

скую прочность (пробивное напряжение) полимерных пленок [1, 2], их наличие существенно ускоряет ее понижение под действием разрядов.

Тот факт, что наличие газообразных продуктов разряда в воздухе существенно усиливает изменение электрических свойств и структуры полимерных пленок (в частности, пленки ПС), указывает на необходимость введения в полимерные электроизоляционные материалы добавок — антиокислителей с целью повышения их стойкости к действию разрядов.

Институт физики  
АН АзербССР

Поступила в редакцию  
21 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикун, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, Изв. АН АзербССР, серия физ.-техн. и матем. наук, 1970, № 1–2, 171.
3. М. А. Багиров, В. П. Малин, Е. Я. Волченков, Ю. Н. Газарян, Высокомолек. соед., A11, 2323, 1969.
4. О. Н. Книппович, Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Вестник МГУ, серия химич., 1969, № 2, 16.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Р. Х. Абрамов, М. А. Багиров, Ю. Н. Газарян, В. П. Малин, Высокомолек. соед., B11, 209, 1969.

УДК 536.4:541.64

#### ПЛАВЛЕНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИЙСЯ КОМПОНЕНТ

О. В. Романкевич, С. Е. Забелло, Л. В. Гржималовская,  
А. В. Юдин

Растворы кристаллизующихся полимеров подчиняются правилу фаз [1], поэтому, несмотря на высокую степень дефектности кристаллической структуры, при равновесии полимер — раствор кристаллизующийся полимер должен рассматриваться как единая кристаллическая фаза. Процесс плавления смеси кристаллизующегося полимера со вторым полимерным компонентом, когда твердый раствор не образуется, но имеет место термодинамическая совместимость в жидком фазовом состоянии, может рассматриваться как процесс плавления кристаллического вещества в присутствии растворителя. Если принять, что при температуре плавления парциальные мольные свободные энергии растворяемого вещества в кристаллическом состоянии и в растворе равны; при растворении парциальная мольная свободная энергия растворяемого вещества уменьшается; твердый раствор не образуется, то, как видно из рис. 1, температура плавления кристаллического вещества в присутствии растворителя должна понижаться. По этой причине определение температур плавления в смесях полимеров, содержащих кристаллизующийся полимер, достаточно широко используется для определения способности полимеров совмещаться — в термодинамическом смысле этого слова (по терминологии работы [2]) — и для построения фазовых диаграмм исследуемых смесей [3–11]. Однако в этих работах не дается критический анализ метода, не указаны пределы его применимости, которые могут быть обусловлены как сущностью данного критерия совместимости, так и методикой проведения экспериментов, что в свою очередь определяется полимерной природой растворителя.

Реальные смеси полимеров далеки от состояния равновесия. Поэтому определяемые в опыте величины (температура плавления, энтропия,

энтальпия плавления кристаллизующегося компонента) зависят не только от природы полимеров, входящих в смесь, но и от способа достижения данного состояния смеси. В связи с этим при оценке способности полимеров в смеси к взаиморастворению по характеру изменения температуры плавления кристаллизующегося компонента необходимо учитывать дополнительные ограничения, которые накладывает в этом случае полимерная природа компонентов.

Так как процесс растворения протекает во времени, то при образовании раствора в смеси двух полимеров большую роль играет фактор времени.

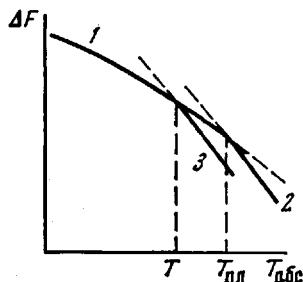


Рис. 1. Зависимость  $\Delta F$  кристаллического вещества в двухфазной смеси его с растворителем (твердый раствор не образуется) (1),  $\Delta F$  расплава кристаллического вещества в двухфазной смеси его с нерастворителем (2) и  $\Delta F$  расплава кристаллического вещества в растворе (3) от абсолютной температуры

Возможно, что время растворения больше продолжительности эксперимента по определению температуры плавления, соизмеримо с продолжительностью эксперимента и меньше продолжительности эксперимента. При условии, что процесс растворения может проходить при температурах, меньших температуры плавления исходного кристаллизующегося полимера, изменение температуры плавления кристаллизующегося компонента смеси может быть соответственно следующим: 1) температура плавления остается равной температуре плавления чистого кристаллизующегося компонента; 2) температура плавления ниже и при увеличении продолжительности эксперимента уменьшается; 3) температура плавления неизменна, но меньше температуры плавления исходного кристаллизующегося компонента.

