

УДК 541.64:539.3

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМОУПРУГОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 0.1 И 100 МПА

© 1995 г. В. А. Аулов

Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 31.10.94 г.

Дан критический анализ состояния исследований по количественному определению коэффициента термоупругости dT/dp . Определены значения dT/dp в интервале температур 290 - 440 К при давлениях 0.1 и 100 МПа для линейного и разветвленного ПЭ с различной морфологией и степенью кристалличности. Установлено, что вид температурной зависимости коэффициента термоупругости определяется наличием вторичных релаксационных переходов и степенью кристалличности. В интервалах между релаксационными переходами эта зависимость является линейной, но не описывается классическим выражением Томсона. Зависимость отклоняется от линейной в интервалах температур, где происходят необратимые изменения структуры ПЭ (рекристаллизация, частичное плавление и т.п.). При увеличении давления до 100 МПа характер температурной зависимости не меняется, уменьшается только абсолютная величина dT/dp и смещаются особые точки в соответствии с изменением температур релаксационных переходов и плавления с ростом давления.

Под термоупругостью обычно понимают явление изменения температуры вещества ΔT при резком изменении давления Δp . Термоупругость имеет термодинамическую природу и характерна для всех веществ без исключения, однако величина и знак ΔT зависят от природы вещества, его агрегатного и фазового состояния, характера и величины механического воздействия. Количественно это явление характеризуется коэффициентом термоупругости, т.е. величиной $(dT/dp)_s$, где s – энтропия. В самом общем виде коэффициент термоупругости может быть записан следующим образом: $(dT/dp)_s = -(\partial S/\partial p)_T / (\partial S/\partial T)_p$. Используя соотношение Максвелла $(\partial T/\partial p)_T = (\partial V/\partial T)_p$, это выражение можно переписать в виде $(dT/dp)_s = -(\partial V/\partial T)_p / (\partial S/\partial T)_p$, а вводя коэффициент термического расширения α , удельную теплоемкость C_p и плотность ρ , можно получить хорошо известное выражение Томсона

$$(dT/dp)_s = \alpha T / \rho C_p. \quad (1)$$

Отсутствие достоверных численных значений коэффициента термоупругости для полимеров при высоких давлениях исключает возможность проведения термодинамических расчетов, а также не позволяет провести элементарные оценки поведения полимеров в процессе переработки. В ряде случаев игнорирование явления термоупругости приводит к ошибочной трактовке получаемых результатов. Для примера можно привести часто используемый в научных исследованиях (и технологических процессах) прием так называемой закалки давлением [1]. При этом скачок превышает 100 МПа, и, как нетрудно пока-

зать с помощью выражения (1), соответствующий скачок температуры, например, для ПЭ ($\rho = 1000 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\alpha = 5 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$, $C_p = 2000 \text{ Дж}/\text{кг}\text{К}$) при $T = 300 \text{ К}$ и $\Delta p = 100 \text{ МПа}$ составляет 7.5 К. При 473 - 573 К (в интервале температур переработки полимеров) величина ΔT удвоится, что уже может существенно повлиять на сам ход процесса переработки. Несмотря на такую большую величину ΔT , ее не только не учитывают, но даже не измеряют [2, 3].

Получить коэффициент термоупругости можно двумя способами: вычислить по известным значениям параметров с помощью выражения Томсона или определить экспериментально, как

$$(dT/dp)_s = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \Delta T / \Delta p \quad \text{при } \Delta p \rightarrow 0. \quad (2)$$

Зная величину коэффициента термоупругости, можно вычислить и другие термодинамические параметры, например, параметр Грюнайзена: $\gamma = (dT/dp)(B_s/T)$, где B_s – адиабатический модуль вещества.

Имеющиеся в литературе работы по определению коэффициента термоупругости полимеров можно разделить по характеру используемой нагрузки Δp на две группы. К первой относятся работы [4 - 6], в которых использовали одноосное нагружение. Полученные здесь результаты зависят от формы образца, места заделки термопары и других факторов методического характера [5], что приводит к очень низкой воспроизводимости результатов (особенно при одноосной вытяжке [4]). Данные разных авторов [4, 5, 7] не согласуются между собой. Причиной этого являются, по нашему

му мнению, негидростатические условия нагружения.

