

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:536.7:539.893

ДИЛАТОМЕТР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*Н. М. Котов, В. А. Сокольский*

Для измерения изменений объема при фазовых превращениях полимеров разработан поршневой дилатометр с ртутью в качестве промежуточной жидкости, что обеспечивает полную гидростатичность давления и исключает влияние среды, передающей давление, на образец. Разработанный метод пригоден также для изучения кинетики изотермической кристаллизации под высоким давлением. Дилатометр использован для измерения изменений объема при фазовых превращениях ПЭ при высоких давлениях.

Как известно, процесс плавления и кристаллизации полимеров характеризуется рядом особенностей по сравнению с металлами и низкомолекулярными соединениями: широким температурным интервалом превращений, зависимостью температуры превращения от скорости изменения температуры, от среды, в которой находится образец, от наличия механических напряжений и т. д. Поэтому при создании дилатометра высокого давления для полимеров необходимо выполнение по меньшей мере двух условий: обеспечить полную гидростатичность давления для образца полимера и исключить влияние среды, передающей давление на образец.\*

Для выполнения этих условий в основу конструкции дилатометра положен принцип пьезометра с неуплотненным поршнем и промежуточной жидкостью [1]. В качестве промежуточной жидкости выбрана ртуть, которая не взаимодействует со многими полимерами, обладает высокой теплопроводностью, малым коэффициентом термического расширения и невысокой сжимаемостью.

Образец *0* в виде кольца помещали в корпусе *2* дилатометра с гайкой *1*, заполненном ртутью *4* в вакууме. Изменение объема вызывало перемещение неуплотненного поршня *6*. Тщательная притирка деталей поршневой пары *3*, *6* (зазор не более 3–4 мкм) в наличие консистентной смазки в кольцевых канавках *5* позволили полностью герметизировать рабочий объем дилатометра. Положение поршня определяли с помощью реостатного датчика перемещений, представляющего собой никромовую проволоку *7* диаметром 0,15 мм, натянутую на стальной стойке *8*, жестко связанной с корпусом дилатометра. На поршне крепили пару подвижных потенциальных контактов *P* (рис. 1); полное сопротивление датчика измеряли с помощью неподвижных потенциальных контактов *H*; схема питается постоянным током через токовые контакты *I*.

Температуру образца регистрировали предварительно откалиброванной хромель-альюмелевой термопарой *T*, находящейся от образца на расстоянии 0,2–0,3 мм. Дилатометр помещали в камеру установки высокого давления [2], температурный режим в которой задавали с помощью терморегулирующей аппаратуры, описанной там же. Температура камеры может изменяться со скоростью 3 град/мин и ниже или камеру можно выдерживать при постоянной температуре. Ввод электродов в камеру осуществляли через многоканальный электровод высокого давления [3]. Температуру образца и перемещение поршня регистрировали двухкоординатным самописцем типа ЛКД.

Калибровку датчика перемещений производили при нормальных условиях (20°, 1 ат). Чтобы калибровка была справедлива при других давлениях и температурах, между неподвижными потенциометрическими контактами и при калибровке и во время опытов поддерживали с помощью магазина сопротивлений РЗЗ постоянную

\* Нами было замечено, что инертные к ПЭ в обычных условиях кремнийорганические жидкости ПЭС-3, ПЭС-4, ПЭС-5 и ПФМС-2/5 Л при высоких давлениях и повышенных температурах оказывают влияние как на структуру и свойства, так и на характер фазовых превращений ПЭ под высоким давлением. Таким образом, среда, передающая давление, может завуалировать эффекты, вызванные давлением, или привести в свою очередь к появлению новых эффектов.