Возможность реализации первого варианта ясна, так как всегда можно подобрать достаточно высокомолекулярный растворитель, чтобы продолжительность процесса растворения выходила за пределы приемлемой продолжительности эксперимента, или использовать достаточно грубодисперсную смесь компонентов перед началом эксперимента. Принципиально возможна реализация и второго варианта. Установлено, что, если твердый раствор не образуется, при кристаллизации расплава смеси полимеров происходит разделение этой смеси [12, 13]. Несмотря на малые величины коэффициентов диффузии макромолекул в расплаве, такое разделение становится возможным за счет достаточно большой величины поверхности, через которую проходит диффузия. Совершенно очевидно, что обратный процесс образования расплава смеси с близкой к исходной степенью дисперсности обоих компонентов может проходить в течение достаточно небольшого промежутка времени. Следовательно, при достаточно высокой степени дисперсности компонентов в исходной смеси время, необходимое для образования раствора при температурах, близких к температуре плавления кристаллизующегося компонента, может быть, по крайней мере, соизмеримым с не выходящей за рамки разумного продолжительностью эксперимента.

Для получения качественной характеристики (может ли образоваться раствор в данной системе) достаточно определить направление процессов в микронеоднородной по составу неравновесной смеси полимеров: идет ли процесс расслоения или процесс растворения [14]. В том случае, когда время образования раствора соизмеримо с продолжительностью эксперимента по определению температуры плавления, нет необходимости определять равновесную температуру плавления кристаллизующегося компонен-

та в смеси двух полимеров, чтобы судить о наличии или отсутствии способности к взаиморастворению у исследуемой пары полимеров.

Температура плавления кристаллического компонента может возрасти при уменьшении скорости нагревания в процессе определения температуры плавления, причем, это явление обычно связывается с совершенствованием кристаллической структуры полимера при медленном нагревании [15]. В смеси полимеров полимерная добавка, по-видимому, может замедлять процесс рекристаллизации. В предельном случае, если бы в присутствии полимера-нерасторовителя полностью подавлялся процесс совершенствования кристаллической структуры при медленном нагревании, то температура плавления не должна была бы изменяться при уменьшении скорости нагревания во время определения температуры плавления.

Хотя ширина интервала температур, в котором происходит плавление кристаллического полимера, может изменяться в зависимости от предыстории, достаточно убедительно показано [15], что при медленном нагревании воспроизводится температура, при которой исчезают последние следы кристалличности, несмотря на различия в предыстории.

Таким образом, условия, при которых возможно определить, обладает ли данная пара полимеров способностью к взаиморастворению в области температур, близкой к температуре плавления кристаллического полимера, следующие: 1) кристаллизация расплава смеси и исходных компонентов перед определением температуры плавления должна проводиться в воспроизводимых условиях; 2) в качестве температуры плавления желательно использовать температуру, соответствующую моменту исчезновения последних следов кристалличности; 3) перед определением температуры плавления необходимо обеспечить максимально возможную для данной полимерной системы степень дисперсности компонента, который для данного состава смеси и способа ее получения является дисперсной фазой; 4) при определении характера изменения температуры плавления кристаллизующегося компонента в присутствии данной полимерной добавки необходимо проводить серию определений температуры плавления при все уменьшающейся скорости нагревания с целью создания условий, при которых продолжительность образования раствора в смеси была бы сизмерима с продолжительностью определения температуры плавления.