Ко второй группе относятся работы [8 - 11], в которых термоупругость полимеров исследовали в гидростатических условиях (в среде ртути), однако при очень высоких значениях Δp (до 200 МПа) и малом характеристическом размере образца (толщины слоя полимера между спаем термопары и ртутью).

Малый характеристический размер и использование ртути в качестве среды, передающей давление, привели к интенсивному отводу тепла от образца и к быстрой релаксации возникшего скачка температуры ΔT . Оценка времени релаксации скачка температуры τ по известному выражению [12]

$$F_0 = a\tau/\delta^2 \quad (3)$$

(F_0 – число Фурье, a – температуропроводность, δ – характеристический размер образца) дает $\tau \sim 1$ с, что сравнимо или меньше времени установления избытка давления Δp . В свою очередь нарушение адиабатичности при проведении опыта привело к нелинейным зависимостям ΔT от Δp и к снижению отношения $\Delta T/\Delta p$ с ростом Δp . В работе [8] нелинейные зависимости ΔT от Δp описаны аналитическими выражениями, которые в принципе позволяют найти истинное значение dT/dp .

Использование больших значений Δp также, без сомнения, повлияло на вид зависимости $\Delta T(\Delta p)$: отношение $\Delta T/\Delta p$ падало с ростом Δp вследствие уменьшения величины параметра α с повышением давления (изменение параметров ρ и C_p с давлением в первом приближении можно не учитывать, так как они меняются с давлением на порядок слабее α и в противоположных друг другу направлениях).

Таким образом, авторы второй группы работ находили не dT/dp , а отношения $\Delta T/\Delta p$, которые при выбранных условиях проведения опыта не являются коэффициентами термоупругости для исследованных полимеров.

Особняком стоят работы [7, 13, 14]. В монографии [13] с ошибками приведены данные работы Финдли с сотр. [15] (у Финдли температуры приведены в $^{\circ}\text{F}$, а в монографии те же числа даны в K). В работе [7] авторы использовали одноосное нагружение в системе поршень–цилиндр, однако очень большие величины Δp (50 - 250 МПа) привели к тому, что одноосным нагружение можно было считать только при комнатной температуре и малых Δp . С повышением температуры измерений и величины Δp одноосное нагружение постепенно переходило во всестороннее сжатие, что вызывало соответствующий рост коэффициента термоупругости (при одноосном нагружении для вычисления этого коэффициента по выражению (1) необходимо использовать линейный коэффици-

ент термического расширения α_L , в то время как при всестороннем сжатии – объемный $\alpha_v = 3\alpha_L$).

Кроме того, уже при комнатной температуре нагрузки превосходили предел вынужденной эластичности (для ПЭ он составляет 20 - 25 МПа [16]), что приводило к появлению ползучести и к выделению дополнительного количества тепла. С увеличением температуры это количество тепла уменьшалось, а тепловыделение, связанное с упругой деформацией, возрастало. Именно этим обстоятельством определяется необычная зависимость отношения $\Delta T/\Delta p$ от T в работе [14] (приблизительно постоянное значение $\Delta T/\Delta p$ в интервале 22 - 140 $^{\circ}\text{C}$ и быстрый рост при более высокой температуре).

Следует подчеркнуть, что все цитированные данные получены при атмосферном давлении, хотя в ряде работ [8 - 11] зависимость отношения $\Delta T/\Delta p$ от величины скачка Δp ошибочно трактуется как зависимость коэффициента термоупругости от давления.

Таким образом, можно назвать несколько условий, выполнение которых необходимо для корректного экспериментального определения коэффициента термоупругости. Во-первых, нагружение должно происходить в адиабатических условиях. Критическим в данной ситуации является время нагружения: оно должно быть меньше времени релаксации возникшей разности температур ΔT . В противном случае величина ΔT станет уменьшаться еще до окончания импульса Δp . Во-вторых, измерения необходимо проводить в гидростатических условиях. Для полимеров это требование наиболее критическое, так как их пределы текучести невелики, и уже при небольших величинах Δp при одноосном нагружении появляется ползучесть с соответствующими тепловыми эффектами, маскирующими эффект термоупругости. Наконец, в-третьих, величина Δp должна быть малой, с тем чтобы значения параметров в выражении (1) мало изменялись с давлением.

