

7. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
8. Древаль В. Е. В кн.: Реология. Полимеры и нефть. Новосибирск, 1977, с. 22.
9. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
30.I.1985

Институт физической химии АН СССР

УДК 541.64:539.893

## ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

*Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К.*

Важным аспектом термодинамики твердого состояния полимеров является исследование плавления и кристаллизации частично-кристаллических полимеров при повышенном давлении. Кроме возможности обнаружить высокобарические кристаллические модификации в полимерах [1], такие исследования позволяют получить важную количественную информацию о зависимости теплоты и энтропии плавления от давления, что важно для построения теории твердых полимеров [2]. Несмотря на возрастающее число исследований такого рода, значительная их часть ограничена сравнительно невысокими давлениями. Вместе с тем экстраполяция в область высоких давлений может привести к ошибочным результатам. Поэтому основная цель настоящей работы — исследование плавления высококристаллического ПЭО в расширенном (по сравнению с другими исследованиями) интервале давлений.

На результаты исследований термодинамических свойств полимеров при повышенных давлениях большое влияние оказывает тип установки, на которой проводятся исследования. В ряде работ [2] сообщается о несовпадении данных, полученных при исследовании полимеров на установках типа поршень — цилиндр и гидростатического типа. Исследования проводили на установке квазигидростатического типа [3], что позволило избежать ряда нежелательных явлений, появляющихся в установках типа поршень — цилиндр, и повысить достоверность исследований. Давление измеряли манометром сверхвысокого давления типа СВ класса точности 1,0 с верхним пределом измерений 10 000 атм. Температуру образца и тепловые эффекты измеряли ячейкой для ДТА с внешним нагревателем [4]. По результатам калибровки точность измерения температур составила  $\pm 1$  К, теплот плавления  $\pm 15\%$ , что соответствует обычной точности определения теплот плавления полимеров методом ДТА при атмосферном давлении [5]. Объектом исследования являлся ПЭГ с  $M=4 \cdot 10^4$  со степенью полидисперсности  $<1,1$  фирмы «Schuchardt» (ФРГ), термодинамические свойства которого при атмосферном давлении хорошо исследованы [6]. Для устранения влияния передающей давление среды (кремнийорганическая жидкость ПЭС-5) на образец, его помещали между двумя круглыми мембранными из нержавеющей стали толщиной 80 мкм, края которых плотно поджимались друг к другу. Вес образца не превышал 0,1 г. Скорость нагревания составляла 1–1,5 град/мин, охлаждения – 1,5–3 град/мин.

Предварительные исследования показали, что температурный интервал плавления ПЭО в исследованной области давлений практически не зависел от давления и составлял  $\sim 13$  К. Это свидетельствует о высокой степени кристалличности как исходного ПЭО, так и образца, закристаллизованного при повышенных давлениях. Значительное расширение температурного интервала плавления ПЭО с повышением давления, обнаруженное в работе [7], можно объяснить недостатками установки типа поршень — цилиндр и низкой степенью кристалличности исходного образца.

Зависимость температуры плавления ПЭО от давления приведена на рис. 1. Экспериментальные результаты, обработанные по методу нап-

меньших квадратов, можно представить следующей зависимостью:

$$T_{\text{пл}} = 339,8 + 0,141 \cdot p - 1,04 \cdot 10^{-4} p^2 + 3,31 \cdot 10^{-8} p^3 \quad (1)$$

Здесь температура плавления  $T_{\text{пл}}$  выражена в градусах Кельвина, давление  $p$  — в МПа. Из рис. 1 видно, что при повышении давления температура плавления увеличивается, но с уменьшающейся скоростью. Известно, что кривая равновесия жидкости и твердого тела (кристалла) должна либо уходить в бесконечность, либо заканчиваться пересечением с кри-

