

3. Довлигин Т. Х., Жубанов Б. А., Гибов К. М. // Химия и физическая химия полимеров. Т. 49. Алма-Ата, 1979. С. 43.
4. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые материалы. М., 1964. 350 с.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 304 с.
6. Stackman Robert W. // Ind. and Engng Chem. Prod. Res. and Development. 1982. V. 21. № 2. P. 328.
7. Stackman Robert W. // Ind. and Engng Chem. Prod. Res. and Development. 1982. V. 21. № 2. P. 332.
8. Гибов К. М., Жубанов Б. А., Шаповалова Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 108.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

Поступила в редакцию
03.10.88

УДК 541.64:539.199

Ю. И. Поликарпов, А. И. Слуцкер, Н. А. Овсова

ВЛИЯНИЕ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ

Методом температурных волн получены температурно-частотные зависимости модулей и аргументов комплексных теплофизических характеристик ПВА. Определены температурные зависимости его колебательной и конфигурационной теплоемкостей, а также времени релаксации. Показано, что в области размягчения колебательная теплоемкость ПВА резко возрастает, а конфигурационная — имеет максимум. Установлено, что сегментальная подвижность двойственным образом влияет на передачу тепла в полимере, а характер этого влияния зависит не только от абсолютной температуры, но и от частоты температурных колебаний.

Известно [1], что скачок теплоемкости полимеров в области стеклования обусловлен изменением их колебательной и конфигурационной теплоемкостей. При этом конфигурационная теплоемкость, представляющая собой сумму дырочной и конформационной теплоемкостей, связана с сегментальной подвижностью. Однако характер изменения колебательной и конфигурационной теплоемкостей от температуры, а также корректное определение соотношения между их вкладами в скачок теплоемкости являются сложными теоретическими и экспериментальными задачами, которые до настоящего времени не были решены.

Гораздо менее ясна роль сегментальной подвижности в процессе теплопередачи. Это обусловлено в первую очередь тем, что имеющиеся в литературе сведения относительно температурной зависимости теплопроводности полимеров в области их размягчения крайне противоречивы [2–6], а также тем, что для исследования теплопроводности используются в основном стационарные методы, которые мало информативны для изучения роли сегментальной подвижности (флуктуационной динамики макромолекул) в процессе теплопередачи. Применение же нестационарных методов для решения данной задачи затруднено тем, что теории этих методов не развиты с учетом того, что теплофизические характеристики могут зависеть от времени, и поэтому они обычно дают искаженные результаты [7–9].

Таким образом, если при исследованиях теплоемкости полимеров в области стеклования основной задачей является установление количественных соотношений и закономерностей, то при изучении теплопровод-

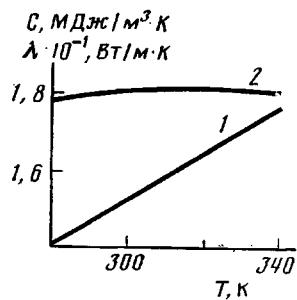


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости (1) и теплопроводности эбонита (2)

Рис. 2. Температурная зависимость модуля C_0 (а) и аргумента δ_C (б) комплексной теплоемкости ПВА при различных частотах температурных колебаний: 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1 Гц

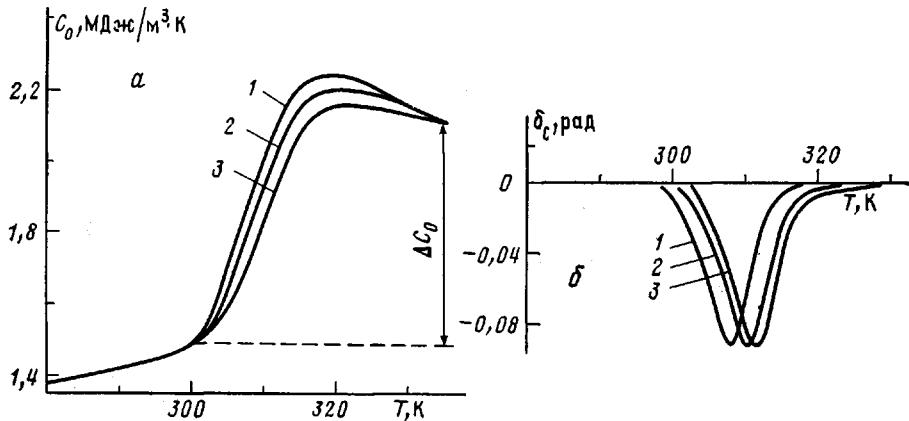


Рис. 2

ности на первый план выходят вопросы, связанные с выяснением роли сегментальной подвижности в процессе теплопередачи.

