in poly-4-methylpentene-1 (PMP) within a wide temperature interval are studied by physical and chemical methods. Experimental investigations of phase transformations are carried out using the thermal and thermomechanical analysis, the method of free torsional vibrations, and IR spectroscopy. Features of different-kind transformations depending on a type of polymer structure are discussed. The possibility of the flexible-chain PMP transition to the mesophase state in the pre- and post-molten condition is ascertained. Values of thermodynamic parameters of the PMP conformation mobility during its phase transformations are calculated on the basis of experimental data.*

**Keywords:** membrane, thermal analysis, thermomechanical analysis, phase transition, relaxation process, mesophase, polymer.

**Введение.** В последние годы много внимания уделяется вопросам фильтрации, массо- и газопереноса с участием так называемых мембранных полимеров [1], к которым относится поли-4-метилпентен-1 (ПМП). Об уникальном строении этого полиолефина известно достаточно давно, хотя и в настоящее время интерес к нему не пропадает [2, 3]. Анализ литературных [4, 5] и справочных данных [6] позволяет

понять причины его использования в качестве всевозможных упаковочных пленок, емкостей и колпачков для посуды в лабораториях химического и медицинского профиля, микроволновых печей, а также в изготовлении медицинского оборудования (шприцы, кюветы, пробирки и др.), светотехнических изделий (линзы, рефлекторы), в оптоволоконной и электротехнической промышленности (оболочки кабелей). Строение звена макромолекулярной цепи и некоторые свойства этого полимера приведены ниже:



Плотность, кг/м <sup>3</sup> .....	81,3... 83,0
Степень кристалличности, % .....	До 65
Коэффициент светопропускания, % .....	До 90
Водопоглощение (0,3 мм пленки за 24 ч) .....	0,01
Теплостойкость (по Вика) .....	179
Диэлектрическая проницаемость (при 10 <sup>2</sup> ... 10 <sup>6</sup> Гц) .....	2,12
Электрическая прочность, кВ/мм .....	28
Показатель преломления .....	1,456

ПМП может эксплуатироваться с использованием явления обратного осмоса для разделения газов, т.е. для обогащения газовой смеси одним из ее компонентов (например, для обогащения воздуха кислородом возможно применение полых волокон и полотен из пленок на основе ПМП). Так, создана установка [7], при использовании которой в одноступенчатом процессе разделения воздуха с исходным давлением 2,15 МПа, концентрация кислорода в газе, прошедшем через разделительную мембрану из полимера, достигает 38 % при факторе разделения 2,5.

**Постановка задачи.** Перенос любой массы вещества через полимерные мембраны зависит от надмолекулярной структуры этого материала, т.е. определяется формой, строением и межмолекулярным взаимодействием в цепях полимера. Это в свою очередь влияет на технологические показатели мембран. Газоперенос в частично закристаллизованных полимерах, таких как ПМП, осуществляется через аморфные области, число которых сокращается при ориентации. При этом снижается проницаемость мембранного полимера вследствие уменьшения свободного объема, структура становится менее рыхлой. К тому же термическая обработка полимера может повысить степень кристалличности. Выяснение влияния совокупности структуры и свойств по-

лимера под влиянием внешних воздействий представляет интерес для настоящей работы.

Рассчитанное значение сегмента Куна молекулы ПМП 9 нм, позволившее отнести эту молекулу к гибкоцепному ряду макромолекул [8], обуславливает возможность при кристаллизации укладываться его макромолекулам в виде кристаллитов — сферолитов. ПМП в аморфной части может состоять из цилиндроподобных структур диаметром 21. . . 22 Å, содержащих параллельно уложенные плотно упакованные спирали [5]. В блоке полимера на достаточно большом протяжении возможное возникновение спиральной конформации  $7_2$  класса, как подобие “гребенчатой” химической структуры [4], дает сложную надмолекулярную структуру.