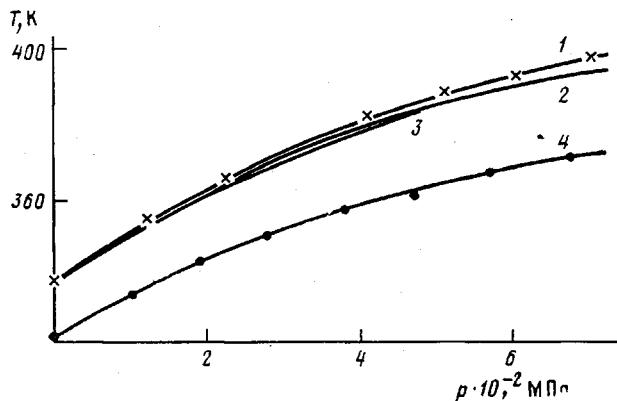


Рис. 1. Зависимости температур плавления (1–3) и кристаллизации (4) от давления. 1 — по уравнению (1), 2 — по уравнению (2), 3 — по данным работы [11]

выми равновесия других фаз [8]. Из результатов экспериментальных исследований низкомолекулярных соединений [9, 10] известно, что их кристаллы плавления также возрастают с ростом давления с уменьшающейся крутизной. Таким образом, наши результаты исследования ПЭО до давления 750 МПа хорошо согласуются с литературными данными. Для сравнения на рис. 1 приведена зависимость  $T_{\text{пл}}(p)$  для ПЭО с  $M=3,5 \cdot 10^4$  по данным работы [11], в которой диапазон исследованных давлений ограничивался 500 МПа. Из рисунка видно, что корреляция результатов достаточно хорошая.

При исследовании плавления полимеров для представления зависимости температуры плавления от давления используется также уравнение Симона [11]

$$\frac{p+a}{a} = \left( \frac{T_{\text{пл}}}{T_0} \right)^c \quad (2)$$

где  $T_0$  — температура плавления при  $p=0$ ,  $a$  и  $c$  — константы. Теоретический анализ показывает [12], что уравнение кривой плавления типа уравнения Симона выводится из уравнения Клапейрона — Клаузиуса и является точным только в приближении линейной зависимости скачков энтропии и объема при плавлении от давления. По методике [12] с учетом уравнения (1) были получены следующие значения констант:  $a=219$  МПа,  $c=9,76$ . На рис. 1 представлена зависимость температуры плавления от давления в виде уравнения Симона с указанными значениями констант  $a$  и  $c$ . Видно, что она описывает экспериментальные данные практически с такой же степенью точности, как и выражение (1).

Из уравнения (1) можно получить величину  $dT_{\text{пл}}/dp$  при атмосферном давлении, равную 0,141 град/МПа, которая хорошо согласуется с большинством литературных данных [1, 7, 13, 14], но заметно отличается от величины 0,09 град/МПа, полученной в работе [15].

На рис. 1 приведена также зависимость температуры кристаллизации ПЭО от давления. С ростом давления температура кристаллизации повышается, но в меньшей степени, чем  $T_{\text{пл}}$ , что приводит к расхождению кривых плавления и кристаллизации и соответственно к увеличению перехлаждения с повышением давления. Это, по-видимому, можно объяснить

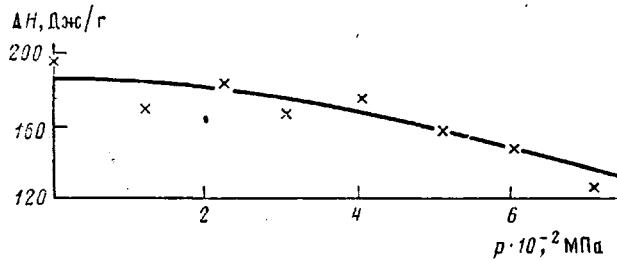


Рис. 2. Зависимость теплоты плавления ПЭО от давления

тем, что с ростом давления увеличивается вязкость расплава, что замедляет кинетику кристаллизации и смешает максимум скорости кристаллизации в сторону пониженных температур. Данные настоящей работы опровергают вывод о существовании «критической» температуры (порядка 365 К), выше которой невозможно закристаллизовать ПЭО приложенным давлением [15].

Теоретический анализ показал [16, 17], что постоянная  $c$  в уравнении Симона (для моноатомных тел) связана с постоянной Грюнайзена соотношением

$$c = \frac{6\gamma + 1}{6\gamma - 2}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — постоянная Грюнайзена, определяемая соотношением

$$\gamma = \alpha V / k C_v \quad (4)$$

Здесь  $\alpha$  — коэффициент расширения,  $V$  — атомный объем,  $C_v$  — атомная теплоемкость при постоянном объеме,  $k$  — сжимаемость.

