

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

6 (414)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2015 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2015 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2015**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 114 – 122

STUDY OF THE PROCESS OF DISSOLVING OF ALKYLAROMATIC POLYMERS AND COPOLYMERS

G. K. Shambilova¹, Z. D. Abdykadyrova²

¹Atyrau State University named after Dosmukhamedov, Kazakhstan,

²Kazakh National Pedagogical University named after Abai, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: shambilova_gulba@mail.ru

Keywords: alkyl aromatic polymers, copolyesters, crystal solvates, phase equilibria, heterophase systems.

Abstract. The article studied dissolving alkylaromatic polymers and isotropic poly-*m*-phenyleneisophthalamide in a polar solvent N-methylmorpholine-N-oxide (MMO). It is considered the new aspects of the use of a solvent for the other rigid polymers, promising to obtain high-strength fibers and heat. It was established that the MMO has a high solubility for the hydrophobic synthetic polymers, which resulted in the formation of crystal solvates (COP) of different composition. There were obtained the values of phase transition temperatures corresponding to the formation range 140-185°C crystallophases, responsible corridor existence of liquid-crystal structures. It is shown that the phenomenon of phase separation of amorphous solutions is a common phenomenon for all half-rigid and rigid polymers. Stages of formation of crystal solvates analyzed by polarization microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray analysis. It was considered the phase equilibrium in systems containing crystal solvates.

УДК 541.64:536.7:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АЛКИЛЕНАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ

Г. К. Шамбилова¹, З. Д. Абдыкадырова²

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

²Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: алкиленароматические полимеры, сополиэфиры, кристаллосольваты, фазовое равновесие, гетерофазные системы.

Аннотация. В статье исследованы процессы растворения алкиленароматических полимеров и изотропного поли-*m*-фениленизофталамида в полярном растворителе N-метилморфолин-N-оксиде (ММО). Рассмотрены новые аспекты применения этого растворителя для других жесткоцепных полимеров, перспективных для получения высокопрочных и термостойких волокон. Установлено, что ММО обладает высокой растворяющей способностью для гидрофобных синтетических полимеров, в результате которого образуются кристаллосольваты (КС) различного состава. Были получены значения температур фазовых переходов, соответствующих образованию кристаллофазы в диапазоне 140-185°C, отвечающего коридору существования жидкокристаллических структур. Показано, что явление фазового распада аморфных растворов является общим явлением для всех полужесткоцепных и жесткоцепных полимеров. Стадии формирования кристаллосольватов проанализированы методами поляризационной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Рассмотрено фазовое равновесие в системах, содержащих кристаллосольваты.

Введение. Процесс растворения алкиленароматических полимеров и сополимеров, способных образовывать жидкокристаллическую (ЖК) фазу и изотропного поли-*m*-фениленизофталамида в полярном растворителе, исследован в работе [1]. Оба эти класса полимеров относятся к ряду

жесткоцепных полимеров. Особенностью рассматриваемых систем является то, что в качестве растворителя выбрано новое низкомолекулярное соединение N-метилморфолин-N-оксид (ММО). ММО представляет собой высокополярный растворитель донорного типа. Его температура плавления $T_{пл} = 182^{\circ}\text{C}$, т.е. он образует растворы при высоких температурах, что, в частности, удобно для жесткоцепных полимеров. Выбор этого растворителя не случаен. Дело в том, что в последние годы во всем мире уделяется большое внимание попыткам замены вискозному способу производства целлюлозных волокон, как технологии, не отвечающей современным экологическим требованиям, на более удобный и безопасный процесс. ММО оказался в этом отношении наиболее перспективным растворителем [2].

Рассмотрим новые аспекты применения этого растворителя для других жесткоцепных полимеров, перспективных для получения высокопрочных и термостойких химических волокон.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны полярные жесткоцепные ЖК-термотропные алкилен-ароматические гомополиэфир с мезогенными триадами на основе фумаровой и оксibenзойной кислот с гекса- и декаметиленовыми развязками (ГП-6, ГП-10) и сополиэфир (СПЭ-I, СП-II) с различным содержанием элементарных звеньев исходных гомополимеров (ГП-6, ГП-10), а также на основе терефталевой и оксibenзойной кислот (ПДТДБ) [3-5]. Наряду с ЖК-полимерами также исследовали растворимость в ММО аморфного ароматического полиамида - поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИА) [6,7].

Во всех случаях в качестве растворителя применяли моногидратную форму ММО и более высокоплавкую форму с пониженным содержанием воды.

Характеристики гидратных форм ММО.

Моногидратная форма ММО: содержание воды 13,3%; $T_{пл} = 78^{\circ}\text{C}$.

Высокоплавкая форма ММО: содержание воды 8-10%; $T_{пл} = 120-140^{\circ}\text{C}$.

