

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.64:547.29:539.3

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В СМЕСЯХ С НЕКОТОРЫМИ ОКСИДАМИ И ИОННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

© 2021 г. В. А. Жорин¹, *, М. Р. Киселев², В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2020 г.

После доработки 15.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Смеси полиэтилена высокой плотности и полиэтилена низкой плотности с 90 мас. % адамантаном, циануровой кислотой, BeO, SiO₂, KF, AgI, AgNO₃ подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален и исследовали методом ДСК. Протекание эндотермических процессов связывали с разрушением межмолекулярных связей на границах раздела наполнитель-полимер, обусловленных формированием двойных электрических слоев и возникновением межфазного электростатического взаимодействия.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, полиэтилен, плавление, кристаллизация, оксиды, ионные кристаллы

DOI: 10.31857/S0044185621020121

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы с органическими и неорганическими наполнителями широко используется в самых разных областях науки и техники [1, 2]. Помимо распространенных конструкционных материалов, такие композиты также используются в качестве функциональных материалов [3–8].

Особый интерес в последнее время вызывает использование в качестве органической подсистемы полимеров, обладающих свойствами объемных электретов [6, 12, 19], а в качестве наполнителя – функционализирующие композит порошки органических или неорганических микро- и наночастиц. Очевидно, получаемое при этом “встраивание” в композиционный материал внутреннего электрического поля позволят получать новые композиционные материалы с выраженными электрофункциональными свойствами. Дополнительное действие “встроенного” электрического поля может заключаться в стабилизации структуры композита при изменениях температуры окружающей среды, что может означать рост стабильности защитных, механиче-

ских свойств композитов в широких температурных диапазонах.

При формировании гетерогенных нанокompозитов часто используется метод интенсивного пластического деформирования [9, 11]. При совместном воздействии одноосного сжатия и сдвига в полимерных материалах протекают процессы структурной перестройки как кристаллической, так и аморфной фазы [10, 11]. Это позволяет активно воздействовать на молекулярно-химические и структурно-морфологические характеристики полимерных материалов. В частности, интенсивное пластическое деформирование гетерогенных смесей в аппаратах Бриджмена сопровождается образованием протяженных межфазных границ, на которых может происходить перераспределение электрических зарядов¹. При этом на разнородных соприкасающихся межфазных границах возникают заряды противоположных знаков, в результате чего формируются двойные электрические слои [6, 12]. Налагаемое на композит

¹ При формировании механоэлектретов значительные объемные и дипольные электрические заряды получают при механическом сжатии образцов полимеров между плитами пресса [19].

высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежееобразованных поверхностях.

После завершения деформирования и снятия давления в образцах сохраняется как межфазная граница, так и двойные электрические слои. Можно предположить, что сохраняется и межфазное взаимодействие, сформировавшееся при обработке под давлением, и это найдет свое отражение в различии макроскопических свойств образцов.

Ранее в [13] смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена (ПЭСВМ) с 95 мас. % оксидов различных элементов подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена и методом ДСК исследовали тепловые эффекты. Было показано, что в ряду легких элементов — Mg, Al, Si — энтальпия холодной кристаллизации снижается при переходе от ионной связи в MgO (250 Дж г^{-1}) к ковалентной в SiO₂ (70 Дж г^{-1})². В большинстве деформированных смесей полимер-оксид энтальпия плавления полимера либо совпадала с энтальпией для исходного ПЭСВМ, либо превышала ее на 10–20%; в смесях с оксидами легких элементов превышение достигало 30–50%. Для большинства смесей плавление полимера описывалось двумя близко лежащими пиками — при 126 и 137°C. В то же время полимер в смесях с Y₂O₃, BaO, Bi₂O₃ и Ho₂O₃ процесс плавления описывался одиночным пиком при 126°C. Низкотемпературный пик плавления может быть связан с формированием высоко дефектной кристаллической структуры на поверхности оксидной фазы. Процесс кристаллизации образцов нагретых до 180°C описывался одиночным экзотермическим пиком; энтальпия этого процесса была несколько ниже энтальпии кристаллизации исходного ПЭСВМ.

Самые большие значения энтальпии холодной кристаллизации (620 Дж г^{-1}) и энтальпии плавления (1400 Дж г^{-1}) были получены в смесях с V₂O₅ — этот эффект, по-видимому, связан со способностью оксида акцептировать инжектированные электроны. После нагрева до 180°C энтальпия кристаллизации полимера была несколько меньше, чем в исходном ПЭСВМ, как это характерно и для других смесей.