Необходимо отметить, что для полимеров в зависимости от метода исследования можно получить постоянную Грюнайзена двух различных типов — решеточную  $\gamma_L$  и термодинамическую  $\gamma_T$ , которые могут значительно отличаться друг от друга [18, 19]. Полученное из уравнения (3) значение  $\gamma=0,4$  меньше значения  $\gamma_T=1,02$ , полученного в работе [18] для ПЭО по формуле (4). Такое расхождение можно объяснить рядом причин. Во-первых, полимеры являются сильно сжимаемыми веществами, что приводит к изменению  $\gamma_T$  вдоль кривой плавления, в то время как постоянная  $\gamma$ , получаемая из уравнения (3), является некоторой усредненной величиной вдоль кривой плавления. Во-вторых, в работе [18] не сообщается, при какой температуре и в каком интервале давлений получено значение  $\gamma_T=1,02$ . Наконец, вполне возможно, это расхождение может быть связано с тем, что некоторые положения, лежащие в основе вывода формулы (3), нельзя переносить на полимеры, поскольку формула (3) получена для моноатомных тел.

Зависимость теплоты плавления от давления приведена на рис. 2. Обработка полученных результатов по методу наименьших квадратов при-

вела к следующему выражению:

$$\Delta H_{\text{пл}} = 188 - 1,44 \cdot 10^{-2} p - 8,6 \cdot 10^{-5} p^2, \quad (5)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  — теплота плавления, Дж/г;  $p$  — давление, МПа. Из соотношения (2) с учетом уравнения Клапейрона — Клаузиуса можно получить уравнение

$$\Delta H_{\text{пл}} / \Delta V_{\text{пл}} = c(p + a) \quad (6)$$

Здесь  $\Delta V_{\text{пл}}$  — скачок объема при плавлении. Если принять во внимание, что уравнение Симона является точным только в предположении линей-

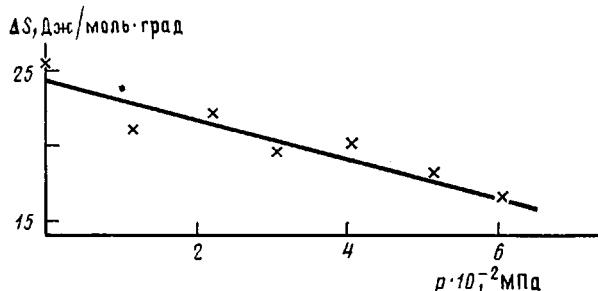


Рис. 3. Зависимость скачка энтропии от давления

ной зависимости  $\Delta V_{\text{пл}}$  от  $p$ , то из уравнения (6) получим

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}^0 + p \left[ c \Delta V_{\text{пл}}^0 + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^0}{\Delta V_{\text{пл}}^0} \left( \frac{d \Delta V_{\text{пл}}}{dp} \right)^0 \right] + p^2 c \left( \frac{d \Delta V_{\text{пл}}}{dp} \right)^0,$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}^0$  — теплота плавления при  $p=0$ ,  $\Delta V_{\text{пл}}^0$  — скачок объема при плавлении при  $p=0$ ,  $\left( \frac{d \Delta V_{\text{пл}}}{dp} \right)^0$  — полная производная скачка объема при плавлении по давлению при  $p=0$ .

Таким образом, хорошим приближением будет являться квадратичная зависимость теплоты плавления от давления. Необходимо отметить отрицательное значение коэффициента при  $p^2$  в формуле (7), что совпадает с полученной экспериментальной зависимостью (5). В работе [20] при исследовании ПЭО до давлений 100 МПа было обнаружено уменьшение теплоты плавления с повышением давления, что качественно подтверждает результаты настоящей работы.

Полученные из данных по теплотам плавления скачки энтропии при плавлении при различных давлениях представлены на рис. 3. Обработка результатов по методу наименьших квадратов привела к следующей зависимости:

$$\Delta S_{\text{пл}} = 24,5 - 1,32 \cdot 10^{-2} p \quad (8)$$

Здесь  $\Delta S_{\text{пл}}$  — скачок энтропии при плавлении, Дж/моль·град;  $p$  — давление, МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984, т. 3. 488 с.
2. Curro J. G. J. Macromolec. Sci. C, 1974, v. 11, № 2, p. 321.
3. Сокольский В. А., Котов Н. М., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Фролов Ф. Я., Веселов О. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1420.
4. Котов Н. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1977. 132 с.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.
6. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
7. Baer E., Kardos J. L. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 8, p. 2827.