Температурные зависимости коэффициента термоупругости не могут быть проанализированы на основе имеющихся в литературе данных, хотя измерения $\Delta T/\Delta p$ были проведены в определенном интервале температур (иногда довольно широком). В работах приводятся зависимости $\Delta T/\Delta p$ от T , вид которых меняется при изменении величины Δp , и их нельзя непосредственно отождествлять с температурными зависимостями коэффициента термоупругости полимеров.

Подводя итог краткому обзору, можно сказать, что лишь в отдельных цитированных работах получены значения коэффициента термоупругости, которые можно использовать в термодинамических расчетах. В большинстве работ вместо dT/dp получены значения отношения $\Delta T/\Delta p$ для конкретных условий измерения.

В настоящей работе на количественном уровне исследована термоупругость линейного ПЭ с $M = 3.5 \times 10^5$ и ММР 3.5, содержащего около 0.5 групп CH_3 на 1000 атомов С. Образцы имели различную морфологию (кристаллы с выпрямленными цепями и кристаллы со сложенными цепями) и степень кристалличности (0.7 и 0.95). Исследовали также разветвленный ПЭНП (около 33 разветвлений на 1000 атомов С) с $M = 3.0 \times 10^4$ и степенью кристалличности 0.4. Измерения проводили в широком интервале температур (от комнатной до температуры, на 30 К превышающей $T_{\text{пл}}$) при давлениях 0.1 и 100 МПа в гидростатических условиях. Образцы в виде цилиндров диаметром 10 и длиной 20 мм готовили из расплава. Скачок температуры ΔT измеряли термопарой хромель-алюминий с диаметром проводов 0.2 мм, рабочий спай которой помещали внутри образца на его оси. Все измерения проводили на установке высокого давления гидростатического типа с силиконовой жидкостью ПЭС-5 в качестве среды, передающей давление.

Скачок Δp с длительностью фронта не более 1 с создавали, соединяя с помощью крана два изолированных объема с различным давлением. Сигнал в виде $\Delta T(t)$ записывали на двухкоординатном самописце.

На рис. 1 показана зависимость $\Delta T(t)$, соответствующая скачку давления Δp , созданному в момент $t = 0$. Величина ΔT за время τ_m достигает максимального значения ΔT_m , а в течение времени τ_1 уменьшается на 10% от ΔT_m . Эти временные параметры определяют скорость теплообмена между термопарой и образцом и образцом и средой соответственно и связаны с температуропроводностью и характеристическим размером образца соотношением (3). Существенную роль здесь играет диаметр проводов термопары: чем он больше, тем больше τ_m , и при определенном соотношении между размером образца и диаметром проводов экспериментально найденное ΔT будет меньше истинного скачка температуры в образце. То же самое можно сказать и о τ_1 : чем меньше характеристический размер образца, тем быстрее начнется спад ΔT (еще до установления значения Δp), и снова будут получены заниженные значения ΔT .

На рис. 2 показана температурная зависимость τ_m для линейного ПЭ (величина τ_1 ведет себя аналогичным образом). Как видно, эта зависимость имеет экстремальный характер. Ее можно сравнить с температурной зависимостью температуропроводности в полимерах [17] (с повышением температуры температуропроводность падает, причем очень резко вблизи температуры плавления, достигая минимального значения в момент плавления, затем резко возрастает и снова продолжает падать, но уже с меньшей скоростью). Сравнение показывает, что данные зависимости являются