Чистый ММО: содержание воды 0%; $T_{пл} = 182^{\circ}\text{C}$.

Растворы полимеров в ММО готовили механическим смешением порошкообразных компонентов с последующим нагреванием в лабораторных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. Растворение контролировали визуально и с помощью поляризационного микроскопа «Voetius» (VEB Kombinat Nadema, Германия). ДСК-исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler-822e». Для рентгеноструктурного анализа использовали дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-3М, снабженные высокотемпературной камерой, и установку ИРИС-3.0.

Результаты и их обсуждение

Для исследованного ряда полиэфиров были получены значения температур фазовых переходов, соответствующих образованию кристаллофазы, в диапазоне от 140 до 185°C и температур, отвечающих переходу от мезофазы к изотропному состоянию, превышающих эти значения на $20-30^{\circ}\text{C}$. Последний указанный диапазон отвечает коридору существования ЖК-структур.

На рисунке 1 представлены кривые растворимости исследованных полимеров в моногидрате ММО.

Как видно из полученных данных, растворимость исследованных сополиэфиров изменяется в следующем ряду (кривые 1-3): ГП-6 > ГП-10 > ПДТОБ.

Кривые, представленные на рисунке 1, это, по существу, граничные линии фазовых диаграмм соответствующих систем.

Следует заметить, что при образовании раствора между молекулами сополимеров и растворителем образуются новые соединения, обладающие достаточной устойчивостью. Об этом свидетельствуют термограммы, полученные при первичном и повторном нагревании системы полимер-ММО, как это показано на рисунке 2 для системы ГП-10 (4%) – моногидрат ММО.

Действительно, при первичном нагревании вначале наблюдается плавление низкотемпературной гидратной формы ММО (эндо-эффект) и затем основной моногидрат ММО (пик вблизи 78°C). Одновременно с этим протекают физико-химические эффекты, сопровождающиеся экзо-эффектами.

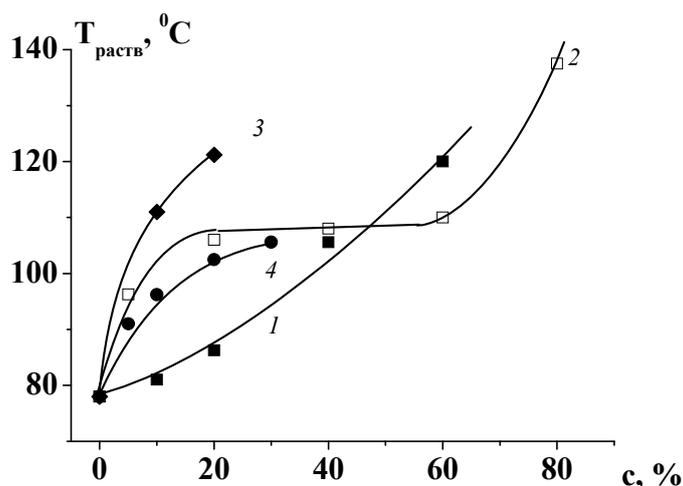


Рисунок 1 – Кривые растворимости полиэфров ГП-6 (1), ГП-10 (2) и ПДТОБ (3), а также аморфного ПМФИА в моногидрате ММО (4)

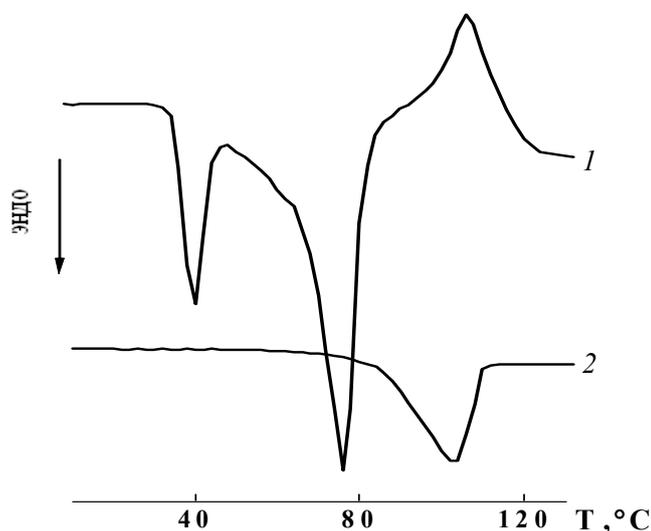


Рисунок 2 – Термограммы (ДСК) системы ГП-10 - моногидрат ММО при первичном (1) и повторном (2) нагревании. Соотношение компонентов 40:60

Картина принципиально изменяется при повторном нагревании. В этом случае наблюдается только новый эндотермический пик, который лежит между температурами плавления моногидрата ММО и кристаллического сополиэфира.

Такая картина плавления наблюдается для всех исследованных систем.