Цель настоящей статьи — выяснение влияния внешних воздействий, в частности изменения температуры, на структуру и свойства полимера. Эта проблема решалась исследованием различными физико-химическими методами выбранного полимера с обработкой результатов эксперимента.

**Методики исследования и объекты.** Исследования проводились методом термического анализа на приборе дериватограф (фирма “МОМ”, Венгрия), массы образцов 100 мг, скорость нагрева 2. . . 20 К/мин, а также на приборе ДТА-500 (фирма “Гереус”, Германия), масса образцов 25 мг, скорость нагрева та же. Термомеханические и акустические исследования выполнялись по методике, приведенной в работе [10], ИК-спектры регистрировали прибором UR-20.

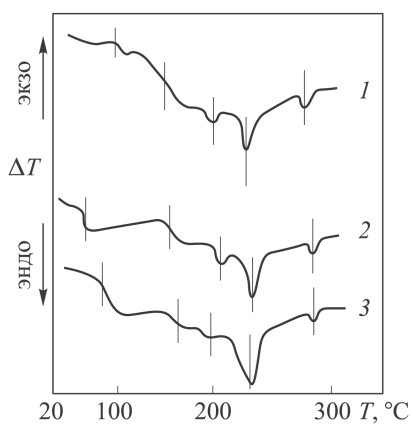
Для полимеров очень важна зависимость свойств от молекулярной массы, поэтому для исследования были взяты образцы одной марки “темплен” в виде гранул с индексом расплава 17 г/10 мин. Пленки полимера получали методом свободной сушки на предварительно тщательно очищенном и высушенном стекле. Волокна изготавливали на установке для формования термопластичных полимеров УФТП-2М при подаче расплава со скоростью  $8,1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/с; скорость формования 1,6 м/с, фильерная вытяжка  $29 \cdot 10^3$  % .

Релаксационные явления в макромолекулярной цепи любого полимера неизбежно влияют на фазовые переходы, привнося свои характерные особенности в зависимости свойств от надмолекулярной структуры. Поскольку ПМП — термопластичный полимер, его переработку в изделия осуществляют расплавом [11]. Таким образом, важно разобраться в процессах, происходящих в ПМП при изменении температуры до начала его термического разложения. Изучение образцов ПМП на дериватографе позволили установить температурный диапазон исследований до температуры 300 °С, не доходя до температуры его термической деструкции ( $\approx 350$  °С).

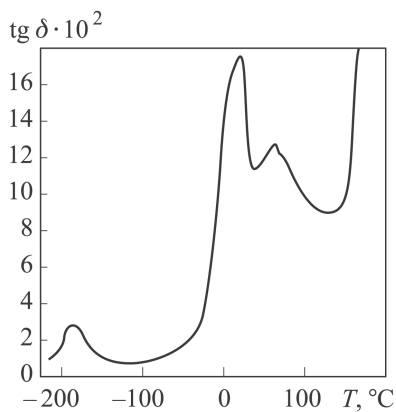
**Обсуждение результатов.** Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) ПМП различных способов получения (гранулы, пленки и волокна) представлены на рис. 1. Отчетливо обнаруживаются перегибы кривой ДТА несколько выше 80 для волокна и в области 60...70 для гранул и пленки полимера. Этот перегиб, по-видимому, связан с процессом релаксации макромолекул. Для гранул и пленок он более выражен вследствие большей доли аморфной части в частично кристаллическом ПМП. С изменением скорости нагрева в процессе ДТА границы этого температурного интервала сдвигаются по температурной шкале. Неравномерность изгиба кривых можно отнести к различным видам релаксационного процесса (звенья, сегменты, боковые ответвления). ПМП в своей аморфной фазе может иметь любой набор упорядоченностей, поскольку цепь полимера, содержащая в боковой цепи две метильные группы, расположенные под разными углами к связи С—С и имеющие различные потенциальные барьеры вращения, может по-разному укладываться в аморфной фазе.