Очевидно, характер химической связи в оксидах в зависимости от положения металла в периодической таблице меняется от преимущественно ионной для металлов, лежащих в начале периода, до ковалентной для металлов, лежащих в конце периода. Представляло интерес расширить круг неорганических наполнителей на основе ионных

кристаллов, перспективных для использования при формировании механоэлектретов на основе полиэтилена, а также увеличить содержание наполнителей в соответствующих композитах до 95 мас. %. В этом случае можно полагать, что увеличение количества полимера на поверхности частиц наполнителя приведет к усилению межфазного взаимодействия.

Для этого в данной работе было проведено комплексное исследование тепловых и релаксационных процессов плавления и кристаллизации полиэтиленов высокой и низкой плотности в смесях с некоторыми оксидами и ионными кристаллами после пластического деформирования под высоким давлением по данным калориметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (ПЭСВМ), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), а также низкомолекулярные компоненты: адмантан, циануровая кислота, BeO, SiO₂, KF, AgJ, AgNO₃. Смеси ПЭСВМ и ПЭНП с 90 мас. % низкомолекулярных компонентов готовили в ступке. Деформирование смесей проводили под давлением 1 ГПа на наковальнях из закаленной стали с диаметром рабочих поверхностей 20 мм; для анализа выбирали наружную кольцевую зону шириной 15–20 мм. Калориметрические измерения проводили на калориметре Q100 TA INSTRUMENTS в температурном диапазоне 0–180°C при скорости нагрева 20 град мин⁻¹; при кристаллизации, образцы нагретые до 180°C, охлаждали со скоростью 20 град мин⁻¹; массу образцов варьировали в пределах 3–5 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме нагревания исходного ПЭСВМ присутствовал эндотермический пик плавления с максимумом при 144°C и энтальпией 180 Дж г⁻¹; на термограмме охлаждения присутствовал экзотермический пик кристаллизации с максимумом при 114°C и энтальпией 180 Дж г⁻¹. На термограмме нагревания исходного ПЭНП присутствовал эндотермический пик с максимумом при 108°C и энтальпией 80 Дж г⁻¹, а на термограмме охлаждения присутствовал экзотермический пик кристаллизации с максимумом при 84°C и энтальпией 70 Дж г⁻¹.

На термограммах нагревания деформированных смесей присутствовали эндотермические пики плавления ($T_{пл}$) ПЭСВМ, число которых различалось в разных образцах (рис. 1). Максимумы таких эндопиков находились ниже $T_{пл}$ исходного полимера; снижение $T_{пл}$ обычно связывают с

² Известно, что ионная связь усиливается с увеличением порядкового номера элемента в периодической таблице.

уменьшением размеров частиц. В случае смеси с KF на термограмме присутствовал малоинтенсивный эндопик с максимумом при 155°C. Мультимодальное плавление – несколько эндопиков на термограммах нагревания – описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [14, 15]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [16], а также в статистических [17]. Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и кристалличности описывалось несколькими эндопиками [17].

На термограммах смесей с циануровой кислотой и SiO₂ присутствовали экзопики с максимумами, при 53 и 80°C, соответственно, описывающие процесс холодной кристаллизации полимера. Холодная кристаллизация не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°C полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 246°C, а при 136°C кристаллизуется.

Из-за сильного перекрытия эндопиков на термограммах деформированных смесей можно оценить только суммарную энтальпию эндотермических процессов в образцах (табл. 1). Во всех деформированных смесях суммарные энтальпии эндотермических процессов были выше, чем энтальпия плавления исходного ПЭСВМ. В смеси с SiO₂ превышение составило 1.3 раза, а в смеси с AgNO₃ – более 8 раз. Если бы полиэтилен был полностью кристаллическим, то его энтальпия составила бы 280 Дж г⁻¹.

