

ции. Объемы активации, полученные по соотношению (9), близки по порядку величины к рассчитанным по уравнению (2), соответствующему активационной модели [4].

Таким образом, полученное из модели свободного объема уравнение удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости коэффициентов вращательной и поступательной диффузии низкомолекулярных частиц от гидростатического давления. Проведенный анализ показывает, что отклонения зависимостей $\lg D=f(p)$ и $\lg \tau=f(p)$ от линейности обусловлены возрастанием модуля объемного сжатия полимера с давлением. Угол наклона касательной к кривой барической зависимости коэффициентов диффузии при любом значении p дает информацию о величине изменения K с давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А. М., Дадали А. А., Коварский А. Л., Кожухарь А. Ю., Иржак В. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 130.
2. Dadaly A. A., Wasserman A. M., Buchachenko A. L., Irzhak V. I. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 5, p. 525.
3. Барашкова И. И., Дадали А. А., Алиев И. И., Жорин В. Н., Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 84.
4. Коварский А. Л., Алиев И. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2293.
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
6. Глестон С., Лейблер К., Эйнинг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
7. Cohen M. H., Turnbull D. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1164.
8. Beret S., Prausnitz J. M. Macromolecules, 1975, v. 8, № 4, p. 536.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.X.1983

УДК 541.64:539.3:536.4

ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРОЧНОСТЬЮ, БЛИЗКОЙ К ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ

*Берштейн В. А., Савицкий А. В., Егоров В. М.,
Демичева В. П.*

К особенностям плавления кристаллов из гибких макромолекул обычно относят [1–3] размытость фазового перехода, ширина интервала которого $\Delta T_{пл}$ достигает нескольких десятков градусов; пониженные и зависящие от условий кристаллизации температуры плавления $T_{пл} < T_{пл}^0$ ($T_{пл}^0$ – равновесная температура плавления); принципиальную двустадийность процесса [2] – нарушение межмолекулярной упорядоченности (разуплотнение) и переход от транс-конформации цепи в кристалле к клубку в расплаве.

Температура $T_{пл}^0$ достигалась лишь для кристаллов с вытянутыми цепями, полученных кристаллизацией под давлением; в частности для линейного ПЭ $T_{пл}=413-444,5$ К при $T_{пл}^0=415\pm 0,5$ К [2, 4]. Однако их плавление, а также плавление высокоориентированного ПЭ [5] проходит в интервале нескольких градусов. Наблюдать две стадии процесса, насколько нам известно, не удавалось; множественность пиков плавления полимеров была вызвана нестабильностью кристаллов (рекристаллизацией, реорганизацией и др. [6, 7]).

Нами методом ДСК показано, что полимерные кристаллы могут иметь четко фиксированную равновесную температуру плавления $T_{пл}^0$ (интервал плавления $\Delta T_{пл}=0$), при этом раздельно наблюдали две стадии плавления. Это сделано на уникальных образцах сверхориентированных волокон линейного ПЭ [8] с $M_w \approx 2 \cdot 10^6$ и кратностью вытяжки λ до 150 раз.

Образцы получали формованием из 2%-ного раствора ПЭ в декалине в условиях, когда степень перекрывания («спутанности») молекулярных клубков минимальна, с последующей ориентацией по методу [9]. Полученные волокна при $\lambda=150$ имели наибольшие из достигнутых для гибкоцепных полимеров прочности ($\sigma \approx 7$ ГПа) и модуль упругости ($E \approx 144$ ГПа) при 20° , $\sigma \approx 9$ ГПа и $E \approx 210$ ГПа при -196° . Эти величины не далеки от теоретических значений для идеального одноосного кристалла ПЭ ($E_r \approx 240$ ГПа [10], а $\sigma_r \approx 12-15$ ГПа при 20° [8]).

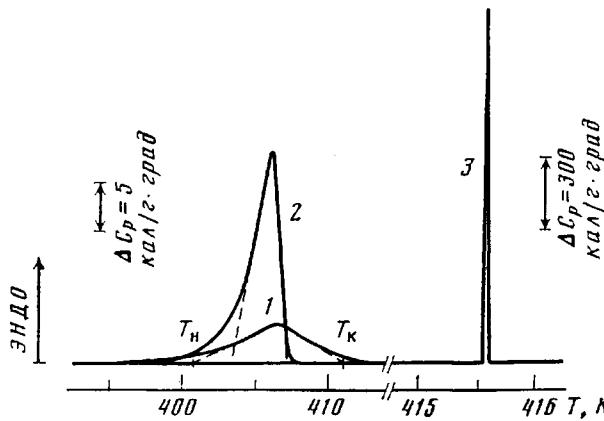


Рис. 1. Кривые ДСК образцов линейного ПЭ, полученного быстрым охлаждением от 430 К из расплава (1) и из 2%-ного раствора в декалине (2), и волокна из того же раствора с кратностью вытяжки $\lambda=150$ (3) (скорость нагревания 0,3 град/мин)