Визуальные наблюдения за фазовыми превращениями показывают, что при охлаждении растворов происходит фазовый распад однофазных растворов, и они становятся двухфазными, приобретая консистенцию пасты. Такой распад подобен тому, как это происходит при аморфном расслоении растворов полиамидбензимидазола и его смесей с полисульфоном в диметилацетамиде [8-19].

Таким образом, показано, что явление фазового распада аморфных растворов является общим явлением для всех полужесткоцепных и жесткоцепных полимеров.

Можно полагать, что структура, образующаяся при нагревании полимера с ММО и не распадающаяся при охлаждении (как это следует из повторной картины ДСК), представляет собой кристаллосольват. Для однозначного определения структуры аддукта, образующегося при взаимодействии полиэфира с растворителем, было выполнено рентгеноструктурное исследование. Результаты этого исследования представлены на рисунке 3.

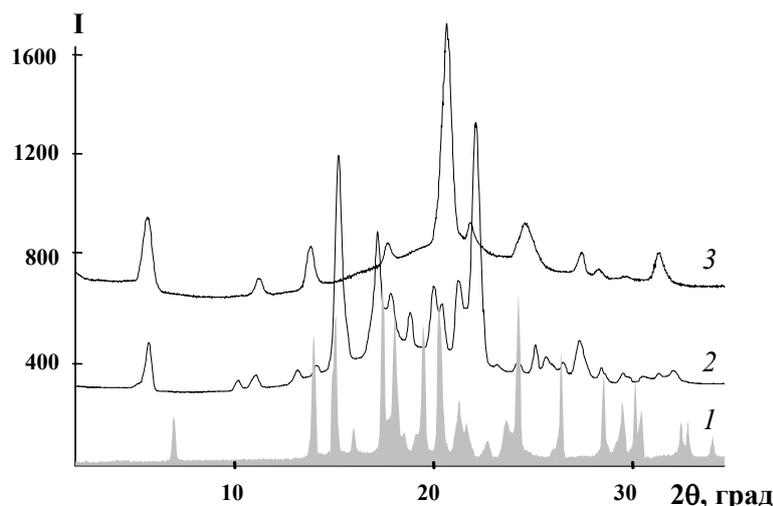


Рисунок 3 – Дифрактограммы растворителя – моногидрата ММО (1), 40%-ого раствора ГП-10 в моногидрате ММО (2) и чистого гомополимера ГП-10 (3)

Как видно из этого рисунка, угловые положения рефлексов 2θ , зафиксированные для раствора, кардинально отличаются от значений 2θ для моногидрата ММО и ГП-10 [20]. В рассматриваемом случае одинаковое угловое положение первых трех рефлексов на дифрактограммах ГП-10 и его раствора в МГ ММО свидетельствует о том, что молекулы МГ ММО, встраиваясь между молекулами полимера, изменяют межмолекулярную упорядоченность, не нарушая при этом его внутримолекулярной периодичности. В пользу данного предположения свидетельствуют и результаты рентгеноструктурного анализа, полученные при нагревании 40%-го раствора ГП-10 в моногидрате ММО при температурах 20, 110, 120°C [21, 22].

Дифрактограмма 40%-ого раствора ГП-10 при 120°C содержит три перекрывающихся аморфных гало с максимумами при $2\theta = 11.6, 18.1$ и 23.5° с соотношением интенсивностей $I_1:I_2:I_3 = 61:100:38$. Такой характер дифрактограммы не изменяется при нагреве образца до более высоких температур, что свидетельствует о том, что при нагреве происходит его плавление без разложения. Центры тяжести первых двух аморфных гало для раствора существенно смещены в область малых углов (больших межплоскостных расстояний) по сравнению с расплавом ГП-10. Кривая интенсивности аморфного рассеяния для ГП-10 представляет собой одно аморфное гало с максимумом при $2\theta = 19.1^\circ$. Существенные изменения распределения интенсивности аморфного рассеяния при переходе от ГП-10 к его раствору в моногидрате ММО говорит об изменении распределения межмолекулярных расстояний в сторону их увеличения.

Таким образом, совокупность всех полученных результатов с достаточно высокой степенью достоверности позволяет заключить, что в процессе растворения полиэфиров в моногидрате ММО при повышенных температурах и при последующем охлаждении этих растворов образуются новые кристаллографические образования – кристаллосольваты, состоящие из указанных компонентов.