Энтальпия плавления отражает величину энергии межмолекулярных связи в кристалле и увеличение энтальпии плавления в смесях может

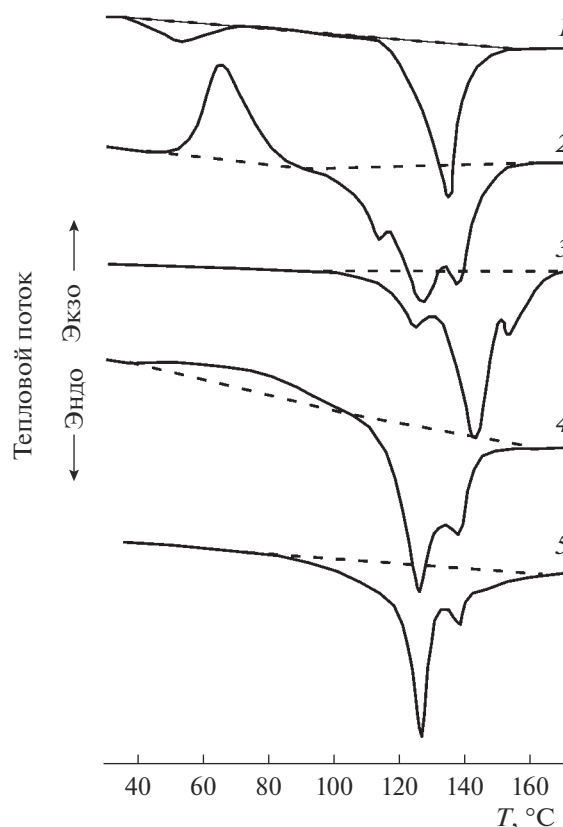


Рис. 1. Термограммы нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с 90 мас. % адамантана (1), циануровой кислоты (2), KF (3), SiO₂ (4), BeO (5).

быть связано с усилением межмолекулярных связей в полимерной фазе. При обработке под высоким давлением двойных смесей пластическому деформированию подвергаются оба компонента – при этом формируется протяженная межфазная граница. За счет инжекции зарядов из одного материала в другой на разнородных поверхностях возникают заряды противоположного знака

Таблица 1. Параметры процесса плавления ($T_{пл}$, °C и $\Delta H_{пл}$, Дж/г) и кристаллизации (T^C и ΔH , Дж/г) ПЭСВМ в смесях с 90 мас. % различных низкомолекулярных компонентов после пластического деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	Плавление		Кристаллизация	
	T , °C	ΔH , Дж/г	T , °C	ΔH , Дж/г
Адамантан	133	480	107	460
Циануровая к-та	120–132–142	380	114	230
BeO	127–139	1100	119	360
SiO ₂	126–138	240	118	230
KF	127–144–155	730	119	260
AgJ	141–152	680	119–138	730
AgNO ₃	124–134–143	1520	104–117–129	290

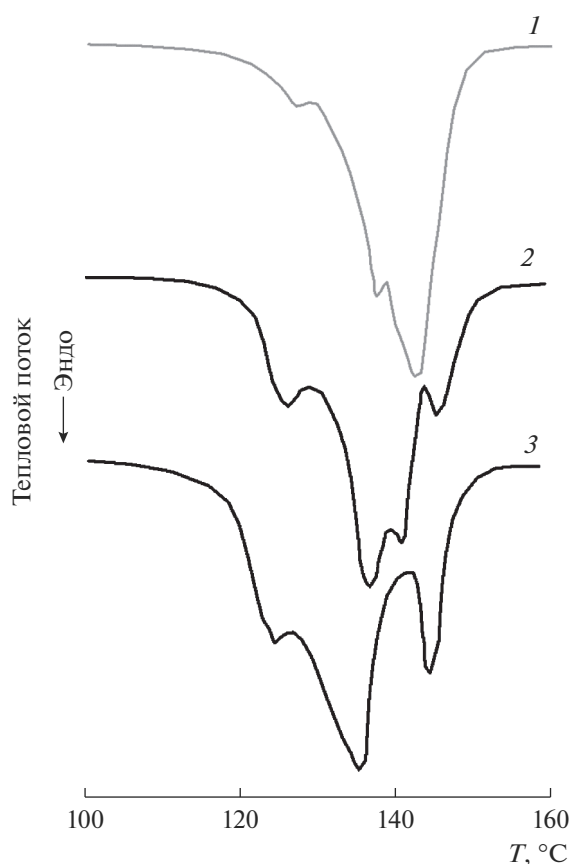


Рис. 2. Термограммы нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с разным содержанием AgNO_3 : 50 (1), 70 (2) и 90 мас. % (3).