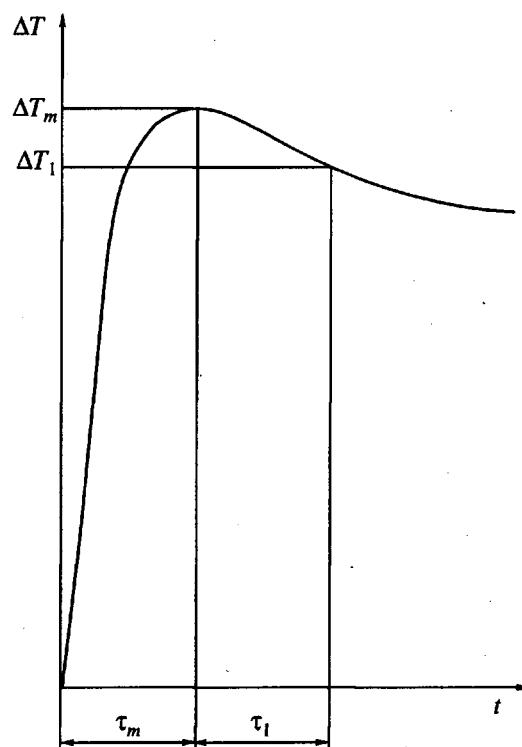


Рис. 1. Импульс $\Delta T(t)$, соответствующий скачку Δp ; τ_m – время достижения максимального значения ΔT_m , τ_1 – время спада величины ΔT до $0.9 \Delta T_m$.

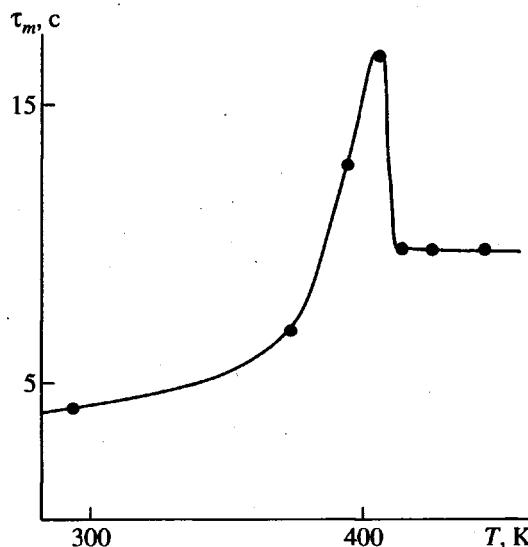


Рис. 2. Температурная зависимость характеристического времени τ_m .

зеркальными отражениями друг друга. Это подтверждает упомянутую взаимосвязь между ними.

Заметим, что величины τ_m имеют приблизительно одинаковые значения для расплавов ПЭ низкой и высокой плотности, как и значения температуропроводности [17]. Положение максимум-