Фазовый состав кристаллосольватов зависит от мольного соотношения «полимер-растворитель». При этом температурное положение эндо-пиков плавления кристаллосольватов на термограммах ДСК изменяется, достигая максимального и далее не изменяющегося значения при мольном соотношении компонентов, отвечающих равновесному составу кристаллосольвата. Так, ДСК термограммы систем, содержащих от 20 до 60% ГП-10 в моногидрате ММО, характеризуются постоянными тепловыми эффектами в области температур 100-105°C. Это свидетельствует о равновесной природе сформировавшейся в этой области концентраций кристаллосольватной фазы. Факт формирования кристаллосольвата постоянного мольного состава также наглядно демонстрируется наличием плато на кривой растворимости ГП-10 в МГ ММО [21,22] при 100-105°C, т.е. при температуре, соответствующей области плавления (T_{nl}) кристаллосольватов ГП-10 с моногидратом ММО.

Исследование растворов в более широком концентрационном интервале позволило выявить изменения фазового равновесия систем. Так, при содержании ГП-10 в растворе моногидрата ММО, равном 10%, дифрактограмма раствора представляет собой суперпозицию двух кристаллических фаз – кристаллосольвата и моногидрата ММО, т.е. при охлаждении наряду с кристаллизацией в форме кристаллосольвата происходит кристаллизация свободных, не связанных с полимером молекул моногидрата ММО.

При увеличении содержания ГП-10 в растворе до 60% на дифрактограмме образца, наряду с рефраксами КС, появляется малоугловой рефлекс при $2\theta = 2,99^\circ$ ($d = 29,61 \text{ \AA}$), соответствующий равновесной упорядоченной высокотемпературной ЖК-фазе, реализующейся при нагреве исходного полимера ГП-10 до $150\text{--}160^\circ\text{C}$.

Поскольку на дифрактограмме 60%-ного раствора ГП-10 в моногидрате ММО при 20°C присутствует рефлекс, относящийся к высокоупорядоченной фазе полимера, можно предположить, что раствор содержит две фазы: кристаллогидрат и полимер, образующий ЖК-фазу. При анализе полученных данных было показано, что некристаллическая составляющая раствора характеризуется аморфным рассеянием, кривая распределения интенсивности $I_a(2\theta)$ которого практически совпадает с аналогичной кривой для ГП-10 в ЖК-состоянии. Однако учитывая различия в температурах, при которых были получены эти дифрактограммы (20°C для раствора и 160°C для ГП-10), логично предположить, что некристаллическая составляющая раствора содержит молекулы моногидрата ММО, а, следовательно, некристаллической компонентой раствора является «ЖК-сольват». При этом, угловое положение малоуглового рефлекса, характеризующего межслоевую периодичность, не меняется при переходе от ЖК-полимера к «ЖК-сольвату».

Следует отметить, что отличительной особенностью образующихся кристаллосольватов является их повышенная устойчивость к воде, поскольку они сохраняют свою структуру при добавлении к системе воды в количестве более 80%, т.е. таком содержании воды, при котором индивидуальность ММО находится в жидком состоянии. По всей видимости, макромолекулы гидрофобного полимера экранируют чувствительные к воздействию воды молекулы ММО, в результате чего образуются «гидрофобизованные» кристаллосольваты ГП-10 с моногидратом ММО.

Метод оптической микроскопии позволил изучить морфологические особенности обнаруженных нами кристаллосольватов. К известным из литературы морфологическим видам кристаллосольватов относятся, в основном, ограненные образования (ромбы, параллелограммы), сферолиты и структуры типа «шиш-кебаб». На рисунке 4 показан микроскопический снимок кристаллосольватов, полученных в скрещенных поляроидах при сокристаллизации с моногидратом ММО исследованного сополимера ГП-6.

Кристаллосольватная структурная форма относится к одному из различных типов разветвленных кристаллов – дендритов. Формирование морфологии кристаллосольвата является много-

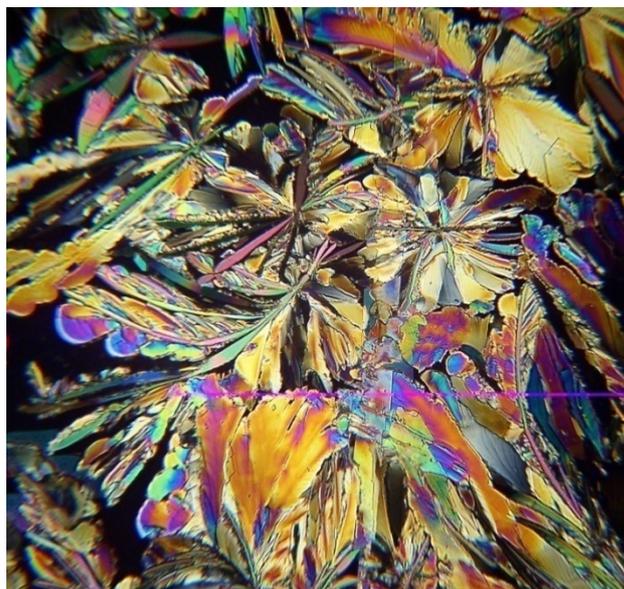


Рисунок 4 –
Дендритные образования
кристаллосольвата, обнаруженные
в системе 40%-ый раствор ГП-6
в моногидрате ММО

факторным процессом, зависящим от природы полимера и условий кристаллизации. Так, в зависимости от концентрации раствора, его предыстории, времени выдерживания раствора при температуре выше точки плавления кристаллосольвата и скорости охлаждения изменяются не только размеры, но и детали морфологии структурных образований.

