

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) ХІІ

1970

№ 6

УДК 678.674:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ НА СВОЙСТВА ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИПИНАТА

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча

В настоящее время установлено, что в поверхностных слоях вблизи границы раздела полимер — твердая фаза уменьшается подвижность полимерных цепей и ограничивается их конформационный набор [1], в результате чего свойства полимера, находящегося в пограничном слое, значительно отличаются от свойств полимера в объеме. При этом характер и интенсивность взаимодействия полимера с наполнителем определяется как гибкостью макромолекул полимера, так и сродством полимера к твердой поверхности [1]. Ранее при исследовании модельных полиуретановых систем нами было показано [2—4], что кинетические и термодинамические свойства этих систем определяются гибкостью олигоэфирного блока цепи. Поэтому можно предположить, что изменение свойств полиуретанов при введении в них наполнителей будет отражать, прежде всего, изменение подвижности олигоэфирных участков цепей. В связи с этим представлялось целесообразным исследовать влияние границы раздела с твердым телом на свойства исходного олигомерного полизифира, так как это позволит более однозначно интерпретировать свойства наполненных полиуретановых систем. Следует отметить, что изучение влияния твердой поверхности на свойства кристаллизующихся олигомеров представляет также самостоятельный интерес, поскольку до настоящего времени объектами исследования являлись почти исключительно наполненные кристаллизующиеся полимеры с большими молекулярными весами [5—8].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран олигоэтиленгликольдипинат (ЭА) с молекулярным весом 2000, который хорошо кристаллизуется [2] и в обычных условиях представляет собой твердое хрупкое вещество. Наполнителями служили аэросил с удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$ и коллоидный графит марки С-1 со средним размером частиц 4 мк . Принимая удельный вес графита равным $2,3 \text{ г}/\text{см}^3$, расчетная (геометрическая) удельная поверхность графита составляет около $0,675 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание наполнителей в образцах составляло: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, и 50 вес. ч. графита и 0,1; 0,5; 1; 5 и 10 вес. ч. аэросила на 100 ч. ЭА. Введение наполнителей осуществляли путем приготовления механической смеси и последующего смешения в расплаве при 80° в течение 1 часа. Калориметрические исследования проводили на установке, использовавшейся в предыдущих работах [2—4]. Исследовали образцы, полученные закалкой в расплаве жидкого азота, нагретого до 100° (закаленные образцы), а также образцы, полученные изотермической кристаллизацией из расплава при 41° в течение 2 час. с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью около $0,2$ — $0,5 \text{ град}/\text{мин}$ совместно с термостатом (отожженные образцы). Вес образцов составлял $0,25$ — $0,3 \text{ г}$. Скорость нагрева не превышала $1,5 \text{ град}/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение

Графики температурного хода теплоемкости некоторых наполненных закаленных и отожженных образцов приведены на рис. 1. Аналогичные графики были построены для всех исследованных систем. Как видно из рис. 1, а, наличие 1 вес. ч. графита приводит к изменению температурного положения, а также ширины интервала кристаллизации закаленного об-