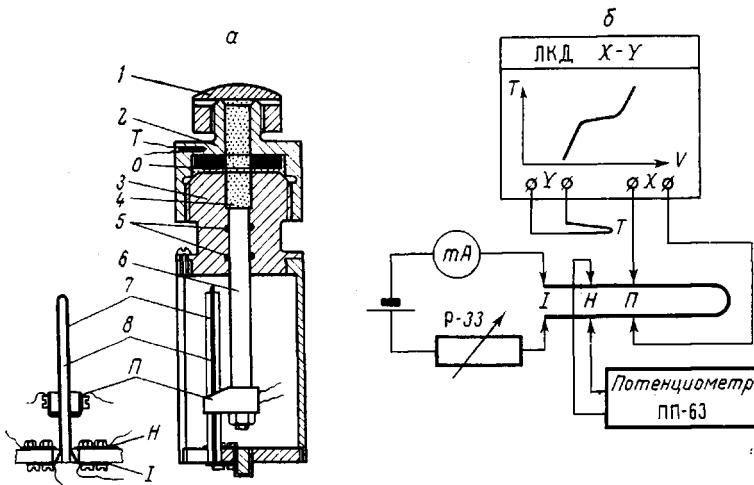


Рис. 1. Дилатометр (сталь марки 45ХМНФА) HRC=50–52 (1, 3, 6) и 35–39 (2–8) (а) и измерительная схема (б). Пояснения см. в тексте

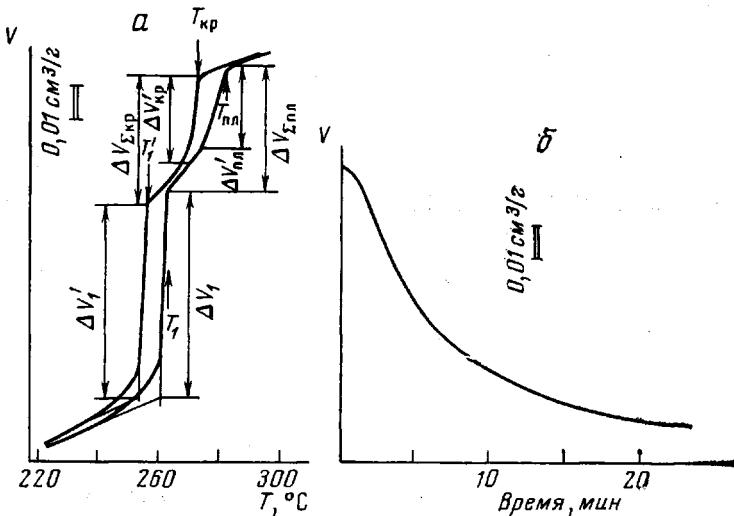


Рис. 2. Дилатометрические кривые ПЭ при нагревании и охлаждении со скоростью 1 град/мин,  $p=7000 \text{ кГ/см}^2$  (а); изотерма кристаллизации ( $p=2900 \text{ кГ/см}^2$ ; 188°) (б);  $T_1$  и  $T'_1$ ,  $\Delta V_1$  и  $\Delta V'_1$  – температуры и скачки объемов, соответствующие фазовому превращению при нагревании и охлаждении;  $T_{пл}$  и  $T_{kp}$ ,  $\Delta V_{пл}$  и  $\Delta V_{kp}$  – температуры и изменения объемов при плавлении и кристаллизации соответственно

разность потенциалов  $U_0$ , в этом случае для одного и того же положения поршня

$$\begin{aligned} \frac{U_x(p, T)}{U_0(p, T)} &= \frac{R_x(p, T) I(p, T)}{R_0(p, T) I(p, T)} = \frac{R_x(1,20^\circ) (1+\alpha_p p) (1+\alpha_r T)}{R_0(1,20^\circ) (1+\alpha_p p) (1+\alpha_r T)} = \\ &= \frac{R_x(1,20^\circ) I(1,20^\circ)}{R_0(1,20^\circ) I(1,20^\circ)} = \frac{U_x(1,20^\circ)}{U_0(1,20^\circ)}, \end{aligned}$$

где  $U_x$  и  $R_x$  – разность потенциалов и сопротивление между подвижными потенциальными контактами;  $U_0$  и  $R_0$  – между неподвижными;  $\alpha_r$  и  $\alpha_p$  – термический и барический коэффициенты электросопротивления соответственно;  $I$  – ток. В скобках указаны давление  $p$  и температура  $T$ , при которых производится измерение. Калибровку термопары при обычном и высоком давлениях проводили по температурам плавления индия, олова и висмута [4, 5], причем поправка не превышала 1°.