Для проведения таких исследований наиболее целесообразно использовать метод температурных волн, с помощью которого можно определять все комплексные теплофизические характеристики (температурапроводность $a^* = a_0 \exp j\delta_a$, тепловую активность $b^* = b_0 \exp j\delta_b$, теплопроводность $\lambda^* = \lambda_0 \exp j\delta_\lambda$ и теплоемкость единицы объема $C^* = C_0 \exp j\delta_C$), связанные с сегментальной подвижностью, а следовательно, изучать релаксационную природу процессов накопления и передачи тепла в полимерах [10].

В данной работе были исследованы теплофизические свойства ПВА с $M=120\,000$, плотностью $1120 \text{ кг}/\text{м}^3$ при 293 К и $T_c=301 \text{ К}$, определенной методом пенетрации. Исследования проводились в температурном интервале $280\text{--}340 \text{ К}$, в котором ПВА, являющийся типичным аморфным полимером, переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние и происходит интенсивное размораживание сегментальной подвижности. Для сравнения исследовались также теплофизические свойства эбонита, представляющего собой сильно спицкий полимер, в котором при указанных выше температурах сегментальная подвижность не проявляется [11]. Измерение модулей и аргументов комплексных теплофизических характеристик осуществлялось при непрерывном нагревании образца со скоростью $2\text{--}3 \text{ К}/\text{ч}$ через $0,5\text{--}1 \text{ К}$ с помощью автоматизированной установки [12], реализующей относительный метод плоских температурных волн, описанный в работе [10]. При этом среднеквадратичная погрешность определения модулей не превосходила 2% , а аргументов – $0,01 \text{ рад}$.

Проведенные опыты показали, что теплофизические характеристики эбонита не зависят от частоты температурных колебаний и их аргументы

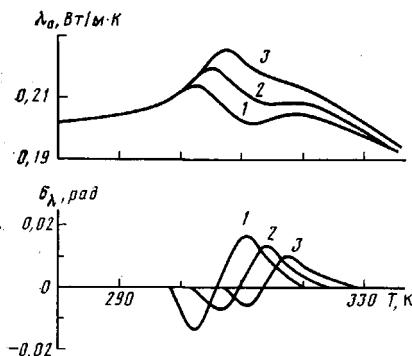


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость модуля λ_0 и аргумента δ_λ комплексной теплопроводности ПВА при различных частотах температурных колебаний: 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1 Гц

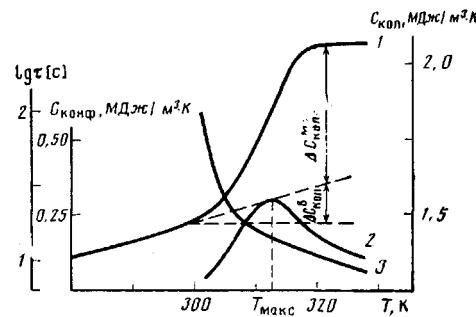


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость колебательной (1) и конфигурационной (2) теплоемкостей ПВА, а также времени релаксации (3) для этого полимера. $\Delta C_{\text{кол}}^{\text{в}}$ и $\Delta C_{\text{кол}}^{\text{м}}$ – изменение внутренней и межцепной колебательных теплоемкостей в области стеклования

равны нулю, т. е. данные характеристики являются вещественными величинами. Это свидетельствует о том, что релаксационные тепловые процессы, связанные с сегментальной подвижностью, в эбоните в исследуемой области температур действительно отсутствуют. Полученные температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности эбонита изображены на рис. 1. Следует отметить, что они хорошо согласуются с зависимостями, приведенными в работе [13].