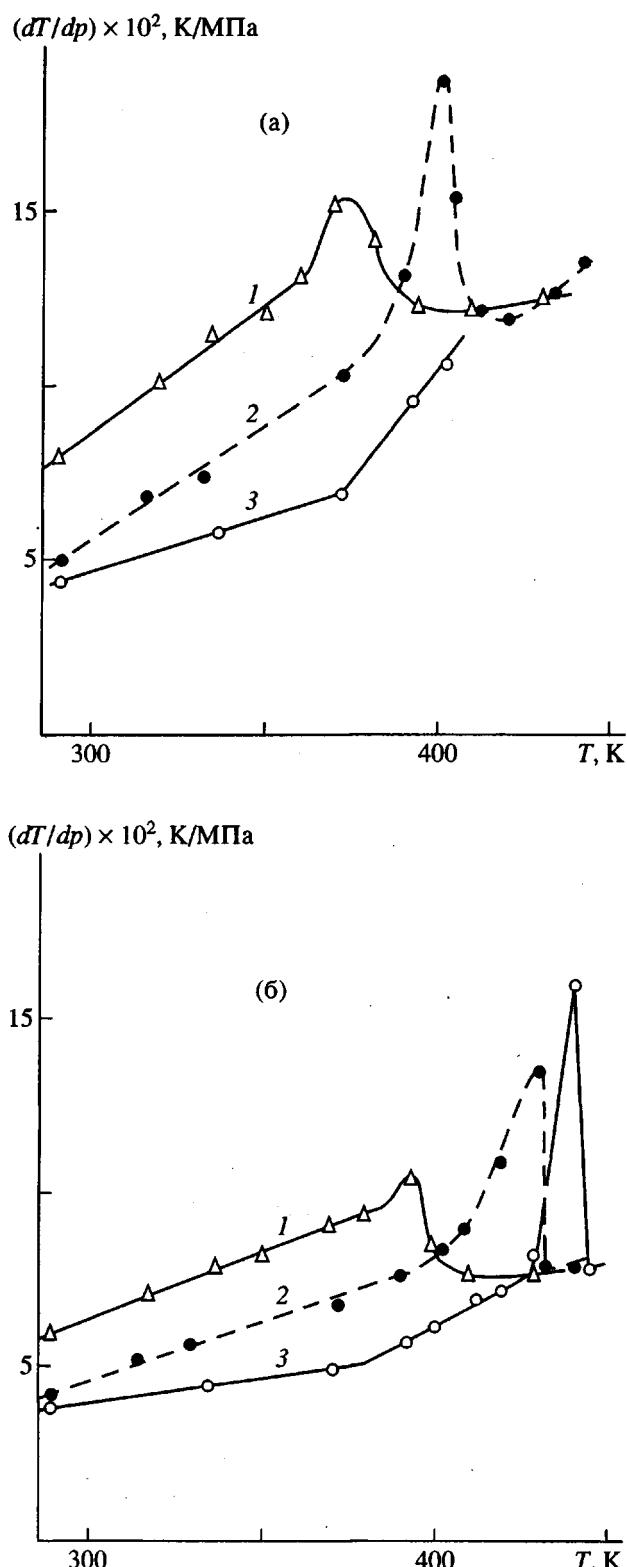


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента термоупругости dT/dp при атмосферном давлении (а) и при 100 МПа (б) для ПЭНП (1), исходного линейного ПЭ (2) и для линейного ПЭ, отожженного при давлении 600 МПа и температуре 538 К в течение 1 ч (3).

на температурной зависимости τ_m изменяется для различных полимеров в соответствии с изменением T_{pl} полимера: 100, 130 и 140°C для ПЭНП, линейного ПЭ со сложенными и выпрямленными цепями соответственно при атмосферном давлении: 130, 160 и 170°C для тех же полимеров при 100 МПа. Это является еще одним доводом в пользу тесной связи характеристического времени τ_m и температуропроводности.

Зависимость $\Delta T(\Delta p)$, которая отражает выполнимость адиабатических условий при измерениях, оказалась для исследованных полимеров линейной в интервале $\Delta p = 10 - 70$ МПа. Поэтому предел (2) определяли как среднее значение отношения $\Delta T/\Delta p$ (усредняли значения пяти - семи измерений).

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента термоупругости для исследованных образцов. Как видно, зависимости имеют сложный характер. Сначала коэффициент термоупругости линейно растет с температурой, затем проходит через резкий максимум, после чего продолжает расти, но уже с заметно меньшей скоростью. Рис. 3а и 3б отличаются лишь тем, что положение максимума смещается в соответствии со смещением T_{pl} с давлением. Кроме того, линейный участок для исходного линейного ПЭ расширяется в сторону высоких температур.

Следует отметить, что коэффициент термоупругости снижается при переходе от ПЭНП к линейному ПЭ со сложенными цепями и далее к кристаллам с выпрямленными цепями. Это связано с гетерогенным строением полимера, а также с тем, что коэффициент термоупругости для кристаллических областей значительно ниже, чем для аморфных.

Кроме этого, можно отметить три особенности, характерные для всех зависимостей на рис. 3. Во-первых, ни один из прямолинейных участков не описывается выражением (1) – продолжение прямолинейного участка в сторону низких температур пересекает ось T при $T_0 \neq 0$ К. Во-вторых, все зависимости имеют максимум вблизи T_{pl} . В-третьих, значения коэффициента термоупругости в расплаве совпадают для всех исследованных полимеров как при атмосферном давлении, так и при 100 МПа. Наконец, следует отметить, что для линейного ПЭ с выпрямленными цепями зависимость состоит из двух прямолинейных участков с границей при 373 - 383 К.

При объяснении полученных результатов следует учесть наличие в полимерах вторичных релаксационных переходов. Поскольку выражение Томсона получено для идеального твердого тела, можно предположить, что только при температурах ниже температуры первого релаксационного перехода температурная зависимость коэффициента термоупругости в полимерах имеет

классический вид (1), т.е. комбинация параметров $A = \alpha/\rho C_p$ является константой. При переходе через температуру релаксационного перехода величина A скачком принимает новое постоянное значение, которое сохраняется до температуры следующего релаксационного перехода.