8. Ландau L. D., Либшиц E. M. Теоретическая физика. М./ Наука, 1964, т. 5. 568 с.
9. Стишов C. M. Успехи физ. наук, 1968, т. 96, № 3, с. 467.
10. Стишов C. M. Успехи физ. наук, 1974, т. 114, № 1, с. 3.
11. Altmeyer A., Karl V.-H., Ueberreiter K. Macromolek. Chem., 1982, B. 182, № 11, S. 3311.
12. Богуславский Ю. Я. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 2, с. 337.
13. Yoshiharu Tsujita, Takunei Nose, Toshio Hata. Polymer J., 1974, v. 6, № 1, p. 51.
14. Fortune R., Malcolm G. N. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 7, p. 934.
15. Warfield R. W., Hartmann B. J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 2, p. 708.
16. Salter L. Philos. Mag., 1954, v. 45, № 363, p. 369.
17. Gilvarry J. J. Phys. Rev., 1956, v. 102, № 2, p. 308.
18. Warfield R. W. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 11, S. 3285.
19. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
20. Leute U., Dollhopf W., Liska E. Colloid and Polymer Sci., 1976, v. 254, № 3, p. 237.

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

Поступила в редакцию  
6.II.1985

УДК 541.64:539.3

## МАСШТАБНЫЙ ЭФФЕКТ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

**Александров В. Н., Богданова Л. М., Найдовская В. И.,  
Тарасов А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А.**

Ранее [1–4] было показано, что вследствие реализации диффузионного механизма релаксации свободного объема поверхностные слои по плотности отличаются от объема аморфных полимеров. Оказалось также, что структура полимера в приповерхностных слоях и в блоке различна [4–8], поэтому естественно было ожидать различия и в их механических свойствах.

Такое предположение должно означать фактически наличие масштабного эффекта механических свойств пленок аморфных полимеров. Исследуя зависимость механических свойств от толщины пленки и ее температурно-временной предыстории, можно получить информацию о свойствах поверхностных слоев, т. е. такой подход, по-существу, является удобным инструментом исследования свойств поверхностных слоев. В настоящей работе представлены результаты такого исследования.

Исследовали пленки эпоксидных полимеров на основе эпоксициановых олигомеров, отверженных *m*-фенилендиамином (I) и резольной фенолформальдегидной смолой (II). Режим отверждения, методика приготовления пленок полимера I и измерения их толщины описаны в работах [2, 3]. Пленки полимера II разной толщины получали нанесением на подложку растворов разной концентрации в этилцеллозольве смеси эпоксицианового олигомера Э-04 Кр с  $M \approx 4 \cdot 10^3$  (85 вес.-%), низкомолекулярного с  $M \approx 600$ –700, частично бутанолизированного фенолформальдегидного олигомера резольного типа ФКОФ-4 в качестве отвердителя (15 вес.-%) и фосфорной кислоты в качестве катализатора (0,35% от суммарного веса), последующим удалением этилцеллозольва в вакууме до постоянного веса образца и отверждением при 250° в течение 10 мин. Пленки отделяли от подложки – алюминиевой фольги сгравливанием последней в растворе 10%-ного NaOH с последующей промывкой пленки 5%-ной HCl, водой и сушикой в вакууме при 50° до постоянного веса. Толщину пленок определяли прибором «Microtes», погрешность определения толщины 2,5%. Механические свойства пленок на растяжение определяли на стандартных образцах в виде двухсторонних лопаток на машинах «Инстрон-1122» и 1231 V-10 при скорости деформирования  $3,3 \cdot 10^{-5}$  и  $0,8 \cdot 10^{-5}$  м/с соответственно. Относительная погрешность измерения величин модуля упругости  $E$ , предела прочности  $\sigma$  и предельной деформации при растяжении  $\varepsilon$  образцов полимера I составляет не более 10%, для образцов полимера II при толщине до 20 мкм – 2,6%, возрастаю до 10% при толщине 5 мкм. Набухание полимера II проводили на весах Мак-Бена в парах хлороформа при 20°, отжиг – при 110°.