Опыты проводили на калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer», прокалиброванном по температурам плавления индия (429,7 К) и воды (273,1 К) и по теплоемкости сапфира. Известно, что значения $T_{\text{пл}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}=T_{\text{к}}-T_{\text{н}}$ (рис. 1), полученные при одной скорости нагревания v , могут быть существенно завышены за счет термического запаздывания (при высоких v) или структурной нестабильности полимерных образцов (при малых v); погрешность пропорциональна $v^{1/2}$ и массе образца m [7]. Поэтому в соответствии с методикой [7] истинные значения $T_{\text{пл}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}$ были получены измерениями при различных скоростях $v=0,3-20$ град/мин и $m=\text{const}$ с экстраполяцией линейных зависимостей $T_{\text{пл}}(v^{1/2})$ на $v=0$; для неполимерных кристаллов этот метод дает истинные $T_{\text{пл}}$ при $\Delta T_{\text{пл}}=0$ [4, 7]. Погрешность определения $T_{\text{пл}} \pm 0,2$ К, а энталпии плавления $\Delta H_{\text{пл}} \pm 0,5$ кал/г.

Измерения проводили на исходном, неориентированном ПЭ, полученном из 2%-ного раствора в декалине или расплава при закалывании от 430 до 290 К, а также на волокнах из ПЭ с кратностью вытяжки $\lambda \approx 60, 80, 100$ и 150 диаметром 20–50 мкм и длиной 4 мм ($m_1 \approx 0,01$ мг) или 15 см ($m_2 \approx 0,4$ мг). Длинные волокна исследовали в «свободном» и фиксированном состояниях, в том числе с намоткой под грузом 10 г на фольгу из Al и закреплением концов. В ряде опытов для улучшения теплопередачи волокна помещали в среду сплава Вуда с $T_{\text{пл}}=346$ К.

ПЭ, полученный из раствора, обладает повышенной изолированностью молекулярных клубков, имеет улучшенную способность к однородной кристаллизации и ориентации по сравнению с полученным из расплава. Образцы, полученные из раствора, с близкими $T_{\text{пл}}$ плавятся в значительно более узком интервале (3 вместо 10° (рис. 1 и 2, кривые 1 и 2)), их степень кристалличности χ , по данным ДСК, намного выше (70 ± 3 вместо $40 \pm 3\%$ для ПЭ из расплава). Кристаллы в них нестабильны: это подтверждают сильные отклонения зависимостей $T_{\text{пл}}(v^{1/2})$ от линейности при малых скоростях нагревания (рис. 2). После вытяжки в 60–100 и 150 раз значения χ повышаются от 70 до 80 и $90 \pm 3\%$ соответственно. Кроме того, при этом изменяется характер плавления ПЭ: для волокна с $\lambda=150$ наблюдали (по-видимому, впервые для полимера) пик плавления шириной

всего 0,05 К, т. е. на два порядка уже, а высотой на два порядка больше, чем обычно (рис. 1). При этом истинные параметры плавления таковы ($v \rightarrow 0$): $T_{\text{пл}} = 415 \pm 0,2$ К = $T_{\text{пл}}^0$ и $\Delta T_{\text{пл}} = 0$. При $\lambda = 60 - 100$ $\Delta T_{\text{пл}} = 0$ и $T_{\text{пл}} = 414 \pm 0,2$ К (рис. 2, кривые 3 и 4).

Обнаружено, что при скоростях нагревания $v = 0,6 - 2,5$ град/мин узкий пик плавления волокна ($m_1 \approx 0,01$ мг) разделяется на два пика с интервалом между ними 0,2–0,7 К (рис. 3, кривые 1 и 2). При больших массах

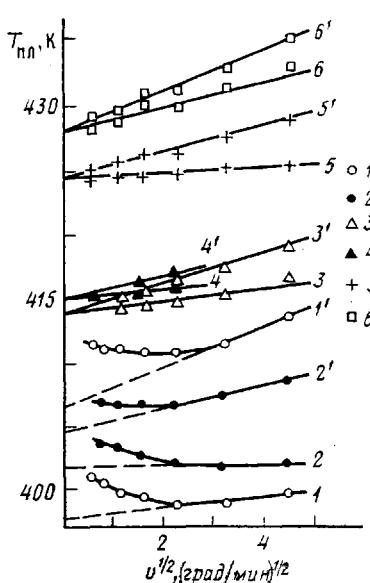


Рис. 2

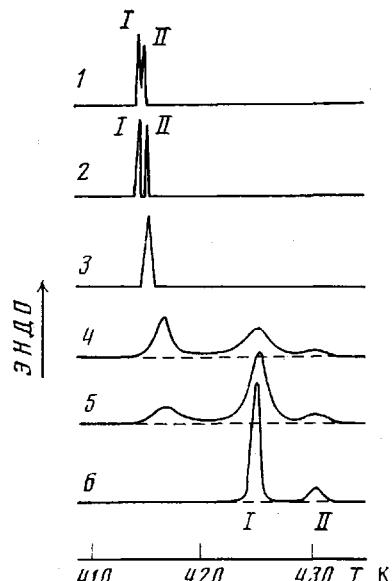


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости начальной $T_{\text{пл}}$ (1–6) и конечной $T_{\text{пл}}$ (1'–6') температур плавления образцов линейного ПЭ от скорости нагревания: 1, 1' – образец, закаленный из расплава; 2, 2' – сформованный из 2%-ного раствора в декалине; 3, 3' – волокно с кратностью вытяжки $\lambda \approx 60 - 100$; 4, 4' – то же при $\lambda \approx 150$ и 5, 5', 6, 6' – при $\lambda \approx 80$, концы закреплены (фиксированная длина) для пика плавления I (5, 5') и II (6, 6')