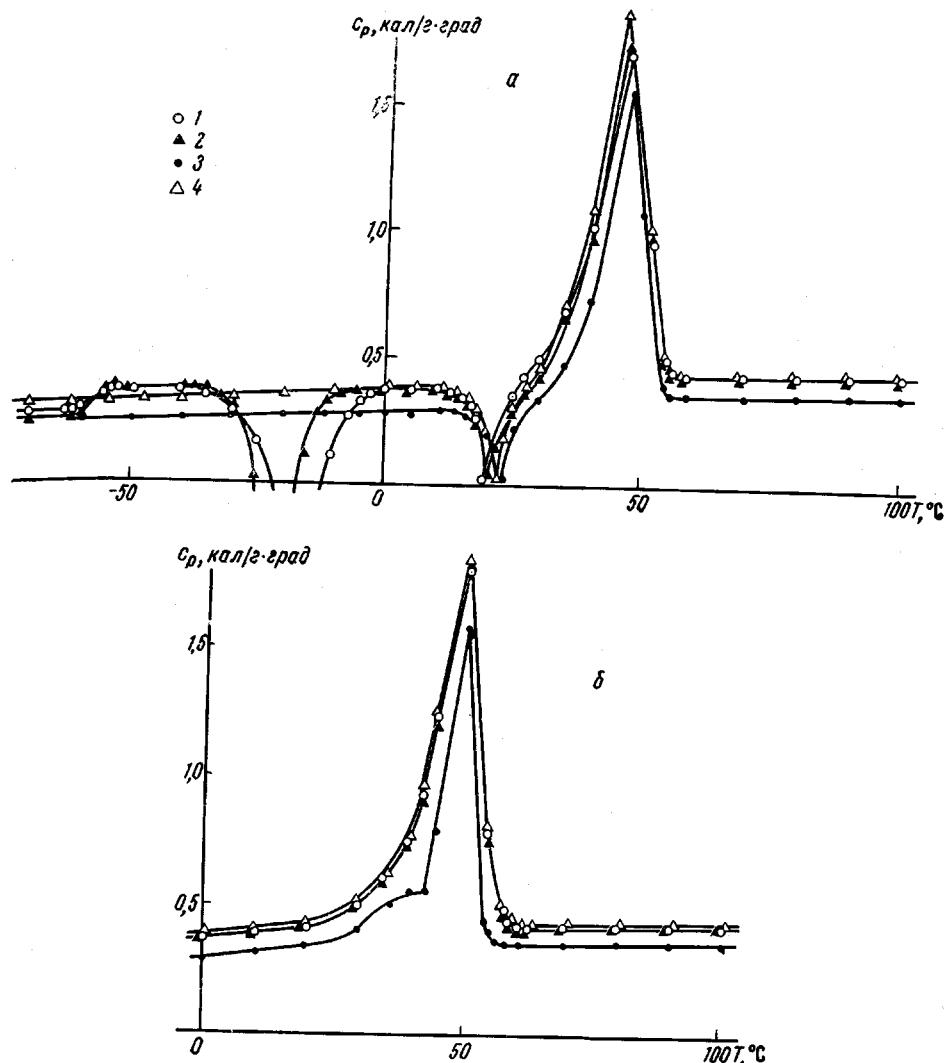


Рис. 1. Теплоемкость закаленных (а) и отожженных (б) образцов наполненного ЭА
Содержание наполнителя: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 50 ч. графита и 4 — 10 ч. аэросила

разца из высокоэластического состояния. Кроме того, наблюдается некоторое смещение пика второй кристаллизации [2] при 19° в область более высоких температур. При этом с повышением содержания графита тепловой эффект первой кристаллизации и скачок теплоемкости при стекловании ΔC_p сначала несколько возрастают (рис. 2, табл. 1), а затем уменьшаются. Кристаллизация из высокоэластического состояния не наблюдается при содержании графита более 10 вес. ч. Теплоемкость систем, наполненных графитом, при увеличении содержания наполнителя уменьшается. Для систем ЭА — аэросил не обнаружено стеклования и кристаллизации

из высокоэластического состояния при содержании аэросила 1 вес. ч. При этом с увеличением содержания аэросила наблюдается тенденция к некоторому повышению теплоемкости наполненного олигомера. Тепловые эффекты плавления закаленных образцов оценить не представляется возможным ввиду наложения процессов второй кристаллизации и начала плавления (рис. 1, а).