При охлаждении 40%-ного раствора ГП-6 в ММО со скоростью 4 К/мин непосредственно на предметном столике поляризационного микроскопа удалось проследить эволюцию формирования дендрита, представленного на рис. 4, т.е. наблюдать образование всех промежуточных стадий от многогранных ламелей до сильно разветвленных дендритов. В самом начале кристаллизации образуются ромбовидные ламели, затем они группируются, образуя дендриты с четырьмя и шестью разветвлениями; при дальнейшей кристаллизации толщина структур возрастает, и образуются многослойные дендриты в виде ромашек.

В случае 30%-ного раствора сополимера СПЭ в ММО наблюдается наиболее типичная морфологическая картина кристаллосольвата - плавающий дендрит в растворе, обладающий различной ориентацией вдоль осей кристалла, который затем формируется в ветвобразный разветвленный дендрит.

Определенное влияние на формирование морфологии полимерных кристаллосольватов оказывает фазовый состав растворов. В отличие от микрофотографий равновесного кристаллосольвата, представленного, на рис. 4, для системы, содержащей 10% ГП-10 в моногидрате ММО обнаружена дефектность [1]. Одновременная и независимая кристаллизация кристаллосольвата и ММО приводит к наложению морфологических картин двух фаз. В образце наряду с дендритными образованиями кристаллосольвата с той же морфологией, что и для 40%-го раствора ГП-10 в ММО, ярко проявляются реплики от игольчатых кристаллов ММО.

Совокупность экспериментальных данных, полученных с помощью методов поляризационной микроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа, а именно, результаты исследования фазового состояния системы ГП-10 – моногидрат ММО, определения температурно-концентрационных границ фазовых переходов, идентификации структуры сформировавшихся фаз, позволила построить диаграмму фазового состояния этой системы, представленную на рисунке 5.

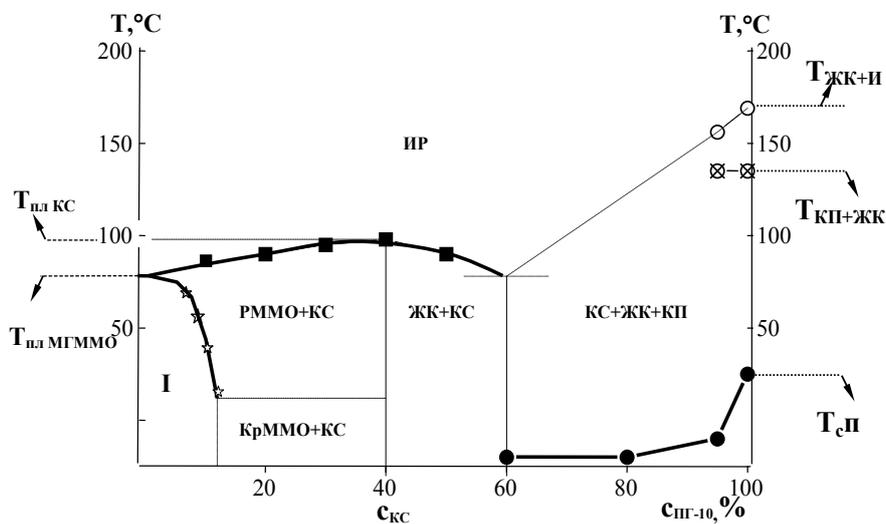


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма системы ГП-10 – моногидрат ММО

Как следует из построенной диаграммы, в области, лежащей ниже $T_{пл}$ моногидрата ММО и до массовой концентрации ГП-10 ($C_{ГП-10}$) менее 15%, существует равновесие между двухфазными системами кристаллический растворитель (Кр ММО)+кристаллосольват (КС) и расплав растворителя (РММО)+кристаллосольват. Выше $T_{пл}$ моногидрата ММО и до равновесной концентрации кристаллосольвата ($C_{КС} = 40\%$, мольное соотношение моногидрата ММО к ГП-10, равно 5:1), отвечающей составу кристаллосольвата, существует равновесие между РММО+кристаллосольват и изотропным раствором (ИР).