(двойные электрические слои), то есть возникает электростатическое притяжение. Таким образом, атом и молекулы находящиеся на противоположных поверхностях, а также ближайšie к поверхности атомные и молекулярные слои оказываются в зоне действия электрических полей. При пластическом деформировании в веществах увеличивается количество дислокаций, являющихся ловушками зарядов. Высокое давление усиливает инжекционные процессы, то есть при увеличении давления обработки все больше зарядов будет переходить из одного материала в другой и, следовательно, все больше зарядов будет захватываться дислокациями. Таким образом, будут усиливаться электрические поля и при этом все большее количество атомов и молекул с обеих сторон межфазной границы окажутся в зоне действия электрического поля. В этой связи можно предположить, что существенный вклад в энтальпию плавления полимера в смесевых образцах дает электростатическое взаимодействие, возникающее при формировании двойных электрических слоев на границах раздела полимер-низкомолекулярный компонент.

На рис. 2 приведены термограммы деформированных смесей с разным содержанием AgNO_3 . Видно, что на термограмме смеси с 50 мас. % AgNO_3 доминирует эндопик с максимумом при 141°C , у которого с низкотемпературной стороны присутствуют два плеча – при 136°C и 126°C . При увеличении содержания AgNO_3 до 70 мас. % максимальную интенсивность имеет двойной пик с максимумами при 135°C и 138°C ; возрастает интенсивность пика при 125°C , а эндопик при 144°C проявляется в виде малоинтенсивного плеча. На термограмме смеси с 90 мас. % AgNO_3 на термограмме присутствуют эндопики с максимумами при 124°C , 134°C и 142°C .

Таким образом, по мере увеличения содержания в смесях AgNO_3 возрастает интенсивность низкотемпературных эндопиков – это свидетельствует об увеличении количества мелких полимерных кристаллитов.

Кристаллизация полимеров из расплава протекает при температурах ниже $T_{\text{пл}}$, то есть в переохлажденных расплавах. При кристаллизации ПЭ в блоке переохлаждение составляет 25°C , а при кристаллизации капле раствора диаметром 2–9 мкм переохлаждение достигает 55°C . Переохлаждение во многом зависит от наличия в расплаве центров кристаллизации. Кристаллизация исследуемого ПЭСВМ протекает при 114°C , что на 30 град ниже $T_{\text{пл}}$.

Одиному эндопику плавления в смеси с адмантаном на термограмме охлаждения соответствовал одиночный экзопик кристаллизации. В других же смесях, несмотря на множественное плавление, процессы кристаллизации описывались одиночными экзопиками. Минимальная разница температур плавления и кристаллизации составила 8 град, а максимальная – 28 и 36 град.

Термограммы охлаждения смесей с AgNO_3 отличались от вышеописанных термограмм. На термограмме охлаждения смеси ПЭСВМ-50 мас. % AgNO_3 (рис. 3) доминирует экзопик с максимумом при 117°C ; на термограмме также присутствуют малоинтенсивные пики с максимумами при 106°C и 130°C . По мере увеличения в смеси AgNO_3 происходит увеличение интенсивности этих пиков и при содержании в смеси 90 мас. % AgNO_3 на термограмме доминируют максимумы при 105°C и при 129°C . Если сравнить термограммы нагревания и охлаждения, то трем эндопикам плавления соответствуют три экзопика кристаллизации. Следует отметить, что разница между $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{крист}}$ возрастает от 13 до 20 град по мере снижения $T_{\text{пл}}$ от 142°C до 124°C .

На термограмме смеси ПЭСВМ с 50 мас. % AgNO_3 наряду с эндопиком плавления при 141°C присутствует эндопик при 150°C (рис. 4). При увеличе-