Необходимо подчеркнуть, что по целому ряду причин отсутствие эффекта понижения температуры плавления кристаллизующегося компонента в присутствии полимерной добавки не может служить свидетельством того, что данная пара полимеров является термодинамически несовместимой. Кроме того, если для данной пары полимеров определяемая в серии опытов температура плавления кристаллизующегося компонента понижается при уменьшении скорости нагревания, то этот факт является прямым и однозначным свидетельством потенциальной способности исследуемой пары полимеров к взаиморастворению в области температур, близкой к температуре плавления кристаллического компонента. Если эффект понижения температуры плавления (при условиях, перечисленных выше) зарегистрирован для данной смеси полимеров, то она может использоваться в качестве модельной для проверки косвенных способов оценки термодинамической совместимости в жидкокомпозитном состоянии смесей полимеров, у которых хотя бы один из компонентов обладает способностью к кристаллизации.

Исходя из изложенного выше, методом поляризационной микроскопии исследовали процессы плавления смесей сополимера формальдегида с диоксоланом (СПФА) и изотактического полипропилена (ПП) с атактическим полистиролом (ПС). Содержание ПС в исследованных смесях, полученных высаживанием из общего растворителя, составляло 30 %.

В качестве объектов исследования использовали СПФА с  $[\eta]=0,56$  (ДМФА, 150°); ПС блочный марки «Д» с  $[\eta]=0,6$  и низкомолекулярный ПС с  $[\eta]=0,03$  (циклогексан, 34°) и изотактический ПП с  $[\eta]=1,0$  (декалин, 135°).

В проведенной серии экспериментов по определению температуры плавления скорость нагревания варьировали от 0,08 до 1,17 град/мин. Для исключения влияния условий кристаллизации перед определением температуры плавления кристаллизацию проводили в изотермических условиях при 140°.

Так как введение ПС в СПФА увеличивает устойчивость последнего к термоокислительной деструкции (рис. 2), то наблюдаемое в эксперименте (рис. 3) понижение температуры плавления СПФА в смеси с 30% ПС может быть обусловлено деструкцией СПФА. Следовательно, понижение температуры плавления СПФА в присутствии ПС по мере уменьшения

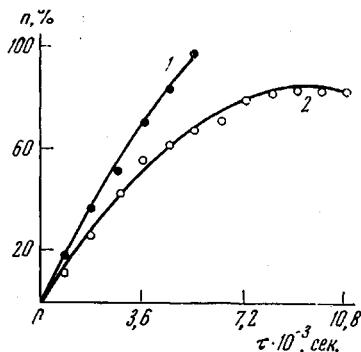


Рис. 2

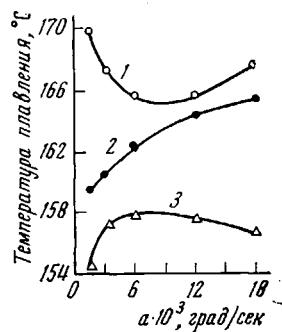


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость доли  $n$  разложившегося СПФА без добавок (1) и с добавкой 5% ПС (2) от продолжительности термоокислительной деструкции  $\tau$  при 220°

Рис. 3. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  СПФА (1) и смесей СПФА с 30% ПС (2, 3) при  $[\eta]=0,6$  (2) и 0,03 (3) от скорости нагревания  $a$  в процессе определения температуры плавления

Рис. 4. Зависимость  $T_{\text{пл}}$  изотактического ПП (1) и смесей ПП с 30% ПС (2, 3) при  $[\eta]=0,6$  (2) и 0,03 (3) от скорости нагревания в процессе определения температуры плавления

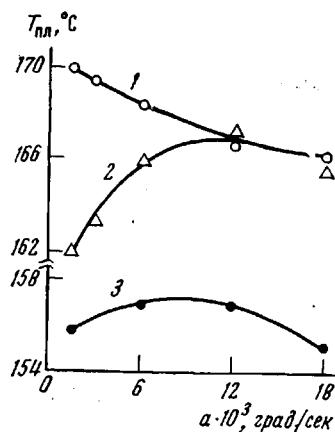


Рис. 3

скорости нагревания при определении температуры плавления может служить однозначным свидетельством наличия термодинамической совместимости СПФА и ПС при температурах, близких к температуре плавления СПФА.