Бинодаль определяет температурно-концентрационную границу перехода двухфазной системы в изотропном растворе. Резкий изгиб кривой фазового равновесия между фазами Кр ММО+кристаллосольват и РММО+кристаллосольват обусловлен изменением состава фазы ММО+Н₂О+ГП-10 в процессе образования кристаллосольвата. Формирование фазы кристаллосольвата, по всей видимости, сопряжено с перераспределением воды в системе, а именно, с отрывом молекул Н₂О от моногидрата ММО, связанного с ГП-10, и перемещением их в фазу растворителя, что приводит к уменьшению $T_{пл}$ фазы моногидрата ММО и, соответственно, изменению хода кривой равновесия.

Построенная кривая ликвидуса моногидрата ММО в системе моногидрата ММО + ГП-10 полностью совпадает с ходом кривых равновесия на фазовой диаграмме ранее описанной в работе [23].

При концентрации ГП-10 более $C_{кс}$ наступает равновесие между фазами КС + «ЖК-сольват» и ИР. Об образовании фазы «ЖК-сольват» свидетельствуют рассмотренные выше данные РСА и ход концентрационной кривой температуры стеклования (T_c).

Все вышеизложенное дает возможность сделать заключение о высокой растворяющей способности ММО не только по отношению к гидрофильным гидроксилсодержащим природным полимерам, но и гидрофобным сополиэфирам, причем степень эффективности взаимодействия ММО с алкиленароматическими сополиэфирами возрастает с уменьшением длины и объемной доли гибкой алифатической составляющей в макромолекулах сополиэфиров.

Чрезвычайно интересным аспектом процесса образования кристаллосольватов в системе сополиэфир – моногидрат ММО, является миграция воды в растворе в процессе формирования кристаллосольвата, приводящая к изменению фазового состояния системы. Так, при повышенных температурах аморфизованный сольват является однофазной системой, но в процессе кристаллизации гидрофобные полярные группы макромолекул сополиэфиров вытесняют из моногидрата ММО молекулы воды в фазу свободного растворителя, в результате чего происходит фазовое равновесие с жидким раствором обедненного водой ММО.

Построенная фазовая диаграмма показала, что имеет место существование фазового расщепления в аморфной области. Это явление представляет интерес как новый научный факт, впервые обнаруженный для этих систем. Однако этот эффект также имеет важное технологическое значение, поскольку фазовое состояние системы предопределяет ее кинетические особенности в процессах полимеризации, равно как и на различных стадиях формирования конечных продуктов, в частности, высокопрочных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Голова Л.К., Макаров И.С., Матухина Е.В., Купцов С.А., Шамбилова Г.К., Куличихин В.Г. Кристаллосольваты термотропных алкиленароматических сополиэфиров и поли-*m*-фениленизофталамида с *N*-метилморфолин-*N*-оксидом //Высокомол. соед. Сер. А, 2008. - Т. 50, № 6. - С. 1020-1036.
- [2] Куличихин В.Г., Древаль В.Е., Шаталова А.М., Голова Л.К., Билибин А.Ю. Растворы смесей целлюлозы и жидкокристаллических полимеров в *N*-метилморфолин-*N*-оксиде: фазовые переходы, реология, механические свойства экструдатов //Высокомол. соед. А. 2002. Т. 44. №12. С.2199.
- [3] Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. //Macromol.Chem.Rapid.Commun.- 1986. - Vol. 6.- P. 601.
- [4] Skrifvars M. PhD Chem. Helsinki: Univ. Helsinki, 2000.
- [5] Jackson W., Kuhfuss H.F. //J.Polymer Sci.: Polymer Chem.- 1976.- Vol. 14.- P. 2043.
- [6] Голова Л.К., Матухина Е.В., Купцов С.А., Кузнецова Л.К., Макаров И.С., Билибин А.Ю., Куличихин В.Г. //Тез. докл. III Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация». Иваново, 2004.- С.17.
- [7] Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Плотникова Е.П., Шамбилова Г.К., Купцов С.А., Матухина Е.В., Билибин А.Ю. //Тез. докл. 22 симпозиума по реологии. Валдай, 2004.- С.37.
- [8] Котомин С.В. Молекулярные композиты и смеси полиамидбензимидазол – полиариленсульфон //Высокомол. соед. Сер.А, 2003. - Т. 45, № 3. – С. 460-467.
- [9] Иовлева М.М., Бандурян С.И. Некоторые пути достижения жидкокристаллической структуры в системах волокнообразующий полимер-растворитель //Хим. волокна, 1995. - № 2. – С. 9-12.
- [10] Papkov S.P. Rheological properties of abisotropic poly-(para-benzamide) solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 12, № 9. – P. 1753-1770.
- [11] Иовлева М.М. Фазовые диаграммы волокнообразующих полимеров //Хим. волокна, 2000. - № 4. – С. 20-25.