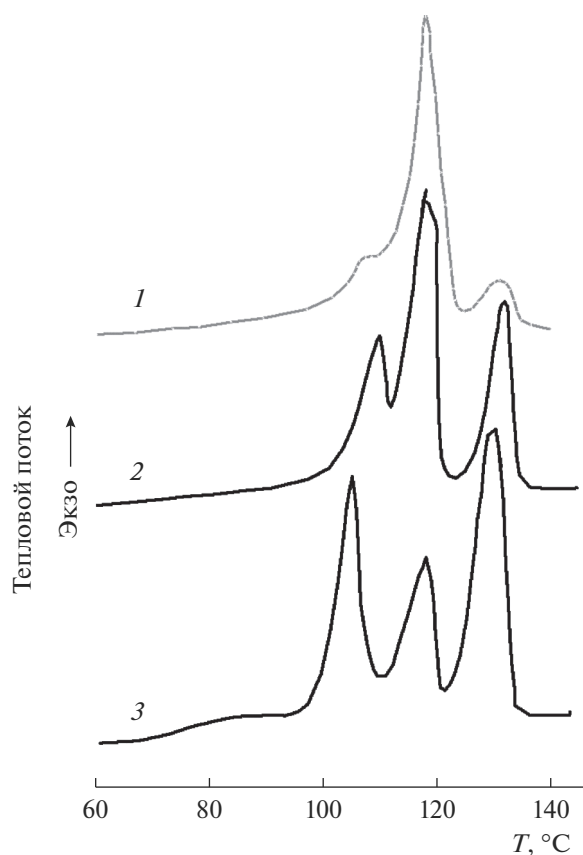


Рис. 3. Термограммы охлаждения смесей ПЭСВМ с разным содержанием AgNO_3 : 50 (1), 70 (2) и 90 мас. % (3).

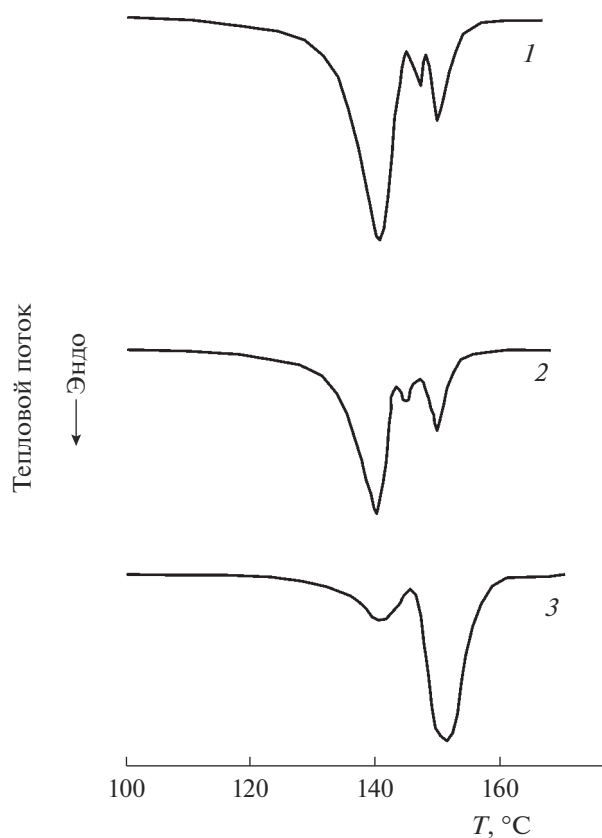


Рис. 4. Термограмма нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с разным содержанием AgI : 50 (1), 70 (2) и 90% (3).

нии содержания AgI до 90 мас. % доминирующим становится эндопик при 152°C .

На термограммах охлаждения смесей ПЭСВМ- AgI разного состава присутствовали два экзопика с максимумами при 119 и 138°C (рис. 5). Высокотемпературному эндопику плавления при 152°C соответствует экзопик с максимумом при 138°C ; в этом случае $\Delta T = 14$ град (в исходном полимере $\Delta T = 30$ град). Малоинтенсивному эндопику плавления при 141°C соответствует слабый экзопик с максимумом при 118°C (в этом случае $\Delta T = 23$ град; $T_{\text{пл}}$ снизилась на 3 град, а $T_{\text{крист}}$ возросла на 5 град). Возрастание $T_{\text{пл}}$ под действием высокого давления происходит со скоростью 15 град/кбар. Есть также фракция – ее мало – почти не измененного ПЭСВМ с $T_{\text{пл}} = 141^\circ\text{C}$ и $T_{\text{крист}} = 114^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 23$ град). $T_{\text{пл}}$ снизилась на 3 град, а $T_{\text{крист}}$ возросла на 4 град.

Как известно, под действием высокого давления в аморфных и аморфно-кристаллических полимерах температура плавления кристаллической фазы и температура стеклования (T_g) как правило повышаются. Значения барических коэффициентов для T_g близки между собой для различных полимеров. При давлениях до 1 ГПа эти

значения составляют $150\text{--}200$ град/ГПа, а значит под давлением 1 ГПа аморфные фазы таких полимеров как ПЭ и ПП уже при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Таким образом, возрастание $T_{\text{пл}}$ на 6 град эквивалентно воздействию давления 0.05 ГПа (500 бар). Возможно, в деформированных смесях существуют локальные области, в которых материал образцов находится в условиях эквивалентных воздействию внешнего давления 0.05 ГПа.