Ясно, что для описания рассматриваемой зависимости выше температуры релаксационного перехода необходимо использовать модифицированное выражение Томсона

$$(dT/dp)_s = \alpha(T - T_0)/\rho C_p. \quad (4)$$

Однако в ряде случаев при температурах выше температуры релаксационного перехода в полимере происходят структурные изменения (рекристаллизация, частичное плавление), нарушаются фазовый состав. В результате величина A не является более константой, и температурная зависимость коэффициента термоупругости отклоняется от линейной.

Скачкообразные изменения параметров выражения Томсона при переходе через температуру релаксационного перехода можно продемонстрировать на примере температурных зависимостей коэффициента термического расширения ПММА и линейного ПЭ. Этот коэффициент скачком изменяется при переходе через релаксационный переход даже в стеклообразном ПММА [18]. Температурные зависимости $\alpha(T)$ для линейного ПЭ, построенные нами по данным работы [19], приведены на рис. 4. Сплошная кривая, полученная без учета изменения степени кристалличности, показывает, что величина α имеет постоянное значение только до релаксационного перехода при 325 К. При более высоких температурах величина α растет быстрее. После учета изменения степени кристалличности с температурой зависимость $\alpha(T)$ принимает иной вид (штриховая линия на рис. 4): значение α между переходами постоянно, а в области перехода меняется скачком.

Сказанное позволяет объяснить все особенности температурной зависимости коэффициента термоупругости. Во-первых, релаксационные переходы в ПЭ существуют и ниже комнатной температуры, поэтому продолжение линейного участка температурной зависимости в сторону низких температур не проходит через 0 К, и для аналитического описания необходимо использовать выражение (4).

Во-вторых, максимум на температурной зависимости коэффициента термоупругости без сомнения связан с максимумом α при температуре плавления (как видно из рис. 4, зависимость $\alpha(T)$ подобна производной температурной зависимости коэффициента термоупругости, как это и должно быть при $A = \text{const}$). Более того, для температурных зависимостей коэффициента термо-

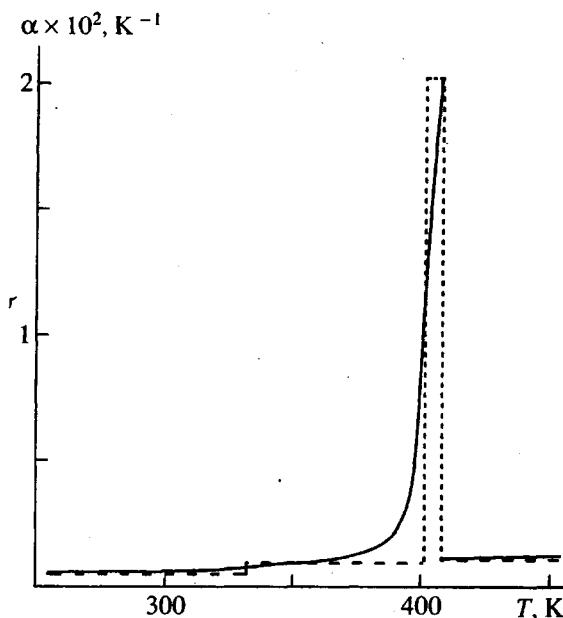


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термического расширения α для линейного ПЭ без учета (сплошная кривая) и с учетом изменения степени кристалличности при нагревании (штриховая). Зависимости построены по данным работы [19].

упругости и зависимости $\alpha(T)$ характерны одни и те же особенности: структурные изменения приводят к нелинейной зависимости коэффициента термоупругости от температуры (линейный ПЭ со сложенными цепями), при неизменной структуре величина A меняется скачком в области релаксационного перехода, принимая новое постоянное значение (линейный ПЭ с выпрямленными цепями). Особенность при 373 К, обнаруженнную нами для линейного ПЭ с выпрямленными цепями, ранее наблюдал Синнот [20]: при переходе через эту температуру скачком менялась скорость роста кристаллитов при отжиге.