- [12] Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. - Изд. Саратовского госуниверситета, 1995.
- [13] Смирнова В.М., Иовлева М.М. Методы спектра мутности и исследования растворов волокнообразующих полимеров. - М.: НИИТЭХИМ, 1980. - 40 с.
- [14] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Vinogradov G.V., Tager A.A. Effect of the solvent nature on the rheological properties of concentrated solutions of different polymers //Europ. Polymer J., 1973. - Vol. 9, № 1. - P. 85-99.
- [15] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Botvinnik G.O. Approach to generalization of concentration dependencies of zero-shear viscosities in polymer solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 11, № 6. - P. 1055-1076.
- [16] Шамбилова Г.К. Аномальный характер температурной зависимости вязкости растворов жесткоцепных полимеров как следствие фазового перехода //Вестник КазНТУ, 2009. - № 6(76). - С. 182-184.
- [17] Шамбилова Г.К., Древаль В.Е., Котомин С.В., Куличихин В.Г. Вязкость и температурные переходы в растворах полиамидбензимидазола и его смесей с полисульфоном в диметилацетамиде //Высокомолекуляр. соед. Сер. А, 2010. - Т. 52, № 1.- С.3-10.
- [18] Смирнова В.Н., Прозорова Г.Е., Иовлева М.М., Папков С.П. К оценке жесткости макромолекул полиамидбензимидазола в растворах //Высокомолекуляр. соед. Сер. Б, 1983. - Т. 25, № 7. - С. 527-529.
- [19] Иовлева М.М. Физико-химические аспекты рассмотрения роли и механизмов действия хлорида лития в растворах волокнообразующих полимеров //Хим. волокна, 2001. - № 3. - С. 10-13.
- [20] Голова Л.К., Кузнецова Л.К., Плотникова Е.П., Матухина Е.В., Макаров И.С., Билибин А.Ю., Куличихин В.Г. //Тез. докл. Малого полимерного конгресса. - Москва, 2005. - С. 44.
- [21] Шамбилова Г.К. Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер - N-метилморфолин - N-оксид //Вестник КарГУ. Сер. химия, 2010. - № 3(59).- С. 23-26.
- [22] Муратбекова А.А., Шамбилова Г.К., Татеева А.Б. Структурно-морфологические особенности систем, содержащих кристаллосольваты //Вестник КарГУ. Сер. химия, 2010. - № 3(59).- С. 84-87.
- [23] Chanzy Y., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J., Phase behavior of the quasi-ternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water and cellulose //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1982. - Vol. 20, № 10. - P. 1909-1924.

REFERENCES

- [1] Golova L.K., Makarov I.S., Malihina E.V., Kuptsov S.A., Shambilova G.K., Kulichikhin V.G. Crystal solvates alkylene aromatic thermotropic copolyesters and poly-m-phenylene isophthalamide with N-methylmorpholine-N-oxide // Vysokomol. Comm. Ser. But, 2008. - V. 50, № 6.- pp 1020-1036. (in Russ.).
- [2] Kulichikhin V.G., Dreval V.E., Shatalova A.M., Golova L.K., Bilibin A.Y. Solutions of mixtures of cellulose and liquid crystal polymers in N-methylmorpholine-N-oxide phase transitions, rheology, mechanical properties of the extrudates // Vysokomol. Comm. A. 2002. T. 44. №12. p.2199. (in Russ.).
- [3] Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S. //Macromol.Chem.Rapid.Commun.- 1986. - Vol. 6.- P. 601.
- [4] Skrifvars M. PhD Chem. Helsinki: Univ. Helsinki, 2000.
- [5] Jackson W., Kuhfuss H.F. //J.Polymer Sci.: Polymer Chem.- 1976.- Vol. 14.- P. 2043.
- [6] Golova L.K., Matukhina E.V., Kuptsov S.A., Kuznetsova L.K., Makarov I.S., Bilibin A., Kulichikhin V.G. // Proc. rep. III International scientific conference "Kinetics and mechanism of crystallization. Nanocrystallization. Biokristallizatsiya." Ivanovo, 2004.- P.17. (in Russ.).
- [7] Golova L.K., Kuznetsova L.K., Plotnikova E.P., Shambilova G.K., Kuptsov S.A., Matukhina E.V., Bilibin A.Y. // Proc. rep. 22 Symposium on rheology. Valdai, 2004.- P.37. (in Russ.).
- [8] Kotomin S.V. Molecular composites and blends poliamidbenzimidazol - poliarilensulfon // Vysokomolekulyarnye. Comm. Ser.A, 2003. - V. 45, № 3. - p. 460-467. (in Russ.).
- [9] Iovleva M.M., Banduryan S.I. Some ways to achieve a liquid crystal structure in the systems spinning polymer-solvent // Chem. fiber, 1995. - № 2. - p. 9-12. (in Russ.).
- [10] Papkov S.P. Rheological properties of abisotropic poly-(para-benzamide) solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 12, № 9. - P. 1753-1770.
- [11] Iovleva M.M. Phase diagrams of fiber-forming polymers // Khimvolokno, 2000. - № 4. - pp 20-25. (in Russ.).
- [12] Klenin V.I. Thermodynamics of systems with flexible chain polymers. - Ed. Saratov State University, 1995. (in Russ.).
- [13] Smirnova V.M., Iovleva M.M. Methods range turbidity and research solutions of fiber-forming polymers. - M.: НИИТЕХИМ, 1980. - 40 p. (in Russ.).
- [14] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Vinogradov G.V., Tager A.A. Effect of the solvent nature on the rheological properties of concentrated solutions of different polymers //Europ. Polymer J., 1973. - Vol. 9, № 1. - P. 85-99.
- [15] Dreval V.E., Malkin A.Ya., Botvinnik G.O. Approach to generalization of concentration dependencies of zero-shear viscosities in polymer solutions //J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1973. - Vol. 11, № 6. - P. 1055-1076.