Кривые плавления отожженных образцов представлены на рис. 1, б. Эти кривые характеризуются наличием линейного участка в интервале от

0 до 20°, после которого следует плавный подъем, переходящий в пик плавления. При повышении содержания графита более 30 вес. ч. на кривых теплоемкости наблюдается появление площадки при температуре около 40°. Кроме того, с повышением содержания графита происходит сужение интервала плавления (температура конца плавления смещается от 60° для ненаполненного ЭА до 55° для системы ЭА — 50 вес. ч. графита), а также некоторое понижение температуры пика плавления от 52° для ненаполненного олигомера до 50° для системы ЭА — 50 вес. ч. графита. Значения теплоемкости наполненных систем уменьшаются с увеличением содержания графита. Тепловые эффекты плавления этих систем с повышением содержания графита обнаруживают тенденцию к уменьшению (рис. 2, табл. 2) *. Кривые теплоемкости ЭА, наполненного аэросилом, отличаются более

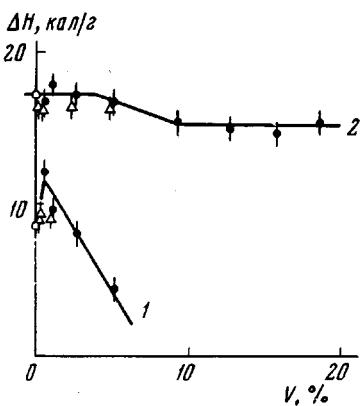


Рис. 2. Зависимость тепловых эффектов кристаллизации из высокоэластического состояния (1) и плавления отожженных образцов (2) от объемного содержания наполнителей

плавным ростом в интервале от 20° до температуры плавления. При этом температура пика плавления слегка понижается (до 52° для системы ЭА — 10 вес. ч. аэросила), однако ширина интервала плавления остается практически неизменной. С повышением содержания аэросила наблюдается вначале уменьшение, а затем некоторое возрастание абсолютного значения теплоемкости как в области кристаллического состояния (табл. 2), так и в области расплава. Значения тепловых эффектов плавления наполненных аэросилом систем, как и в случае образцов, наполненных графитом (значения теплот фазовых превращений и абсолютных значений теплоемкости в табл. 1 и 2 приводятся в расчете на 1 г олигомера), с увеличением концентрации наполнителя несколько поникаются (табл. 2, рис. 2).

Как видно из табл. 1, введение наполнителей в олигомер приводит к изменению ширины интервалов стеклования и кристаллизации из высокоэластического состояния, а также величины тепловых эффектов кристаллизации и абсолютного значения скачка теплоемкости при стекловании закаленных образцов. Характер зависимости тепловых эффектов кристаллизации из высокоэластического состояния ΔH_{kp} от содержания наполнителей иллюстрируется рис. 2 (кривая 1). Из рисунка видно, что для систем, наполненных графитом, величина ΔH_{kp} изменяется немонотонно, проходя через максимум, соответствующий содержанию наполнителя 0,55 об. %. Эти результаты можно интерпретировать, исходя из общего механизма взаимодействия полимеров с наполнителями [1], в соответствии с которым наличие твердой поверхности приводит, с одной стороны, к огра-

* Приведенное в предыдущей работе [2] значение теплового эффекта плавления 18,8 кал/г относится к образцу, в котором при нагреве происходит рекристаллизация, следовательно тепловой эффект последней накладывается на тепловой эффект плавления.

Таблица 1

Влияние наполнителей на стеклование и кристаллизацию из высокоэластического состояния ЭА-2000

Содержание наполнителя		Интервал стеклования, °C		Скачок теплопроводности при стекловании*, ккал/г·град	Интервал кристаллизации, °C		Тепловой эффект кристаллизации, ккал/г
		начало	конец		начало	конец	
вес. ч. на 100 ч. ЭА	об. %						
Графит							
0	0	-62	-53	0,108	-40	-5	8,55
1	0,55	-60	-54	0,138	-35	-12	12,05
2	1,10	-60	-55	0,120	-37	-12	9,65
5	2,66	-60	-52	0,114	-40	-12	9,05
10	5,10	-60	-52	0,086	-40	-10	4,42
Аэросил							
0,1	0,06	-60	-53	0,112	-39	-8	8,65
0,5	0,28	-60	-52	0,126	-39	-10	9,60
1	0,53	-60	-53	0,112	-40	-10	9,40

* В расчете на 1 г олигомера.