На рис. 2, а представлена зависимость объема от температуры, полученная на линейном высокомолекулярном ПЭ с узким ММР, масса образца  $\sim 1$  г. Температуры превращения из орторомбической фазы в высокобарическую  $T_1$  и плавления высокобарической фазы  $T_{\text{пл}}$  хорошо согласуются с этими же температурами, полученными ранее нами методом ДТА [6]. Разработанный метод пригоден также для изучения кинетики изотермической кристаллизации при высоких давлениях (рис. 2, б). По нашим оценкам точность измерения температуры по дилатометрической кривой не ниже  $\pm 1^\circ$ , изменения объема  $\pm 2\%$ .

Авторы выражают благодарность Ю. А. Зубову за постановку задачи, внимание и интерес к работе, а также сотруднику группы высоких давлений Института кристаллографии АН СССР В. А. Иванову за консультации при разработке дилатометра.

Научно-исследовательский физико-химический  
инstitut им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11 XII 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Макаренко, В. А. Иванов, С. М. Стишов, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 3, 202.
2. В. А. Сокольский, Н. М. Котов, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, Ф. Я. Фролов, О. С. Веселов, Высокомолек. соед., А16, 1420, 1974.
3. В. А. Иванов, И. Н. Макаренко, С. М. Стишов, В. И. Федосимов, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 6, 195.
4. M. L. McDaniel, S. E. Babb, Jr., G. J. Scott, J. Chem. Phys., 37, 822, 1962.
5. В. П. Бутузов, М. Г. Гоникберг, С. П. Смирнов, Докл. АН СССР, 89, 651, 1953.
6. Н. М. Котов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, А. Л. Ефремов, Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская, А. Н. Озерин, В. И. Селихова, В. А. Сокольский, В. С. Ширец, Высокомолек. соед., А17, 1141, 1975.

УДК 541.64:539.199

## О ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ИНВАРИАНТАХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИМЕРОВ

*В. П. Будтое*

Проведен расчет гидродинамических инвариантов для негауссовых, полидисперсных гауссовых образцов полимеров. Показано значительное влияние полидисперсности образца на величины инвариантов и незначительное — негауссовости макромолекул.

Хорошо известно, что определенные сочетания таких гидродинамических величин, как характеристическая вязкость  $[\eta]$ , коэффициенты седиментации  $S$  и диффузии  $D$ , а также молекулярной массы  $M$  могут давать инвариант  $A$  для растворов высокомолекулярных цепных молекул, не зависящий от качества растворителя и химического строения мономерного звена

$$A = \frac{\eta_0 S [\eta]^{1/2}}{(1 - \bar{v} \rho) M^{2/3}} = \frac{D \eta_0 ([\eta] M)^{1/2}}{k T}, \quad (1)$$

где  $\eta_0$ ,  $\rho$  — вязкость и плотность растворителя,  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $^{\circ}\text{К}$ . Более того, экспериментально было показано, что  $A$  сохраняет свою величину (в пределах экспериментального разброса) для низкомолекулярных гибкоцепных [1] и для жесткоцепных макромолекул [2], что противоречило ранним теоретическим работам [3].

На рис. 1 приведены расчетные значения  $A$  для цепных молекул как функции контурной длины  $L$  от олигомеров до высокомолекулярных цепей, т. е. конформация цепи изменялась от жесткого стержня до гауссова клубка. Расчет проводился по формулам, приведенным в работах [4–6] для цепей с величиной статистического сегмента Куна  $A_k=2$  и  $200$   $a$ , где  $a$  — гидродинамический поперецник ( $[\eta]$  была выражена в  $\text{dl/g}$ ). Здесь же приведена зависимость  $A$  как функция отношения  $P$  осей эллипсоида [1].

Величина  $A$  для шара равна  $0,98 \cdot 10^7$ , для гауссовой цепной макромолекулы —  $1,26 \cdot 10^7$ , а для эллипсоидов  $A$  растет с увеличением  $P$ . Для достаточно «толстой» цепи ( $A_k=2 a$ )  $A$  монотонно возрастает от  $0,98 \cdot 10^7$  до  $1,27 \cdot 10^7$ . Для «тонкой» цепи ( $A_k=200 a$ )  $A$  сложным образом зависит от  $L$ : вначале зависимость  $A |L|$  близка к та-ковой для эллипсоидов, затем  $A$  через максимум стремится к величине, характерной