[16] Shambilova G.K. Anomalous temperature dependence of the viscosity of solutions of rigid polymers as a result of the phase transition // Herald of KazNTU, 2009. - № 6 (76). - p. 182-184. (in Russ.).

[17] Shambilova G.K., Dreval V.E., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G. The viscosity and thermal transitions in solutions poliamidbenzimidazola and mixtures thereof with polysulfone in dimethylacetamide // Vysoko-. Comm. Ser. A 2010.-V. 52, № 1.- p.3-10. (in Russ.).

[18] Smirnova V.N., Prozorova G.E., Iovleva M.M., Papkov S.P. By the estimation of the stiffness of the macromolecules in solution poliamidbenzimidazoda // Vysokomolekulyarnye. Comm. Ser. B, 1983. - V. 25, № 7. - pp 527-529. (in Russ.).

[19] Iovleva M.M. Physico-chemical aspects of the review of the role and mechanisms of action of lithium chloride in solution of fiber-forming polymers // Chem. fiber, 2001. - № 3. - p. 10-13. (in Russ.).

[20] Golova L.K., Kuznetsova L.K., Plotnikova E.P., Matukhina E.V., Makarov I.S., Bilibin A., Kulichikhin V.G. //Thes. rep. Lesser polymer congress. - Moscow, 2005. - P. 44. (in Russ.).

[21] Shambilova G.K. Phase equilibrium and morphological characteristics of the polymer systems - N-methylmorpholine - N-oxide // Bulletin of the University. Ser. Chemistry, 2010. - № 3 (59) .- p. 23-26. (in Russ.).

[22] Muratbekova A.A., Shambilova G.K., Tateeva A.B. Structural and morphological features of systems containing crystal solvates // Bulletin of the University. Ser. Chemistry, 2010. - № 3 (59) .- p. 84-87. (in Russ.).

[23] Chanzy Y., Nawrot S., Peguy A., Smith P., Chevalier J., Phase behavior of the quasiiternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water and cellulose // J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed., 1982. – Vol. 20, № 10. – P. 1909-1924.

АЛКИЛЕН ХОШ ИІСТІ ПОЛИМЕРЛЕР МЕН СОПОЛИМЕРЛЕРДІН ЕРУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

Г. К. Шамбилова¹, З. Д. Абдықадырова²

¹Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан,

²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: алкилен хош иісті полимерлер, сополиэфирлер, сольваттар кристалы, фазалы тепе-теңдік, гетерофазалық жүйелер.

Аннотация. Мақалада алкилен хош иісті полимерлер мен изотроптық поли-*m*-фениленизофталамидтің N-метилморфолин-N-оксид (ММО) карама-қарсы еріткішінде еру процесі зерттелінген. Беріктігі жоғары және кызуға төзімді талшықтарды алуға болатын басқа да қатты тізбекті полимерлер үшін бұл еріткішті қолдандың жаңа қырлары қарастырылған. ММО-ның су жұқпайтын полимерлер үшін жоғары ерітуші қабілетке ие екендігі анықталған, мұның нәтижесінде құрамы әртүрлі сольваттар кристалының (КС) пайда болады. Сұйық кристаллды құрылымның пайда болуына жауап беретін 140-185°C диапазонындағы кристалл фазалардың пайда болуына сәйкес келетін фазалық ауысулар температурасының мәні алынған. Аморфты еріткіштердің фазалық ыдырау құбылысының барлық жартылай қатты тізбекті және қатты тізбекті полимерлер үшін ортақ құбылыс болып табылатындығы көрсетілген. Сольваттар кристалының қалыптасу сатысы калориметрия мен әртүрлі рентген құрылымдық талдауды сканерлейтін поляризациялық микроскопия әдістері арқылы талданған.

Поступила 03.12.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 18.12.2015.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

8,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.