Таблица 2

Влияние наполнителей на степень кристалличности отожженных образцов ЭА-2000

Содержание наполнителя		ΔH_m^* , ккал/г	C_p^* , ккал/г·град	Степень кристалличности, рассчитанная по формуле:	
				(2)	(3)
вес. ч. на 100 ч. ЭА	об. %				
Графит					
0	0	17,05	0,382	0,58	0,56
1	0,55	16,95	0,384	0,58	0,55
2	1,1	17,95	0,385	0,57	0,59
5	2,66	17,25	0,389	0,55	0,57
10	5,1	16,65	0,382	0,58	0,54
20	9,35	15,4	0,365	0,67	0,51
30	12,8	15,05	0,353	0,74	0,50
40	15,9	14,9	0,346	0,78	0,49
50	18,7	15,3	0,345	0,79	0,51
Аэросил					
0,1	0,05	16,4	0,380	0,59	0,54
0,5	0,24	16,5	0,373	0,63	0,54
1	0,48	16,2	0,355	0,74	0,53
5	2,4	15,7	0,386	0,57	0,52
10	4,9	15,1	0,392	0,54	0,50

* В расчете на 1 г олигомера.

ничению подвижности макромолекул в «граничных» слоях, а с другой — способствует понижению плотности упаковки (разрыхлению) полимера. Ранее [2] было установлено, что ΔH_{kp} закаленного образца ненаполненного ЭА-2000 значительно меньше теплоты плавления, в связи с чем было сделано предположение, что это объясняется высокой скоростью дополнительной кристаллизации олигомера при закалке благодаря эффекту за-

родышеобразования, обусловленному возможностью существования в расплаве ЭА-2000 ассоциатов макромолекул, связанных между собой водородными связями с участием концевых гидроксильных групп. Таким образом, возрастание $\Delta H_{\text{кр}}$ для образца с объемным содержанием графита 0,55 можно объяснить преобладающим влиянием при малых процентах наполнения эффекта разрыхления структуры, в результате чего число «собственных» зародышей кристаллизации в расплаве олигомера уменьшается, приводя к замедлению дополнительной кристаллизации при закалке и соответственно к возрастанию $\Delta H_{\text{кр}}$. Увеличение содержания наполнителя, очевидно, сопровождается переходом все большего числа макромолекул в «граничные» слои, которые могут способствовать кристаллизации благодаря понижению подвижности и ориентации входящих в эти области макромолекул. Это предположение подтверждается сдвигом интервала кристаллизации образцов с малыми содержаниями обоих наполнителей (табл. 1) в область более низких температур, что эквивалентно уменьшению степени переохлаждения при кристаллизации из расплава. Вместе с тем ввиду значительного различия в величине геометрических поверхностей графита и аэросила можно предположить, что взаимодействие олигомера с аэросилом отличается от взаимодействия его с графитом. Для выяснения этого отличия представляет интерес сравнить величину поверхностей обоих наполнителей в образцах, в которых кристаллизация из высокоэластического состояния уже не наблюдается. Нулевое значение $\Delta H_{\text{кр}}$ может быть обусловлено связыванием всех макромолекул олигомера с поверхностью наполнителя, что будет приводить к ускорению кристаллизации из расплава. При этом обычно предполагается [9], что вследствие конкуренции макромолекул за «посадочное» место и эффекта исключенного объема с поверхностью наполнителя будет связываться не вся молекула, а лишь одна из ее функциональных групп, способная к наибольшему физическому взаимодействию. Как следует из приведенных выше данных, введение наполнителей в олигомер приводит к изменению характера зародышеобразования. Очевидно, это может быть обусловлено частичным разрушением существовавших в расплаве ассоциатов макромолекул, связанных между собой водородными связями, и образованием новых зародышей в адсорбированном слое. В качестве первого приближения можно предположить, что плотность упаковки макромолекул в адсорбированном слое приближается к плотности упаковки в кристалле. Исходя из параметров элементарной ячейки полиэтиленадипината ([10], см. ниже), находим, что площадь, занимаемая одной макромолекулой на поверхности наполнителя, равна $\sim 40 \text{ \AA}^2$. Выше указывалось, что кристаллизация из высокоэластического состояния не наблюдается для систем ЭА — 20 вес. ч. графита и ЭА — 5 вес. ч. аэросила. Общая поверхность наполнителей в этих системах составляет соответственно около $12 \cdot 10^{18}$ и $10 \cdot 10^{20} \text{ \AA}^2$ (мы пре-небрегаем при этом возможным наличием пор в твердых частичках, поскольку обычно диаметр пор меньше размеров макромолекул [11]). С другой стороны, величина поверхности, необходимой для связывания всех макромолекул олигомера, составляет около 10^{22} \AA^2 для системы ЭА — 20 вес. ч. графита и ЭА — 5 вес. ч. аэросила, что значительно больше поверхности наполнителя в системе ЭА — 20 вес. ч. графита, однако всего на порядок больше поверхности аэросила в системе ЭА — 5 вес. ч. аэросила.