В табл. 1 приведены данные о температурах максимумов эндопиков на термограммах нагревания деформированных смесей, которые можно разделить на четыре группы: 124 ± 3 , 136 ± 3 , 142 ± 2 и $153\text{--}154 \pm 2^\circ\text{C}$. Присутствие на термограммах нагревания нескольких эндопиков свидетельствует о том, что формирование кристаллической структуры в деформированных смесях протекает на разных центрах кристаллизации. При нагревании деформированных образцов в полимере будет релаксироваться молекулярная подвижность и начнет восстанавливаться структура полимера – то есть пойдет кристаллизация. Для части полимерных молекул этот процесс будет протекать на поверхности низкомолекулярного компонента, ко-

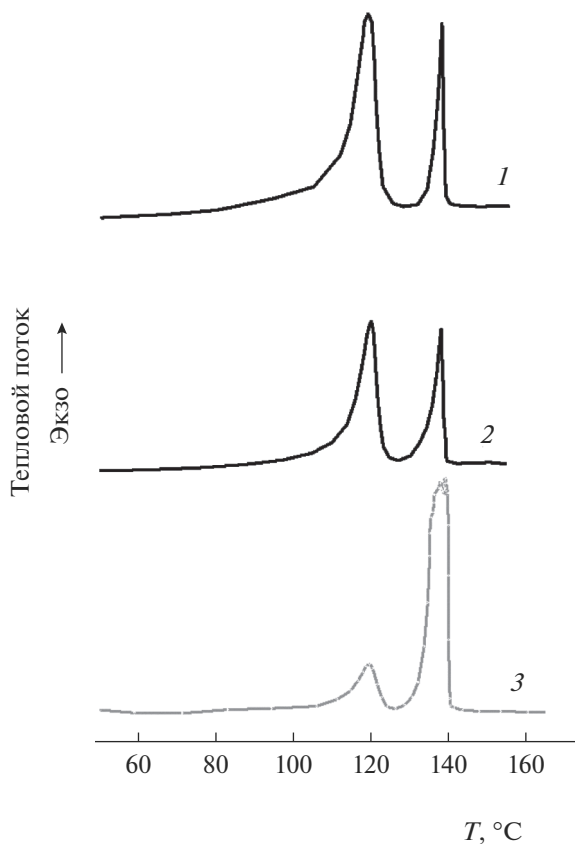


Рис. 5. Термограммы охлаждения смесей ПЭСВМ с разным содержанием AgJ: 50 (1), 70 (2) и 90 мас. % (3).

торая будет оказывать влияние на формирование кристаллической фазы. При эпитаксиальном росте кристаллической фазы сначала будут образовываться мелкие высокодефектные полимерные кристаллы с пониженной $T_{пл}$, а при увеличении толщины эпитаксиального слоя будет формироваться упорядоченная кристаллическая структура с обычными параметрами.

На рис. 6 представлены зависимости энтальпии плавления ПЭСВМ от содержания низкомолекулярных компонентов в деформированных смесях. Видно, что эффект увеличения энтальпии в смеси с KF проявляется уже при 25–30 мас. % низкомолекулярного компонента. В других же смесях эффект проявляется при содержании низкомолекулярных компонентов более 50 мас. %.

Обработке под давлением 1 ГПа подвергали смеси ПЭНП ($T_{пл} = 108^\circ\text{C}$, $T_{крист} = 84^\circ\text{C}$) с 90 мас. % AgNO_3 и AgJ . На термограмме нагревания смеси с AgNO_3 присутствуют пять эндопиков разной интенсивности, а начинается эндопроцесс при 45°C (рис. 7). Эндопики с максимумами при 64 и 81°C , скорее всего, относятся к плавлению мелких кристаллитов и их энтальпии составили 12 и 4.2 Дж г^{-1} , соответственно. Энтальпия пика с максимумом