Совсем другой вид имеют данные зависимости для ПВА (рис. 2 и 3). Так, модуль C_0 комплексной теплоемкости в области размягчения резко возрастает с увеличением температуры и его значения зависят от частоты температурных колебаний. В то же время величина скачка модуля ΔC_0 , наблюдаемого при переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное, практически не зависит от частоты температурных колебаний и составляет $\sim 0,63$ МДж/м³·К. Это значение хорошо согласуется с данными, приведенными в работе [8], а также со значением, полученным нами из определенной с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М температурной зависимости динамической теплоемкости. Из рис. 2 видно также, что значения аргумента комплексной теплоемкости в области размягчения отличны от нуля и зависят от частоты температурных колебаний, причем они отрицательны. Следовательно, в установившемся гармоническом процессе колебания теплосодержания отстают по фазе от колебаний температуры. Это обусловлено тем, что теплосодержание полимера связано не только с колебательными модами движения, но и с переупаковками макромолекул или их отдельных частей, т. е. с сегментальной подвижностью.

Из зависимостей, приведенных на рис. 2, удалось с помощью соотношения

$$C^* = C_0 \exp j\delta_C = C_{\text{кол}} + C_{\text{конф}} (1 - j\omega\tau) / [1 + (\omega\tau)^2],$$

полученного на основе предложенной в работе [14] эквивалентной схемы теплоемкости полимера, определить температурные зависимости колебательной $C_{\text{кол}}$ и конфигурационной $C_{\text{конф}}$ теплоемкостей ПВА, а также времени релаксации τ (рис. 4). При этом учитывалось, что $C_{\text{кол}}$, $C_{\text{конф}}$ и τ являются функциями только абсолютной температуры и не зависят от частоты температурных колебаний $f = \omega/2\pi$.

Из рис. 4 видно, что в области размягчения ПВА его колебательная теплоемкость существенно возрастает (на ~40%), а конфигурационная — проходит через максимум. При $T < T_c$, где T_c — температура стеклования, сегментальная подвижность проявляется слабо и поэтому связана с ней: $C_{\text{конф}}$ практически равна нулю. По мере размораживания сегментальной подвижности $C_{\text{конф}}$ начинает возрастать. Этот рост связан как с увеличением свободного объема (числа дырок), так и с повышением доли сегментов, находящихся в высокоэнергетическом (*гомо-*) состоянии, и наблюдается до некоторой температуры $T_{\text{макс}}$, которой соответствует наибольшая разница между числом переходов сегментов из низкоэнергетического (*транс-*) состояния в высокоэнергетическое и обратно. Следует отметить, что полученное максимальное значение $C_{\text{конф}}$ близко к значению конформационной теплоемкости, определенному экспериментально для отдельной макромолекулы [15].

Резкое возрастание в области размягчения полимера его колебательной теплоемкости, представляющей собой сумму межцепной $C_{\text{кол}}^M$ и внутрицепной $C_{\text{кол}}^B$ колебательных теплоемкостей, является новым и, исходя из представлений, изложенных в литературе, несколько неожиданным фактом. Можно предположить, что наблюдаемое возрастание связано в основном с увеличением межцепной колебательной теплоемкости и обусловлено, по-видимому, изменением степени ангармоничности межцепных колебаний. Данное предположение подтверждается как проведенными приближенными оценками (рис. 4), так и приведенными в работе [16] результатами измерений термодинамического (макроскопического) β_t и межмолекулярного (решеточного) β_m коэффициентов теплового линейного расширения ПВА, осуществленных соответственно дилатометрическим и рентгенодифракционным методами. Эти измерения показали, что в области размягчения полимера β_m возрастает более резко чем β_t , а отношение $\beta_m/\beta_t \approx 5-6$.

Из рис. 4 видно также, что время релаксации с понижением температуры резко возрастает, достигая при T_c характерного значения 100 с. По данным этого рисунка можно легко определить как вклад $C_{\text{кол}}$ и $C_{\text{конф}}$ в скачок модуля комплексной теплоемкости ΔC_0 , так и значение эффективной энергии активации структурного релаксационного процесса.

