

УДК 541.64:536.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ  
ОЛИГОЭФИРА, ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО В ТОНКИХ  
ПРОСЛОЙКАХ**

*Привалко В. П., Недрля Н. Л., Хмelenko Г. И.,  
Липатов Ю. С.*

Исследована теплоемкость отожженных и закаленных образцов олигоэтиленгликольадипината, содержащих до 85 вес. ч. немодифицированного аэросила в диапазоне 150–400 К. Понижение температур и «истинных» энталпий плавления кристаллической фазы олигомера по мере уменьшения толщины полимерной прослойки между частицами наполнителя объясняется в рамках структурной модели адсорбционного слоя, учитывающей ограничение конформационной энтропии макромолекул с фиксированными концами и накопление избыточной свободной энергии в дефектных местах кристаллической структуры олигомера на границе с твердым телом.

Как известно [1], термическая стабильность кристаллической фазы вещества, количественной мерой которой может служить значение температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ , закономерно понижается с уменьшением размера кристалла  $d$ , согласно уравнению Гиббса – Томсона

$$T_{\text{пл}}(d) = T_{\text{пл}}(\infty) (1 - 2\sigma_{st} \cdot v_s / \Delta H_{\text{пл}} d), \quad (1)$$

где  $T_{\text{пл}}(d)$  и  $T_{\text{пл}}(\infty)$  – температуры плавления кристалла размером  $d$  и макрокристалла соответственно,  $v_s$  – удельный объем кристаллической фазы,  $\sigma_{st}$  – межфазная свободная энергия на границе раздела жидкость – твердое тело,  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энталпия плавления макрокристалла в расчете на единицу массы.

Экспериментально установлено [2–4], что уравнение (1) справедливо и для полимерных кристаллов, если под  $d$  понимать высоту «складчатого» кристалла с «периодом складывания»  $l$ , а под  $\sigma_{st}$  – межфазную свободную энергию на границе раздела расплав – торцевая грань кристаллита,  $\sigma_l$ . Более того, оказалось, что увеличение вклада избыточной свободной энергии на торцевых гранях кристаллита по мере уменьшения его высоты также приводит к закономерному понижению энталпии плавления [4, 5]

$$\Delta H_{\text{пл}}(l) = \Delta H_{\text{пл}}(\infty) - 2h_l \cdot v_s / l \quad (2)$$

В уравнении (2)  $h_l = (\sigma_l - s_l \cdot T)$  – энталпийный и  $s_l$  – энтропийный компоненты межфазной свободной энергии  $\sigma_l$ .

Есть основание ожидать, что соотношения (1) и (2) окажутся применимыми и для высоконаполненных кристаллизующихся полимеров, размеры кристаллитов которых определяются толщиной полимерной прослойки между частицами наполнителя. С целью проверки этого предположения нами были проведены калориметрические исследования кристаллизующегося олигоэфира, содержащего различные количества мелкодисперсного наполнителя.

Олигоэтиленгликольадипинат (ОЭА) со среднечисленной ММ  $1,7 \cdot 10^3$  растворяли в свежеперегнанном бензоле при 298 К (концентрация раствора ~1%) и добавляли требующееся количество немодифицированного аэросила с удельной поверхностью 0,175 м<sup>2</sup>/кг и средним размером частиц  $3 \cdot 10^{-8}$  м, предварительно прокаленного в муфельной печи при 900 К в течение 1 ч. Содержание наполнителя в образцах

(в расчете на полимер) составляло 0, 1, 5, 10, 30, 50, 70, 80 и 85 вес. ч. (образцы соответственно ОЭА-0, ОЭА-1, ОЭА-5 и т. д.). После длительной выдержки при перемешивании для достижения адсорбционного равновесия [6] раствор упаривали в течение нескольких суток и полученный порошок растирали в ступке, вакуумировали 1 сут при 298 К и прессовали цилиндрические таблетки для калориметрических исследований таким образом, чтобы масса олигомера в каждом наполненном образце приблизительно соответствовала массе образца ненаполненного ОЭА ( $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  кг).