Если наша исходная предпосылка о том, что исчезновение процессов стеклования и кристаллизации из высокоэластического состояния объясняется адсорбционным связыванием макромолекул олигомера с наполнителем, верна, то полученные выше результаты свидетельствуют о различных уровнях взаимодействия олигомера с графитом и аэросилом: в системах ЭА — аэросил с поверхностью наполнителя взаимодействуют отдельные макромолекулы или пачки, в то время как для систем ЭА — графит с поверхностью наполнителя связываются, по-видимому, вторичные надмолекулярные структуры, существование которых в расплавах

различных полимеров является экспериментально доказанным фактом [12]. Явление адсорбции на твердых поверхностях надмолекулярных образований было установлено при исследовании как умеренно концентрированных растворов [13], так и блочных полимеров [14]. В настоящее время трудно найти исчерпывающее объяснение различию в особенностях взаимодействия с олигомером графита и аэросила, однако можно предположить, что при этом определяющую роль играет величина поверхности твердой фазы.

Представляет интерес оценить толщину слоя граничных (адсорбированных на твердой поверхности) макромолекул для системы ЭА — 5 вес. ч. аэросила. Если упрощенно представить частички наполнителя в виде сфер радиусом r , а толщину адсорбированного слоя обозначить через Δr , то объем адсорбированного слоя вокруг одной частички наполнителя равен $V = \frac{4}{3} \pi [(r + \Delta r)^3 - r^3]$. С другой стороны, объемная доля граничных макромолекул в системе равна $(1 - f)c$ (где f — доля макромолекул, не связанных с поверхностью наполнителя, c — общая объемная доля полимера в системе). Приравнивая отношение объема адсорбированного слоя вокруг одной частички наполнителя к объему этой частички и отношение общей объемной доли граничных макромолекул к объемной доле наполнителя в системе, можно написать [15]

$$\left(\frac{r + \Delta r}{r} \right)^3 - 1 = (1 - f) \frac{c}{1 - c} \quad (1)$$

Используя значения $(1 - f) \approx 0,1$ и $c = 0,975$ для системы ЭА — 5 вес. ч. аэросила, получаем $\Delta r/r \approx 0,8$. Так как частички аэросила имеют средний диаметр около 250 Å, то, следовательно, для данной системы толщина адсорбированного слоя равна $\Delta r \approx 100$ Å. Эта величина хорошо согласуется с аналогичным значением, полученным в результате исследования вязкости поливинилхлорида, наполненного аэросилом [16].