Дополнительное исследование методом свободных крутильных колебаний позволило выявить значительные изменения тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  при комнатной температуре ( $\alpha$ -релаксационный процесс) и немного меньший по интенсивности при температуре 60...70 °С ( $\alpha'$ -релаксация) (рис. 2).

Эти данные позволяют предположить, что в результате постепенного повышения температуры в ПМП проявляется молекулярная подвижность сначала в менее упорядоченной области. Ниже температуры стеклования ПМП представляет собой систему с незавершенным переходом в упорядоченное состояние и находится в неравновесном состоянии. Дальнейшее повышение температуры (60...80 °С) “размораживает” другие фрагменты более упорядоченной части аморфной



**Рис. 1.** Кривые ДТА поли-4-метилпентена-1 для волокна (1), гранулы (2) и пленки (3)



**Рис. 2.** Зависимость тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  пленки поли-4-метилпентена-1 от температуры

фазы полимера. Снижение перегиба кривой ДТА для волокон свидетельствует о том, что при формировании волокон происходит ориентация макромолекул вдоль оси вытягивания, способствуя увеличению доли кристаллической части полимера. Более резкий наклон и сужение области стеклования возможен при улучшении однородности аморфной части в волокнах по сравнению с неориентированными пленками и гранулами ПМП.

В силу кинетических особенностей плавление ПМП представляет собой многогранное явление, постепенно развивающееся при повышении температуры и имеющее характерные особенности в зависимости от предыстории материала и, в особенности, от режима кристаллизации. Первый эффект плавления ПМП проявляется при температуре  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , причем обращает на себя внимание (см. рис. 1) факт различия теплового эффекта плавления для гранул, пленки и волокон, полученных на основе полимера одной молекулярной массы. Для ориентированной системы (волокно) эффекты более четко выражены, интервал плавления уже. Максимальная температура плавления волокна ниже, чем, например, гранул полимера. По-видимому, ориентированная система волокна, имеющая повышенную склонность к кристаллизации, большей частью состоит из кристаллитов указанной выше спиральной  $7_2$  формы. Возможно, это приводит к улучшению кристаллизации макромолекул при встраивании спиралей друг в друга. На рис. 1 также можно четко видеть два небольших эндотермических эффекта (при температуре  $190$  и  $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Как уже было отмечено, первый фазовый переход (до плавления) проявляется как следствие улучшения укладки макромолекул полимера после прохождения области “размораживания” при  $\alpha'$ -релаксации. Термомеханическое исследование пленок и волокон ПМП (см. рис. 2) и акустические данные отчетливо демонстрируют резкое течение полимера в диапазоне значений температуры  $180\text{...}190\text{ }^{\circ}\text{C}$ , задолго до температуры его плавления (рис. 3). Очевидно, что в этом диапазоне значений возможна небольшая фазовая перестройка макромолекул полимера, так называемый мезоморфный переход, о чем упоминалось в работе [5].

Второй небольшой фазовый процесс в диапазоне значений температуры  $280\text{...}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , наблюдаемый на кривых ДТА всех образцов, проявляется после плавления полимера в расплаве. Этот эффект устойчиво воспроизводится при повторных прогревах

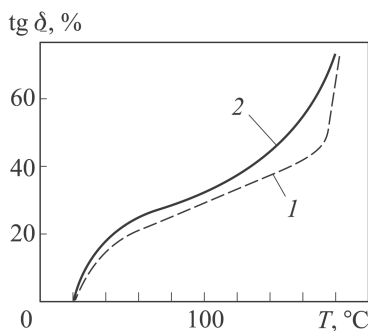
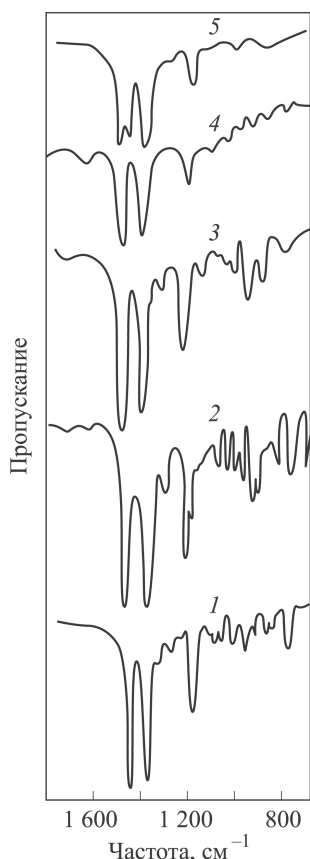