Температурные зависимости модуля λ_0 и аргумента δ_λ комплексной теплопроводности, как видно из рис. 3, имеют в области стеклования более сложный вид, чем температурные зависимости C_0 и δ_c . Так, например, с изменением температуры δ_λ меняет свой знак и на его температурной зависимости наблюдается не только минимум, как для δ_c , но и максимум. В области размягчения значения λ_0 и δ_λ зависят от частоты температурных колебаний. Так, например, увеличение частоты на порядок вызывает возрастание λ_0 на 10% при 310 К, а также смещение экстремумов δ_λ и λ_0 на 5–8 К в область более высоких температур. Таким образом, полученные температурно-частотные зависимости свидетельствуют о том, что сегментальная подвижность влияет на передачу тепла в полимере, причем двойственным образом, вызывая как увеличение, так и уменьшение модуля его теплопроводности, а характер этого влияния зависит не только от абсолютной температуры, но и от частоты температурных колебаний. Такое двойственное влияние сегментальной подвижности на процесс теплопередачи обусловлено, по-видимому, тем, что в результате ее размораживания наряду с увеличением свободного объема, затрудняющим обмен энергией между соседними атомами, появляется дополнительный канал передачи тепла. Для более детального выяснения механизма теплопроводности полимеров требуются специально поставленные исследования, в которых сегментальную подвижность можно было бы целенаправленно изменять посредством модификации изучаемого полимера. Такую модификацию можно осуществлять, как показали проведены-

ные в работе [12] контрольные опыты, например, путем изменения ММ полимера или введения в него пластификатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
2. Мамедалиева Г. Г., Абдинов Д. Ш., Алиев Г. М. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 6. С. 1393.
3. Kulkarni M. G., Mashelkar R. A. // Polymer. 1981. V. 22. № 7. P. 867.
4. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. 391 с.
5. Frisch H. L., Rogers C. E. // J. Polymer Sci. C. 1966. V. 12. P. 297.
6. Van Krevelen D. W. Properties of Polymer. Amsterdam; London; New York, 1972. 427 p.
7. Гаврилов А. Н., Володин В. П., Кувшинский Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 9. С. 687.
8. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 216 с.
9. Sandberg O., Bäckström G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 10. P. 2123.
10. Поликарпов Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 424.
11. Энциклопедия полимеров. М., 1977. Т. 3. С. 901.
12. Поликарпов Ю. И., Бурцев В. Г. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 1. С. 193.
13. Кириченко Ю. А. // Тр. ВНИИМ. 1961. Вып. 51 (111). С. 138.
14. Gobrecht H., Hamann K., Willers G. // J. Phys. 1971. V. 4. № 1. P. 21.
15. Киппер А. И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983. 137 с.
16. Слуцкер А. И., Филиппов В. Э. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2386.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
04.10.88

УДК 541.64:537.311

С. Г. Смирнова, Е. И. Шклярова, Л. Н. Григоров

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ АНОМАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ СЛОЕВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Изучены особенности явления аномальной проводимости тонких слоев изотактического и атактического ПП. Показано, что это явление не связано с тепловыми или электрическими пробоями, а также с ионной проводимостью. Не обнаружено зависимости от полярности приложенного напряжения и химической природы подложки. Установлен локальный характер проводимости, которая при низком напряжении флюкутирует во времени. Показано, что распределение проводящих микроучастков по сопротивлениям изменяется под действием магнитного поля, причем часть участков обладает неизмеримо малым сопротивлением. Предложена модель подвижных в матрице ПП электропроводных доменов, часть которых находится в сверхпроводящем состоянии при комнатной температуре.

Явление аномально высокой локальной проводимости сверхтонких слоев ПП, осажденных на медную подложку испарением растворителя из горячего раствора [1, 2], нарушает привычные представления о ПП как о хорошем диэлектрике [3]. Поэтому его дальнейшее изучение требует особо тщательной проверки альтернативных гипотез, таких, как электрический или тепловой пробой, ионная проводимость, а также короткое замыкание электродов через микроотверстия в слое полимера. Следует проверить и возможность химических превращений ПП при взаимодействии с материалом подложки, которая является одним из двух электродов при измерениях.