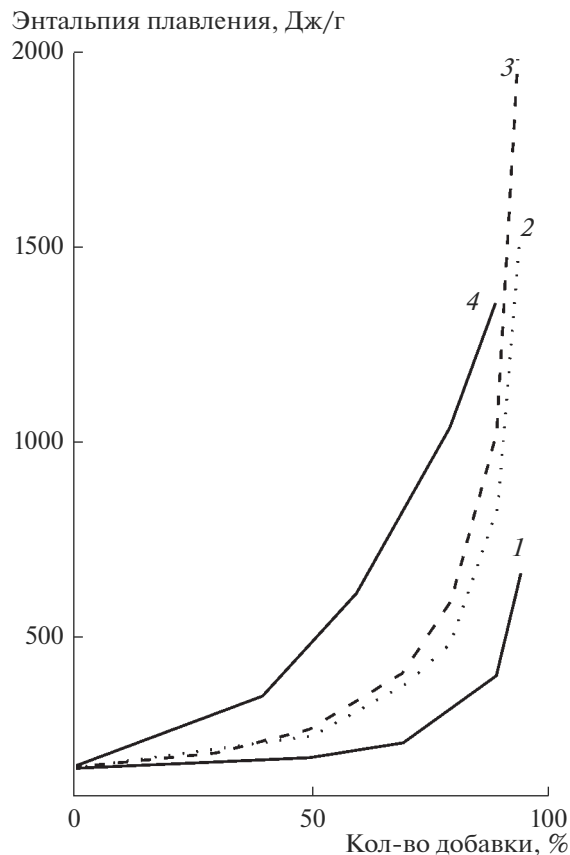


Рис. 6. Зависимости энтальпии плавления ПЭСВМ от содержания в деформированных смесях AgJ (1), AgNO_3 (2), BeO (3), KF (4).

при $T = 113^\circ\text{C}$ достигала 160 Дж г^{-1} , а энтальпии пиков с максимумами при $T = 131$ и 142°C составили 28 и 36 Дж г^{-1} , соответственно. Суммарная энтальпия эндопроцессов в диапазоне $90\text{--}150^\circ\text{C}$ в таком образце составила 220 Дж г^{-1} — это в 2.75 раза больше, чем энтальпия плавления исходного ПЭНП.

На термограмме нагревания деформированной смеси ПЭНП с 90 мас. % AgJ (рис. 7) присутствовали три эндопика: пик с максимумом при 30°C и энтальпией 4.6 Дж г^{-1} , пик с максимумом при 107°C и энтальпией 110 Дж г^{-1} и пик с максимумом при 153°C и энтальпией 180 Дж г^{-1} . Суммарная энтальпия эндопроцессов в диапазоне $60\text{--}180^\circ\text{C}$ составляет 290 Дж г^{-1} — это в 3.6 раза больше энтальпии плавления исходного ПЭНП.

Термограммы охлаждения для обеих смесей различались мало: присутствовали экзопики с максимумами при 89.6 и 122°C в смеси AgNO_3 и при 92 и 126°C в смеси с AgJ ; в табл. 2 приведены энтальпии пиков кристаллизации для обеих смесей. Обращает на себя внимание близость $T_{крист}$ в исходном ПЭНП (84°C) и температур низкотем-

пературных пиков в смесях (89 и 92°C). Близкие значения $T_{\text{крист}}$ получены и для высокотемпературных пиков в деформированных смесях — 122 и 126°C.

Энтальпия низкотемпературного экзопика в смеси с AgJ совпадала с энтальпией кристаллизации исходного ПЭНП, а в смеси с AgNO₃ была в 3.3 раза больше, чем в исходном полимере. Суммарная энтальпия экзопроцессов в смеси с AgNO₃ составляла 340 Дж г⁻¹, а в смеси с AgJ — 270 Дж г⁻¹.

При пластическом деформировании под высоким давлением гетерогенных смесей отдельные частицы вытягиваются в плоскости течения при этом формируются протяженные межфазные границы, на которых происходит перераспределение электрических зарядов [18] и формируются двойные электрические слои — на разнородных соприкасающихся поверхностях возникают заряды противоположного знака. Высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежесформированных поверхностях.

При большом размере частиц смеси межфазная поверхность мала и лишь небольшая часть атомов и молекул участвует в электростатическом взаимодействии. По мере измельчения частиц в процессе деформирования межфазная поверхность будет увеличиваться и может сложиться такая ситуация когда количество поверхностных атомов и молекул сравняется или превысит количество внутренних. В таком случае подавляющее число атомов и молекул окажется в зоне действия электрических полей с большими градиентами — это может привести к сильной поляризации атомов и молекул что в свою очередь приведет к сильным изменениям свойств компонентов смеси.