Удельную теплоемкость  $C_p$  в температурном интервале 150–400 К измеряли с помощью дифференциального калориметра с диатермической оболочкой [7]. Исследовали закаленные образцы (полученные мгновенным охлаждением расплава, нагретого выше  $T_{\text{пл}}$ , до температуры жидкого азота) и отожженные (полученные непосредственно в калориметре при его самопроизвольном охлаждении от 400 К в течение 15–18 ч). Выбранный способ получения отожженных образцов соответствовал одновременной кристаллизации ОЭА в  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациях [8, 9]. За температуры стеклования  $T_c$  и плавления  $T_{\text{пл}}$  принимали соответственно температуру начала отклонения кривой теплоемкости от линейной зависимости, наблюдаемой в области стеклообразного состояния ниже 210 К, и температуру вершины эндотермического пика плавления. Темплату плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  определяли сопоставлением площадей соответствующих эндотермических пиков на термограммах нагревания исследуемого и стандартного (бензойная кислота) образцов. Погрешности измерения  $C_p$ , температур переходов и тепловых эффектов плавления составляли соответственно 35 Дж/кг·К, 1 К и 5 кДж/кГ. Плотность образцов измеряли в изооктане при 295 К с относительной погрешностью  $\sim 0,5\%$ <sup>1</sup>.

Как и для других систем [7], кривая зависимости плотности исследованных композиций от весовой доли наполнителя  $W$  состоит из начального участка нелинейного возрастания плотности и участка линейного роста при  $W > 0,5$ . Экстраполяция линейного участка кривой к  $W = 1,0$  приводит к значению  $2,06 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, близкому к величине плотности аэросила. Этот результат дает основание полагать, что при выбранных условиях приготовления образцов возможность агрегации частиц аэросила сведена к минимуму.

На рис. 1 приведены графики концентрационной зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}^*$  отожженных образцов,  $T_c$  закаленных образцов, а также значений приращений теплоемкости при  $T_c$  для закаленных и отожженных образцов, построенные по усредненным данным двух-трех независимых измерений для каждого образца. Исходя из представления о том, что понижение абсолютного значения приращения теплоемкости при  $T_c$  для отожженного образца  $\Delta C_{p,0}$  по сравнению с закаленными  $\Delta C_{p,z}$  связано с возрастанием степени кристалличности  $x$  от нуля до некоторого конечного значения, по формуле

$$x = 1 - \Delta C_{p,0} / \Delta C_{p,z}$$

были рассчитаны значения степени кристалличности для отожженных образцов, зависимость которых от содержания наполнителя также показана на рис. 1.

Из приведенных данных видно, что уменьшение эффективной толщины прослойки олигомера между частичками наполнителя  $L$  по мере увеличения  $W$  сопровождается монотонным понижением  $T_{\text{пл}}$ ,  $\Delta H_{\text{пл}}^*$  и  $x$ , причем олигомерная фаза в образцах ОЭА-80 и ОЭА-85 вообще не проявляет способности к кристаллизации. (Значения  $L$  оценивали по формуле  $L \approx D[(\phi_m/\phi)^{1/3} - 1]$ , где  $D = 3 \cdot 10^{-8}$  м – средний диаметр частиц аэросила,  $\phi_m = 0,8$  – предельно возможное объемное содержание полидисперсных частичек твердой фазы,  $\phi$  – объемное содержание наполнителя, при расчете которого значения плотности ОЭА и аэросила принимали равными  $1,28 \cdot 10^3$  и  $2,06 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> соответственно.)

Примечательно, что при содержании аэросила  $W < 0,5$ , когда  $L$  превышает длину полностью выпрямленной макромолекулы ОЭА,  $L_0 = 120 \cdot 10^{-10}$  м, уменьшение  $x$  обусловлено главным образом возрастанием  $\Delta C_{p,0}$  при постоянном  $\Delta C_{p,z}$ . Отсюда следует, что введение сравнительно небольших количеств наполнителя приводит к аморфизации олигомера предположительно за счет уменьшения содержания «собственных» зародышей кристаллизации в расплаве и(или) скорости их роста. Уменьшение кристалличности ОЭА в области  $W > 0,5$  (т. е. при  $L < L_0$ ) в результате понижения

<sup>1</sup> В проведении эксперимента принимал участие Г. В. Титов.