Существенный интерес представляет собой вопрос о влиянии наполнителей на степень кристалличности наполненных полимеров. Рассчитаем степень кристалличности отожженных образцов. Известно, что для расчета степени кристалличности ненаполненного олигомера необходимо знать значения плотности образцов со 100%-ной кристалличностью ρ_k , полностью аморфного образца ρ_a и исследуемого образца ρ при одной и той же температуре. В соответствии с [10] полиэтиленадипинат в кристаллическом состоянии обладает моноклинной элементарной ячейкой, в которую входят две макромолекулы. Пользуясь значениями параметров элементарной ячейки, приведенными в [10] ($a = 5,47$, $b = 7,23$, $c = 11,72$ Å и $\beta = 113,5^\circ$), рассчитаем рентгенографическую плотность кристаллического ЭА, которая равна $\rho_k = 1,345$ г/см³. Плотность аморфного ЭА определяли путем экстраполяции кривой удельного объема расплава * до 20°. $\rho_a = 1,217$ г/см³. Плотность исследуемого образца $\rho = 1,282$ г/см³ определяли методом гидростатического взвешивания в изооктане при 20°. Исходя из этих значений, расчетная (объемная) степень кристалличности ненаполненного отожженного образца ЭА-2000 равна ~0,56.

Степень кристалличности полимеров можно также оценить по получаемым непосредственно в эксперименте значениям теплоемкости при 0°. В соответствии с методом, предложенным одним из нас [17], степень кристалличности x_1 при 0° равна

$$x_1 = \frac{(K/K_0)^{\frac{1}{3}} \cdot 7,65 - C_p}{2,7} \quad (2)$$

где C_p — значение теплоемкости, приходящейся на моль эквивалентных осцилляторов [18] в повторяющемся звене полимера при 0°, K и K_0 —

* Авторы выражают благодарность А. А. Ткаченко за проведение дилатометрического исследования ЭА-2000.

константы из уравнения Куна — Марка — Хаувинка для характеристической вязкости в θ-растворителях для исследуемого и «стандартного» полимеров (полиэтилена) соответственно. Используя полученное экспериментально значение теплоемкости при 0° для ненаполненного ЭА $C_p = 0,382 \text{ кал}/\text{г}\cdot\text{град}$ (табл. 2) и принимая число эквивалентных осцилляторов в мономерном звене ЭА равным 12, получаем $C_p = 5,48 \text{ кал}/\text{град}\cdot\text{моль}$ осцилляторов. Далее, подставляя в выражение (2) значения $K_0 = 2300 \cdot 10^{-6}$ [19] и $K = 1780 \cdot 10^{-6}$ [2, 20], получаем $x_1 = 0,58$, что находится в хорошем согласии с полученным ранее значением $x = 0,56$. Эти результаты можно использовать для расчета энталпии плавления образца со 100%-ной кристалличностью $\Delta H_{\text{пл}}$ согласно зависимости

$$x_2 = \Delta H_{\text{пл}}^*/\Delta H_{\text{пл}}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}^*$ — энталпия плавления образца с кристалличностью x_2 . В нашем случае $\Delta H_{\text{пл}}^* = 17,05 \text{ кал}/\text{г}$ (табл. 2). Таким образом, для ЭА-2000 $\Delta H_{\text{пл}} = 29,4\text{--}30,5 \text{ кал}/\text{г}$ или $\Delta H_{\text{пл}} = 5,05\text{--}5,26 \text{ ккал}/\text{моль}$ звеньев.