Рис. 3. Кривые термомеханического исследования поли-4-метилпентена-1 для волокна (1) и пленки (2)

образцов после их охлаждения до комнатной температуры, естественно его возникновение можно отнести к процессу разрушения некоторой упорядоченности в расплаве ПМП.



**Рис. 4.** ИК-спектры ПМП для гранулы (1) и волокна (2) при температуре 20 °С, отожженого волокна при температуре 220 °С (3), расплава при температуре 245 (4) и 290 (5) °С

О сохранении порядка в полимере свидетельствуют данные ИК-спектроскопических исследований (рис. 4), позволяющие проследить за изменением полос чувствительности 810, 845 см<sup>-1</sup> к кристалличности полимера [12]. Интенсивность этих полос, присутствующих в исходном полимере (кривая 1, см. рис. 4), возрастает при ориентировании (кривая 2). Более выражено это явление при исследовании волокна, отожженного при температуре 220 °С в течение 30 мин (кривая 3). При достижении температуры плавления (кривая 4) интенсивность этих полос снижается, исчезая полностью лишь при температуре 285...290 °С (кривая 5). Именно при таких значениях температуры наблюдается эндотермический пик на термограммах ДТА ПМП. После плавления ПМП вплоть до температуры 285...290 °С в полимере сохраняется упорядоченность макромолекул, которая исчезает в узком диапазоне значений температуры и сопровождается тепловым эффектом.

Сопоставление этого факта с отмеченным в литературе скачкообразным изменением реологических свойств расплавов и изменением строения сформированных из них полых волокон, наблюдаемом в том же температурном интервале [13], позволяет это явление отнести к фазовому переходу первого рода — из мезоморфного состояния в изотропный расплав. В силу своего строения ПМП не имеет мезогенных групп, поэтому не должен быть склонен к проявлению мезоморфизма. Однако в этом полимере возможно обнаружение мезофазного состояния, относящегося к жидкокристаллическому тематическому (антикондисмезофаза) состоянию [5]. Этой структуре свойственен дальний порядок в направлении вдоль цепей, что проявляется в тепловых эффектах исследования ориентированного волокна.

В плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы ПМП, такой порядок отсутствует, есть лишь ориентационная упорядоченность, когда четко проявляется фазовый переход в расплаве полимера, что связано с параллелизацией макромолекулы полимера [11], придающей определенную жесткость ПМП-цепи.

Термодинамическая температура любого перехода может быть рассчитана как

$$T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}.$$

Энтропия плавления, связанная с подвижностью макромолекулярной цепи, находится в прямой зависимости от структуры макромолекул: гибкоцепные полимеры в расплавленном состоянии имеют высокую подвижность цепей и, как следствие, большое число конформационных состояний. По правилу Бимана по температуре стеклования было определено расчетное значение температуры плавления, по экспериментальным данным максимума фазового превращения — экспериментальное значение температуры плавления:

	Температура стеклования, °С	Расчетная/экспериментальная температура плавления, °С
Гранулы, пленка .....	30...50	180...200/210
Волокно .....	50...80	200...220/230

По экспериментальным кривым были рассчитаны значения термодинамических параметров фазовых превращений, которые приведены ниже:

Максимальная температура теплового эффекта, К	$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/кг	$\Delta S_{\text{пл}}$ , Дж/(кг·К)
458	7	14,95
503	63	0,125
558	8	0,014