Что касается третьей особенности, то расплавы различных ПЭ имеют не только одинаковые α , но и одинаковые удельные объемы ($1.279 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ для линейного ПЭ при 426.0 К и $1.283 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ для ПЭНП при 425.6 К [21]). Этот результат означает, что коэффициент термоупругости в расплаве определяется не длиной или разветвленностью цепи, а исключительно взаимодействием мономерных звеньев, которое одинаково для линейных и разветвленных ПЭ. Можно предположить, что температурная зависимость коэффициента термоупругости в расплаве (как и до первого релаксационного перехода) для всех исследованных полимеров должна описываться выражением (1).

Таким образом, сложная температурная зависимость коэффициента термоупругости для ПЭ

вполне понятна. Появление свободного члена T_0 в выражении Томсона связано с наличием вторичных релаксационных переходов. В интервале между двумя релаксационными переходами температурная зависимость имеет вид (4) со значением T_0 , характерным для данного интервала. Ниже температуры первого релаксационного перехода и в расплаве T_0 , по-видимому, равна нулю, и выражение (4) переходит в классическое выражение Томсона. Максимум на зависимостях связан с максимумом на зависимости $\alpha(T)$ вблизи $T_{\text{пл}}$, а одинаковые значения коэффициента термоупругости в расплаве для линейного и разветвленного ПЭ обусловлены тем, что взаимодействия между мономерными звеньями в расплаве одинаковы для этих двух полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aulov V.A. // High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by Kovarskii A.L. Boca Raton; Ann Arbor; London; Tokyo: CRC Press, 1994. P. 23.
2. Kyotani M., Kanetsuna H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 11. P. 2331.
3. Maeda Y., Kanetsuna H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 12. P. 2551.
4. Haward R.N., Trainor A. // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. № 8. P. 1243.
5. Gilmour I.W., Trainor A., Haward R.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1277.
6. Gilmour I.W., Trainor A., Haward R.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1291.
7. Rodrigues E.L., Filisko F.E. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 15. P. 1060.
8. Rodrigues E.L., Filisko F.E. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. № 10. P. 6536.
9. Rodrigues E.L., Filisko F.E. // Polymer. 1986. V. 27. № 12. P. 1943.
10. Rodrigues E.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 4049.
11. Rodrigues E.L., Filisko F.E. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. № 6. P. 1934.
12. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М.: Энергия, 1975. С. 81.
13. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л., Цируле К.И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. С. 80.
14. Айнбиндер С.Б., Цируле К.И., Дзенис А.А. // Механика полимеров. 1976. № 3. С. 416.
15. Findly W.N., Reed A.M., Stern P. // Mod. Plast. 1968. V. 45. № 8. P. 141.
16. Кацельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пластические массы. Справочник. Л.: Химия, 1978.
17. Годовский Ю.К. Термодинамические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 85.
18. Heydemann P., Guicking H.D. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1963. V. 193. № 1. P. 16.
19. Boyer R.F. // Rubber Chem. Technol. 1963. V. 36. № 5. P. 1303.
20. Синютт К.М. // Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р.Ф. М.: Мир, 1968. С. 158.
21. Привалко В.П. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1984. С. 296.

Determination of the Thermoelasticity Coefficient of Polyethylene in a Wide Temperature Range at Pressures 0.1 and 100 MPa

V. A. Aulov

Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The state of the art in quantitative determination of the thermoelasticity coefficient (TEC) dT/dp of polyethylene is critically analyzed. The dT/dp values for linear and branched PE samples with various morphologies and degrees of crystallinity were measured in the temperature interval 290 - 440 K at 0.1 and 100 MPa. The temperature variation of TEC depends on the presence of secondary relaxation transitions in the material and the degree of crystallinity. The temperature dependence of TEC is linear (albeit not described by the classical Thomson equation) in the intervals between the points of relaxation transitions, and deviates from linearity in the regions where some irreversible changes in the PE structure take place such as recrystallization, partial melting, etc. As the pressure increases from 0.1 to 100 MPa, the general trends in the TEC variation are retained; however, the absolute value of dT/dp decreases and the singularities of the temperature dependence shift according to the pressure-induced changes in the temperatures of relaxation transitions and melting.