В табл. 2 представлены расчетные значения степени кристалличности для исследованных нами образцов наполненных олигомеров, закристаллизованных в идентичных условиях. Как видно из таблицы, степень кристалличности систем ЭА — графит до содержания наполнителя менее 10 вес. ч. остается в пределах ошибки постоянной, причем наблюдается удовлетворительное соответствие между значениями x , рассчитанными по уравнениям (2) и (3). Отсюда следует, что в этом интервале концентраций наполнителя полимерный компонент систем ЭА — графит можно считать двухфазным, т. е. состоящим только из кристаллических и аморфных областей, аналогичных по своим свойствам ненаполненному олигомеру. С повышением концентрации графита более 10 вес. ч. наблюдается прогрессивное возрастание расхождения между значениями x , рассчитанными по уравнениям (2) и (3): x_1 возрастает, в то время как x_2 обнаруживает тенденцию к некоторому уменьшению. Качественно аналогичная картина наблюдается и для систем, содержащих аэросил, с той разницей, что для этих систем x_2 равномерно уменьшается с увеличением содержания наполнителя, в то время как x_1 вначале возрастает, а при содержании аэросила более 1 вес. ч. начинает понижаться (табл. 2). Нам представляется, что обнаруженное нами расхождение между значениями степени кристалличности, рассчитанными по формулам (2) и (3), является принципиальным и объясняется тем, что x_1 и x_2 характеризуют различные уровни упорядоченности в полимерах. Величина x_2 является мерой относительного содержания кристаллической и аморфной фаз в системе и в этом смысле аналогична значению степени кристалличности, определяемому рентгенографически. Но поскольку величина теплоемкости определяется интенсивностью молекулярной подвижности, то, следовательно, значения x_1 , полученные по формуле (2), выражают собой относительное содержание макромолекул, подвижность которых меньше, чем у макромолекул в аморфных областях. Поэтому результаты, полученные калориметрическим методом определения степени кристалличности полимеров по абсолютному значению теплоемкости, по своему физическому смыслу приближаются к результатам определения кристалличности методом ядерного магнитного резонанса.

Анализ данных, представленных в табл. 2, в свете изложенных выше соображений показывает, что в системе ЭА — графит с повышением содержания наполнителя относительная доля кристаллических областей уменьшается незначительно, в то время как значительно возрастает число макромолекул с пониженной подвижностью. Об этом также свидетельствует уменьшение абсолютного значения теплоемкости при 0° (табл. 2). Поскольку можно с уверенностью сказать, что величина теплоемкости кристаллических областей является нижним возможным пределом значений теплоемкости для полимера, то уменьшение теплоемкости системы и

возрастание значения x_1 при повышении концентрации графита однозначно свидетельствует об уменьшении подвижности, по крайней мере, части макромолекул, находящихся в аморфных областях олигомера. Этот вывод подтверждается также тем, что теплоемкость систем, содержащих большие количества графита, в расплавленном состоянии меньше теплоемкости расплава ненаполненного олигомера (рис. 1). Понижение теплоемкости аморфных областей указывает на изменение их внутренней структуры, что, несомненно, связано с появлением в аморфных областях участков олигомера, находящегося в граничном слое, теплоемкость которых C_r находится, очевидно, в пределах $C_k < C_r < C_a$ (C_a и C_k — значения теплоемкости аморфных и кристаллических областей соответственно). Принимая во внимание, что $C_p = -T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_p$ (σ — свободная энергия, T — темп-

ратура, p — давление), из приведенного выше неравенства следует, что химический потенциал макромолекул, находящихся в граничном слое, ниже, чем находящихся в аморфных областях. Это показывает, что граничные области, находящиеся вблизи твердой поверхности, являются инициаторами зародышеобразования в наполненных кристаллизующихся полимерах. Такой вывод, сделанный на основании термодинамического анализа, полностью согласуется с результатами, полученными другими методами [5—8]. Здесь уместно отметить, что явление ограничения подвижности и ориентации макромолекул, находящихся в граничном слое вблизи твердой поверхности, вследствие которого происходит понижение свободной энергии наполненных систем, хорошо известно для наполненных аморфных полимеров [1, 15] и поэтому может рассматриваться как общее явление, характерное для поведения полимеров на границе раздела фаз независимо от их фазового или физического состояния.

Переходя к анализу данных, полученных для систем ЭА — аэросил, можно видеть, что, по крайней мере, до содержания наполнителя не более 1 вес. ч. взаимодействие олигомера с аэросилом характеризуется теми же закономерностями, что и для систем, содержащих большие количества графита. Однако, начиная с содержания аэросила более 1 вес. ч., наблюдается возрастание абсолютного значения теплоемкости и уменьшение x_1 . Это можно объяснить тем, что с увеличением поверхности твердой фазы в системе происходит возрастание вязкости, затрудняющее кристаллизацию, а также возрастание дефектности кристаллических образований в результате перехода в граничные слои все большего числа макромолекул. Этот эффект, по-видимому, является причиной полного подавления способности к кристаллизации наполненных полимеров при предельно больших концентрациях наполнителя [21].