Энтальпии переходов при температурах 192...198 и 282...287 °С близки и составляют 7,0 и 8,4 кДж/кг соответственно, тогда как энтальпия плавления полимера равна 63 кДж/кг. Такие значения тепловых эффектов свидетельствуют о правомочности отнесения их природы к полиморфному переходу анизотропного расплава в изотропное состояние. Согласно теоретическим положениям [12], тепловой эффект перехода мезофазы в изотропный расплав, как и полиморфного превращения, должен быть небольшим по сравнению с тепловым эффектом плавления ПМП. Это положение хорошо коррелирует при сравнении небольших значений тепловых эффектов мезофазных переходов по отношению к эффектам плавления ПМП [13].

Весьма интересно сравнение рассчитанных значений энтропий экспериментально выявленных фазовых перестроек структуры. В приведенной выше формуле энтропия плавления представляет собой более определяющий фактор поведения полимера, поскольку она, будучи связана с конформационной подвижностью цепей макромолекул полимера, является функцией ее структуры. Повышенная жесткость спиралей ПМП в расплаве и их симметрия в пределах цепи обусловила малые значения  $\Delta S$  при достаточно высокой температуре плавления. Малые значения  $\Delta S$  соответствуют мезофазным переходам, возможным при значениях температуры, превышающих температуру плавления ПМП. При плавлении проявляется резкая подвижность сегментов макромолекулы, увеличивается число возможных разрешенных конформаций, что обусловлено гибкоцепной природой молекул этого полимера.

**Выводы.** 1. Проведено исследование поведения гибкоцепного ПМП в широком диапазоне значений температуры в целях установления возможных превращений.

2. Применение комбинации методов физико-химического анализа позволило установить важные релаксационные, фазовые и мезофазные переходы, проявление которых зависит от структуры полимера.

3. Экспериментально определена возможность перехода гибкоцепного ПМП в мезофазное состояние в пред- и послерасплавленном состоянии.

4. Рассчитаны значения термодинамических параметров (энтальпия и энтропия) фазовых и релаксационных процессов ПМП, установлены температура плавления и температура стеклования ПМП в различных состояниях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Тепляков В.В.* Полимерные газоразделительные мембраны с “инвертированной” селективностью // Российский химический журнал. 2005. № 49 (2). С. 41–48.
2. *Андрианова Г.П.* Физико-химия полиолефинов. М.: Химия, 1970. 234 с.
3. *Айноу Т.* Вездесущий пластик // Сети и системы связи. 2001. № 1. С. 42–45.
4. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, МАИК Наука / Интерпериодика, 2002. 696 с.
5. *Поликарпов В.М.* Переход “порядок–беспорядок” в кремний-, германий- и борсодержащих полимерах и их органических аналогах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2003. 38 с.
6. *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Мир, 1984. 1056 с.
7. *Зудин С.В.* Особенности трансмембранного переноса газов в области высоких давлений: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2000. 31 с.
8. *Романко О.И.* Расчет основных кинетических параметров процесса релаксации полимеров // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2004. № 2. С. 121–126.



9. Калашник А.Т., Кузнецова Л.К., Волохина А.В., Папков С.П., Семенова А.С. Деформационные свойства полиоксадиазольных волокон в условиях высоких температур // Химические волокна. 1977. № 4. С. 51–56.
10. Андрианова Г.П., Полякова К.А., Матвеев Ю.С. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. М.: Колосс, 2008. 386 с.
11. Егоров Е.А., Жиженков В.В. Рептационное перемещение распрямленных макромолекул в высокоорганизованных полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т. 46. № 11. С. 1965–1969.
12. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 252 с.
13. Куличихин В.Г., Антипов Е.М., Волков В.Г., Терешин А.Л., Лебедев Ю.А., Платэ Н.А. Анизотропная вязкоупругость и структура мезофазных полимерных систем // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. № 9. С. 349–369.