Рис. 3. Кривые ДСК волокон линейного ПЭ, $\lambda \approx 80$ (скорость нагревания 1,25 град/мин): 1 – «свободное» волокно длиной 4 мм; 2 – то же в среде сплава Вуда; 3 – волокно длиной 15 см; 4, 5 – то же запрессовано в капсуле и закреплено неравномерно; 6 – то же, концы закреплены (фиксированная длина)

образцов и скоростях нагревания такого разделения ввиду уширения пиков не наблюдается (рис. 3, кривая 3).

Картина изменяется при нагревании длинного ($m_2 \approx 0,4$ мг) волокна в закрепленном состоянии; на кривой ДСК присутствуют два пика, смещенные от исходного на несколько градусов к высоким температурам (рис. 3, кривые 4–6).

Появление этого дублета, равно как и дублета плавления на кривых ДСК «свободных» волокон (рис. 3, кривые 1 и 2), не связано с нестабильностью кристаллов. Помимо высоких $T_{\text{пл}}$ это подтверждается линейным характером зависимостей 3–6 на рис. 2 и постоянством соотношения площадей пиков I и II для волокон с фиксированной длиной при вариации v 0,3–20 град/мин. Эти два пика отвечают двум истинным температурам плавления 424,5 и 428 К, на 9,5 и 13 К превышающим равновесную температуру $T_{\text{пл}}^0$ при $\Delta T_{\text{пл}} = 0$ (рис. 2, прямые 5 и 6). Для одиночного пика плавления такое повышение отмечали в работе [2, 11]. Причина этого аналогична явлению повышения $T_{\text{пл}}$ ориентированного полимера под действием растягивающей силы [2, 12], так как нагревание сверхвысокомо-

дульного волокна, обладающего отрицательным коэффициентом расширения (в направлении цепей) [10, 13], неизбежно должно приводить к возникновению в фиксированном волокне значительных растягивающих напряжений, «задерживающих» плавление кристаллов.

Пики плавления I и II для коротких «свободных» волокон и волокон с фиксированной длиной имеют единую физическую природу. Они соответствуют двум теоретически предсказанным [2] стадиям плавления — нарушению межмолекулярной упорядоченности (с энталпийей $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{ММВ}}$) и переходу низкоэнергетических транс-цепей в статистические клубки [14] (с внутримолекулярным вкладом в энталпию за счет транс-гош-переходов $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{ВМВ}}$). Действительно, прекращение нагревания «свободного» или фиксированного волокна после прохождения только пика I (рис. 3) с последующим быстрым его охлаждением и визуальным осмотром показывает:

несмотря на затрату большей части теплоты плавления ($\Delta H_{\text{пл}}^{\text{ММВ}} > H_{\text{пл}}^{\text{ВМВ}}$), волокно полностью сохраняет свою форму, приданную ему 60–150-кратной вытяжкой. После же прохождения пика плавления II расплавленное волокно сокращается примерно на величину своей кратности вытяжки («собирается в точку»). По Вундерлиху [2], ожидаемая для ПЭ величина $\Delta H_{\text{пл}}^{\text{ВМВ}} \leq 0,25 \Delta H_{\text{пл}}$. Действительно, для волокон с фиксированной длиной площадь пика II составляла $(0,15 \pm 0,03) \Delta H_{\text{пл}}$.

Таким образом, полимерные кристаллы могут подобно кристаллам других классов плавиться при равновесной температуре и нулевом интервале плавления. При этом можно разделить меж- и внутримолекулярную стадии процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. 333 с.
2. Wunderlich B. Macromolecular Physics. Crystal Melting. N. Y.: Acad. Press, 1980, v. 3. 361 p.
3. Уббелоде А. П. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982, с. 133.
4. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 759.
5. Smith P., Lemstra P. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 2, p. 505.
6. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 236 с.
7. Illers K. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 911.
8. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Шмикк Г. Н., Фролова И. Л. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 352
9. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
10. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
11. Clements J., Ward I. Polymer, 1982, v. 23, № 5, p. 935.
12. Новак И. И., Савицкий А. В., Гафуров У. Г. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 106.
13. Дадоев Г., Слуцкер А. И. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 7, с. 1936.
14. Аллен Д. В. В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, с. 20.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
18.12.1983

УДК 541.64:536.6

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ФИБРОИНА

Закиров И. З., Сагатова М. Ш., Геллер Б. Э.

При смешении двух полимеров через общий растворитель или расплав часто наблюдается экстремальное изменение механических свойств материалов (волокон, пленок), формуемых из этих смесей. Причины такого