$\Delta C_{p,z}$  при сравнимых значениях  $\Delta C_{p,o}$ , согласно существующим представлениям [10, 11], можно отнести к переходу значительной части олигомера в состояние граничного слоя с измененной структурой. Судя по необычному характеру кривой концентрационной зависимости  $T_c$ , на которой после начального горизонтального участка наблюдается заметный подъем в области  $W > 0,5$ , олигомер в граничных слоях высоконаполненных образцов обладает компактной аморфной структурой с заторможенной сегментальной подвижностью макромолекул.

На рис. 2 показаны зависимости температур плавления и «истинных» (не зависящих от степени кристалличности) значений энталпии плавления кристаллической фазы олигомера ( $\Delta H_{пл} = \Delta H_{пл}^*/x$ , где  $\Delta H_{пл}^*$  — теплота

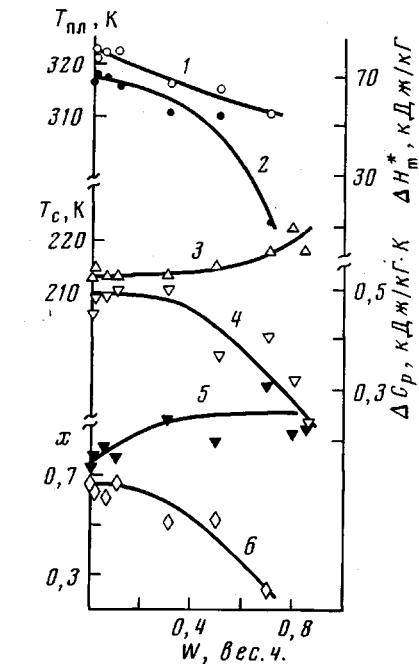


Рис. 1

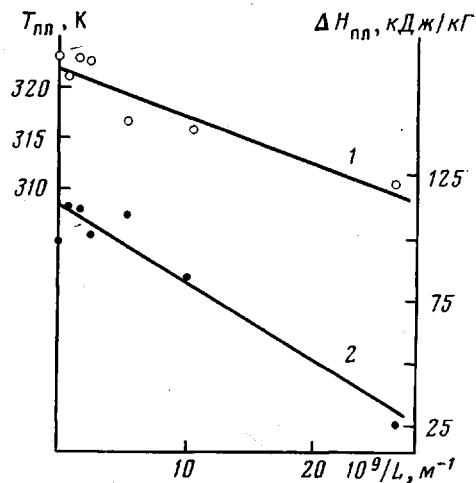


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости температуры (1) и теплоты плавления отожженных образцов (2), температуры стеклования закаленных образцов (3), приращений теплоемкости при  $T_c$  для закаленных (4) и отожженных образцов (5) и степени кристалличности ОЭА (6) от содержания аэросила

Рис. 2. Зависимости температуры (1) и «истинной» энталпии плавления (2) кристаллической фазы ОЭА от  $1/L$

плавления образца с кристалличностью  $x$ ) от  $1/L$ . В полном соответствии с исходными предпосылками наблюдается закономерное понижение  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$  с уменьшением  $L$ . После обработки соответствующих экспериментальных данных, согласно уравнениям (1) и (2), по методу наименьших квадратов (прямые линии на рис. 2) получены следующие численные значения:  $T_{пл}(\infty) = 322 \pm 1,5$  К;  $\Delta H_{пл}(\infty) = 112,8 \pm 4,6$  кДж/кГ;  $\sigma_t = (11,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>;  $h_t = (213 \pm 35) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>;  $s_t = (0,61 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>·К. Найденное в данной работе значение параметра  $\Delta H_{пл}(\infty)$  сопоставимо с величиной нижнего предела диапазона известных из литературы значений теплоты плавления кристаллического ОЭА, составляющих 120–135 кДж/кГ [12, 13]. Как и для исследованной ранее системы найден  $b_t = 213 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> и теплотой смачивания аэросила различными органическими растворителями, которая при увеличении полярности растворителя возрастает от  $160 \cdot 10^{-3}$  до  $220 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> [15]. Параметр  $\sigma_t$  равен  $11,5 \cdot 10^{-3}$  и  $(14-20) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> для межфазной свободной энергии на границе раздела расплав — боковая грань и расплав — торцевая грань зародыша кристаллизации ОЭА соответственно [13].