## REFERENCES

- [1] Teplyakov V.V. Polymeric gas-separation membranes with “inverted” selectivity. *Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal* [Russ. J. Gen. Chem.], 2005, no. 49 (2), pp. 41–48 (in Russ.).
- [2] Andrianova G.P. Fiziko-khimiya poliolefinov [Physico-chemistry polyolefins]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 234 p.
- [3] Aynou T. Ubiquitous plastic. *Seti i sistemy svyazi* [Communication networks and systems]. 2001, no. 1, pp. 42–45 (in Russ.).
- [4] Plate N.A., Slivinskiy E.V. *Osnovy khimii i tekhnologii monomerov* [Fundamentals of chemistry and technology of monomers: Manual]. Moscow, Nauka: MAIK “Nauka/Interperiodika” Publ., 2002. 696 p.
- [5] Polikarpov V.M. Perekhod “poryadok–besporyadok” v kremniy-, germaniy- i borsoderpzhazhchikh polimerakh i ikh organicheskikh analogakh. Avtoreferat diss. kand. khim. nauk [Transition “order–disorder” in silicon-, germanium- and boron-containing organic polymers and their organic analogues. Author’s abstract of cand. chem. sci. diss.]. Moscow, INKhS Publ., 2003. 38 p.
- [6] Büller K.-U. Wärmebeständige polymere. (Russ. Ed.: Byuller K.-U. Teplo- i termostoykie polimery. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 1056 p.).
- [7] Zudin S.V. Osobennosti transmembrannogo perenosa gazov v oblasti vysokikh davleniy. Avtoreferat diss. kand. khim. nauk [Features of gases transmembranal transfer at high pressures. Author’s abstract of cand. chem. sci. diss.]. Moscow, INKhS Publ., 2003. 31 p.
- [8] Romanko O.I. Calculation of the basic kinetic parameters of the relaxation process of polymers. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2004, no. 2, pp. 121–126 (in Russ.).
- [9] Kalashnik A.T., Kuznetsova L.K., Volokhina A.V., Papkov S.P., Semenova A.S. High-temperature deformation properties of polyphenylene-1,3,4-hydroxydiazole fibres. *Khimicheskije volokna* [Fibre Chemistry, 1978, vol. 9, iss. 4, pp. 384–387. DOI: 10.1007/BF00546968], 1977, no. 4, pp. 51–56 (in Russ.).
- [10] Andrianova G.P., Polyakova K.A., Matveev Yu.S. Tekhnologiya pererabotki plasticheskikh mass i elastomerov v proizvodstve polimernykh plenochnykh materialov i iskusstvennoy kozhi. Moscow, Koloss Publ., 2008. 386 p.
- [11] Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. Reptation movements of extended macromolecules in highly oriented liquid-crystalline polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polymer Science. Series B, 2004, vol. 46, no. 11, pp. 334–338], 2003, vol. 46, no. 11, pp. 1965–1969 (in Russ.).

- [12] Papkov S.P., Kulichikhin V.G. Zhidkokristallichesкое sostoyanie polimerov [Liquid-crystalline state of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 252 p.
- [13] Kulichikhin V.G., Antipov E.M., Volkov V.G., Tereshin A.L., Lebedev Yu.A., Plate N.A. Anisotropic viscoelasticity and structure of mesophase polymer systems. *Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie* [Liquid crystals and their application], 2006, iss. 3, pp. 69–91 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 15.10.2013

Ольга Ильинична Романко — канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Бауман. Автор более 80 научных работ в области термического анализа полимерных систем, исследования физико-химических характеристик жидкокристаллических полимеров.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

O.I. Romanko — Cand. Sci. (Chem.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 80 publications in the field of thermal analysis of polymeric systems, study of physicochemical characteristics of liquid-crystal polymers.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

---

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

---

Сдано в набор 25.03.2014

Формат 70 × 108/16

Заказ

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана

Подписано в печать 25.05.2014

Усл.-печ. л. 11,38

Уч.-изд. л. 12,17