Молекулярный вес смешируемых полимеров оказывает существенное влияние на растворяющую способность полимеров по отношению друг к другу [16, 17]. Для смеси СПФА с ПС низкого молекулярного веса характерна менее резкая зависимость определяемой в опыте температуры плавления от скорости нагревания, использованной при определении температуры плавления. По-видимому, с увеличением молекулярного веса полимерной добавки, обладающей растворяющей способностью по отношению к кристаллизующемуся компоненту, регистрация понижения температуры

плавления основного компонента в присутствии полимерного растворителя должна все более затрудняться, так как одновременно с уменьшением растворяющей способности за счет увеличения молекулярного веса возрастает роль кинетических факторов.

При определении температур плавления исследованных смесей методом ДТА (скорость нагревания 6–7 град/мин) было обнаружено, что в пределах ошибки опыта температура плавления СПФА и изотактического ПП не изменяется при введении 30% атактического ПС. Судя по данным, приведенным на рис. 3 и рис. 4, причиной этого являются слишком большие скорости нагревания, обычно используемые при исследованиях методом ДТА. По-видимому, расхождения между данными ДТА и поляризационной микроскопии по температурам плавления смесей полимеров, отмечаемые в работе [7], обусловлены теми же причинами. Поскольку при определении методом ДТА способности данной пары полимеров к совмещению – в термодинамическом смысле этого слова – не всегда могут быть подобраны такие условия эксперимента, когда время растворения будет соизмеримо с продолжительностью эксперимента, то отсутствие смещения пика плавления на термограмме ДТА не всегда может быть следствием отсутствия способности к совмещению у данной пары полимеров.

Киевский технологический  
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию  
19 I 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 69.
2. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, «Химия», 1972, стр. 7.
3. Н. В. Михайлов, В. О. Клессман, Коллоидн. ж., 18, 456, 1956.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Чен-Цин-Хай, Высокомолек. соед., 4, 237, 1962.
5. В. Ки, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1970.
6. М. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 3427, 1963.
7. М. А. Натов, Л. Б. Пеева, Высокомолек. соед., 8, 1846, 1966.
8. Г. В. Быноградов, Ю. Г. Яновский, В. Н. Кулезнев, Т. А. Иваненко, Коллоидн. ж., 28, 640, 1966.
9. Д. В. Фильберт, В. И. Муравьев, Ю. В. Глазковский, Сб. Карбоцепные полимеры, «Химия», 1966, стр. 82.
10. В. Н. Clampitt, J. Polymer Sci., A3, 671, 1965.
11. М. А. Natov, L. B. Peeva, Makromolek. Chem., 105, 251, 1967.
12. Н. D. Keith, J. Paden, J. Appl. Phys., 35, 1286, 1963.
13. J. Mayer, R. Ochs, Science, 142, 1916, 1963.
14. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, Коллоидн. ж., 27, 341, 1965.
15. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
16. D. J. Buckley, Trans. N. Y. Acad. Sci., 29, 735, 1967.
17. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.

УДК 541.64 : 536.4

#### СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. Г. Барабанов, Г. К. Ельяшевич

При охлаждении жидкости ниже температуры плавления общее изменение свободной энергии системы может быть представлено соотношением

$$\Delta F(\alpha') = -\alpha'(\Delta H - T\Delta S), \quad (1)$$

где  $\Delta H$  – изменение энталпии, а  $\Delta S$  – энтропии системы на единицу объема,  $T$  – некоторая температура ( $T < T_{\text{пл}}$ ),  $\alpha'$  – объемная доля кристаллической фазы. Обычно для низкомолекулярных веществ ни  $\Delta H$ , ни  $\Delta S$  не