Применимость уравнений (1) и (2) для количественного описания полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что причина закономерного понижения параметров  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$ , характеризующих термодинамическую стабильность кристаллической фазы ОЭА, по мере уменьшения толщины олигомерной прослойки заключается в возрастании вклада участков ОЭА с измененной структурой, сосредоточенных на межфазной границе олигомер — твердое тело. Принимая во внимание физический смысл параметра  $\Delta H_{\text{пл}}$  как приращения энталпии ОЭА при его переходе из кристаллической фазы в аморфную при  $T_{\text{пл}}$ , можно предположить, что наблюдаемое в эксперименте уменьшение  $\Delta H_{\text{пл}}$  для высоконаполненных образцов является следствием одного из двух возможных эффектов, а именно понижения энталпии расплава в результате адсорбционного взаимодействия макромолекул олигоэфира с поверхностью аэросила или возрастания энталпии кристаллической фазы ОЭА за счет дефектных участков олигомера вблизи поверхности наполнителя. Первое предположение качественно согласуется с существующими теоретическими представлениями о молекулярном механизме адсорбции полимеров [16, 17], в соответствии с которыми адсорбированная макромолекула понижает свою свободную энергию путем перехода некоторой части связей, находящихся в контакте с поверхностью адсорбента, из высокоэнергетической *гош*-конформации в низкоэнергетическую *транс*-конформацию. В этом случае, однако, остается необъяснимым очень большое значение  $h_i$ , которое может быть учтено лишь в рамках второй модели как результат обогащения высокоэнергетическими *гош*-изомерами дефектных участков кристаллической фазы ОЭА на поверхности наполнителя. Этот эффект был экспериментально обнаружен в работе [9]. Вероятно, в реальную картину вносят вклад оба рассмотренных механизма.

При обсуждении вопроса о конформационном состоянии макромолекул в пристенном слое необходимо иметь в виду прежде всего что ММ используемого в данной работе олигоэфира меньше «критического» значения ( $M_{\text{кр}} \sim 2,5 \cdot 10^3$  [18]), выше которого макромолекулы гибкоцепных полимеров переходят в конформацию статистического клубка [19, 20]. Следует ожидать поэтому, что при толщине прослойки  $L$ , соответственно превышающей длину полностью выпрямленной макромолекулы  $L_0$ , каждая олигомерная цепочка будет связана одним или обоими концами с поверхностью одной и той же частички наполнителя, тогда как в случае  $L < L_0$  создаются предпосылки для одновременной адсорбции концевых групп одной и той же макромолекулы на поверхности двух соседних частичек. С этой точки зрения отмеченное выше (рис. 1) изменение характера концентрационной зависимости тепловых свойств олигомерной прослойки в области  $L < L_0$  отражает, по нашему мнению, ограничение конформационной свободы макромолекул со связанными концами, образующими своеобразные «тяжи» между соседними частичками аэросила. Для оценки числа связей, перешедших в низкоэнергетическую конформацию в результате взаимодействия с наполнителем, примем, что площадь, приходящаяся на одну связь, составляет  $\sim 20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ , что соответствует  $1,2 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{моль}$ . Искомое число связей  $N$  находим как частное от деления  $h_i = 213 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2 = 2,55 \cdot 10^4 \text{ Дж}/\text{моль}$  на величину мольной теплоты плавления в расчете на одну связь,  $\Delta H_{\text{пл}} = -113 \text{ кДж}/\text{кГ} = 1,94 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{моль}$ , т. е.  $N \approx 13$ . Аналогичным образом  $N = s_i / \Delta S_{\text{пл}} = 91 / 6,5 = 14$  ( $\Delta S_{\text{пл}} = 6,5 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$  — мольная энтропия плавления ОЭА в расчете на одну связь). Проведенные расчеты показывают, что влияние твердой поверхности распространяется по крайней мере на 13–14 связей, прилегающих к каждому адсорбированному концу макромолекулы, т. е. на суммарное расстояние  $\sim 30 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Экстраполяция прямой 2 (рис. 2) к  $\Delta H_{\text{пл}} = 0$  также дает  $L \approx 30 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ , что приблизительно соответствует толщине прослойки некристаллизующегося олигомера в образце ОЭА-80.