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что основные закономерности поведения полимеров, находящихся на границе раздела с твердой фазой, которые были установлены ранее в результате исследования аморфных полимеров [1], оказываются справедливыми и для кристаллизующихся полимеров. Отсюда следует, что свойства наполненных полимерных систем независимо от фазового или физического состояния полимера в значительной степени определяются количеством полимера, находящегося в граничном слое вблизи твердой поверхности, и изменением его свойств по сравнению со свойствами полимера в объеме.

Авторы выражают благодарность Ю. М. Малинскому за ценные замечания.

Выводы

1. В интервале температур от -70 до 100° проведены калориметрические исследования олигоэтиленгликольадипината, содержащего дисперсные наполнители.

2. Обнаружено, что при введении в кристаллизующийся полимер частиц твердой фазы относительное содержание кристаллических и аморф-

ных областей в наполненной системе изменяется незначительно, в то время как заметно изменяется структура аморфной фазы в результате появления областей макромолекул с пониженной подвижностью, находящихся в граничном слое вблизи твердых частиц.

3. Установлено, что свойства наполненных кристаллизующихся полимеров зависят от содержания полимера, находящегося в граничном слое. Термодинамический анализ показал, что наличие малых количеств наполнителя способствует зарождению и образованию при кристаллизации. При повышении концентрации наполнителя выше определенного предела величины его эффективной поверхности доминирующим фактором становится возрастание вязкости, затрудняющее кристаллизацию.

4. Свойства наполненных полимерных систем независимо от физического или фазового состояния полимера зависят от количества полимера, находящегося в граничном слое, и изменения его свойств по сравнению со свойствами полимера в объеме.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
24 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А11, 237, 1969.
3. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Ю. Керча, Б. Е. Мюллер, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1969.
4. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, 1969, серия Б, № 3, 255.
5. М. Ипойе, J. Polymer Sci., A1, 2013, 1963.
6. В. А. Кагин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
7. В. А. Кагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
8. В. А. Кагин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.
9. С. А. Киминс, J. Roteman, J. Polymer Sci., A1, 527, 1963.
10. А. Тирнег-Джонс, С. В. Винн, Acta crystallogr., 15, 105, 1962.
11. Е. К. Богачева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии, 39, 1777, 1965.
12. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., А9, 449, 1967.
13. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., 27, 217, 1965.
14. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 8, 1857, 1966.
15. Т. К. Квей, J. Polymer Sci., A3, 3229, 1965.
16. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, М. Н. Рафиков, Г. П. Малышева, В. С. Ковальчук, Пласт. массы, 1969, № 2, 60.
17. В. П. Привалко, Высокомолек. соед., Б11, 325, 1969.
18. М. Доле, Kolloid-Z., 165, 40, 1959.
19. М. Kurata, W. H. Stockmayer, Forsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
20. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., Б10, 900, 1968.
21. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., А10, 786, 1968.

CALORIMETRIC STUDIES OF EFFECT OF THE INTERPHASE ON BEHAVIOR OF OLIGOETHYLENEGLYCOLEADIPATE *V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov, Yu. Yu. Kercha*

Summary

Calorimetric studies of oligoethyleneglycoleadipate filled with graphite and aerosil has been carried out at temperatures -70 – 100°C . Introduction of the fillers brings about slight changes in the ratio of crystalline and amorphous regions and noticeably effects structure of the amorphous phase due to appearance of the immobile molecules near surface of the particles. Thermodynamic analysis shows that small amounts of the filler facilitate nucleation crystallization. Increase of its content above certain value causes increase of viscosity hindering crystallization. Behavior of filled polymeric systems are determined with amount of the polymer on the interphase layer and with the changes of the polymer properties in the surface layer regardless on the physical or phase state of the polymer.