Таким образом, на основании полученных в данной работе результатов можно предположить следующую модель структурообразования в системе ОЭА — аэросил. В области сравнительно малых содержаний наполнителя, когда эффективная толщина прослойки намного превышает длину олиго-

мерной цепочки, макромолекула может взаимодействовать с поверхностью одной и той же частицких наполнителя одним концом, двумя концами или же всеми звеньями. Адсорбция по одному концу цепочки может привести к образованию довольно протяженных граничных слоев, однако существенно не скажется на конформации макромолекулы. Образование петель при адсорбции по двум концам или укладка всей макромолекулы на поверхности наполнителя приведет к резкому ограничению ее конформационной свободы, но в пределах граничного слоя сравнительно небольшой толщины. Нетрудно видеть, что все рассмотренные механизмы не могут оказать заметного влияния на тепловые характеристики олигомерной фазы в области  $L \gg L_0$ , хотя их наличие, судя по имеющимся данным, проявляется в уменьшении количества «собственных» зародышей кристаллизации в расплаве ОЭА. Увеличение относительного содержания дисперсной фазы, в результате которого толщина прослойки олигомера становится меньше длины макромолекулы, резко повышает вероятность взаимодействия концевых групп последней с поверхностью двух различных частичек наполнителя. Образование макромолекулярных «тяжей» с фиксированными концами приводит, с одной стороны, к ограничению конформационной свободы олигомерной цепочки (энтропийный эффект), а с другой — к накоплению высокозергетических гошизомеров в пристенном слое в ходе кристаллизации расплава (энергетический эффект). Возрастание вклада указанных эффектов по мере уменьшения толщины прослойки олигомера приводит к закономерному снижению термодинамической стабильности кристаллической фазы ОЭА, следствием чего является исчезновение способности к кристаллизации олигомера при  $L < 30 \cdot 10^{-10}$  м. Судя по заметному возрастанию температуры стеклования, некристаллизующийся олигомер в высоконаполненных образцах ОЭА-80 и ОЭА-85 обладает компактной аморфной структурой с заторможенной сегментальной подвижностью макромолекул, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
2. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. 552 с.
3. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. Л.: Химия, 1968. 333 с.
4. Roe R.-J., Bair H. E. Macromolecules, 1970, v. 3, № 4, p. 454.
5. Fischer E. W., Hinrichsen G. Kolloid-Z. und Z. Polymer, 1971, B, 247, № 1–2, S. 858.
6. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
7. Привалко В. П., Титов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 348.
8. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А., Аношина Л. И., Муртарина И. О., Коваленко В. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1672.
9. Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Дубровина Л. В. Докл. АН УССР. Б, 1981, № 12, с. 42.
10. Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С., Демченко С. С., Хмеленко Г. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1744.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
12. Hobbs S. Y., Billmeyer F. W. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 10, p. 1387.
13. Привалко В. П., Шаров А. Н. Композиционные полимерные материалы, 1981, вып. 10, с. 40.
14. Privalko V. P., Kawai T., Lipatov Yu. S. Polymer J., 1979, v. 11, № 9, p. 699.
15. Zettlemoyer A. C., Chessick J. J., Hollabaugh C. M. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 4, p. 489.
16. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Жулина Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1993.
17. Липатов Ю. С. Межфазные явления в смесях полимеров. Киев: Наукова думка, 1980.
18. Privalko V. P., Lipatov Yu. S., Lobodina A. P. J. Macromolec. Sci. B, 1975, v. 11, № 4, p. 441.
19. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
20. Rault J. J. Macromolec. Sci. B, 1978, v. 15, № 4, p. 567.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
7.VI.1982

**STUDY OF THERMAL STABILITY OF OLIGOESTER CRYSTALLIZED  
IN THIN INTERLAYERS**

***Privalko V. P., Nedrya N. L., Khmelenko G. I., Ltpatov Yu. S.***

**Summary**

The heat capacity of annealed and quenched samples of oligoethylene glycoladipate containing up to 85 weight parts of non-modified aerosil has been studied in the 150-400 K range. The decrease of temperatures and «true» enthalpies of melting of crystalline phase of oligomer with decreasing of the thickness of polymer interlayer between filler particles is explained in the framework of the structural model of adsorptional layer. Also taken into account are the limitation of conformational entropy of macromolecules with fixed ends and accumulation of excessive free energy in defective sites of the crystalline structure of oligomer at the boundary with the solid.