При пластическом деформировании материал образца находится в колебательно возбужденном состоянии; при этом кристаллическая структура находится в разупорядоченном состоянии. Прекращение деформирования равносильно быстрому охлаждению — вещество не успевает закристаллизоваться и сохраняет аморфное или сильно разрушенное состояние. При сбросе давления возрастает молекулярная подвижность — это способствует протеканию релаксационных процессов, в частности восстановлению кристаллической структуры. В этом случае при разветвленной межфазной поверхности большую роль в формировании кристаллической структуры полимера может оказать поверхность низкомолекулярного компонента, на которой находятся центры кристаллизации для полимерных цепей. При эпитаксиальном росте кристаллической структуры на поверхности гетерофазы будут формироваться

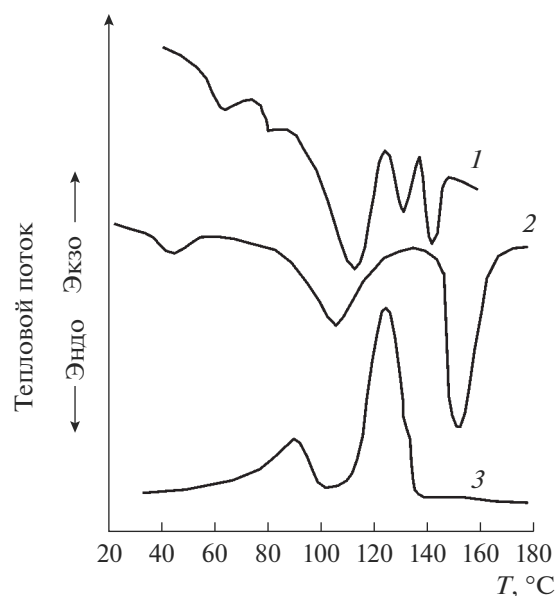


Рис. 7. Термограммы нагревания смесей ПЭНП с AgNO₃ (1), AgJ (2); термограмма охлаждения смеси с AgJ (3).

мелкие высоко дефектные полимерные кристаллиты, а на большом расстоянии от поверхности — обычные кристаллы.

В локальных областях, в которых сформировалось межфазное электростатическое взаимодействие, молекулярная подвижность понижена — это эквивалентно снижению температуры или повышению давления и при этом за счет эпитаксии образуются мелкие полимерные кристаллы, которые могут являться зародышами для роста полимерной фазы. Однако, этому препятствует электростатическое взаимодействие на межфазных поверхностях, в результате которого при комнатной температуре полимер во многом сохраняет структуру, сформировавшуюся при деформировании.

После завершения деформирования и снятия давления в образцах сохранится как межфазная граница, так и двойные электрические слои, а значит сохранится и межфазное взаимодействие, сформировавшееся при обработке под давлением — это найдет свое отражение в различии макроскопических свойств образцов. При нагревании деформированных смесей для разрушения

Таблица 2. Температуры максимумов (T , °C) и энтальпии экзопиков кристаллизации (ΔH , Дж/г) в деформированных смесях с AgNO₃ и AgJ

Компонент	T , °C	ΔH , Дж/г	T , °C	ΔH , Дж/г
AgNO ₃	90	230	122	110
AgJ	92	70	126	200

образовавшихся полимерных кристаллов наряду с ван-дер-ваальсовым взаимодействием необходимо преодолеть также и электростатическое — это потребует дополнительной энергии и, следовательно, приведет к большим значениям энтальпии плавления. В ионных кристаллах могут образовываться разные ионы на поверхности — поэтому образуется несколько центров кристаллизации (эпитаксиальных центров) — это объясняет присутствие на термограммах нескольких пиков плавления.

В некоторых кристаллах электростатическое взаимодействие настолько сильное, что полимерные кристаллы плавятся при более высокой температуре, чем $T_{пл}$ обычных кристаллов. При этом кристалл плавится, а структура низкомолекулярного компонента не меняется, поэтому электростатическое взаимодействие не разрушается, и эти области являются зародышами роста полимерных кристаллов при охлаждении расплавов. Такие области с пониженной молекулярной подвижностью являются центрами кристаллизации при охлаждении, поэтому экзопики на термограммах охлаждения лежат выше пиков “нормальной” кристаллизации.

При нагревании деформированных смесей на термограммах не удается зарегистрировать экзотермических эффектов, которые можно было бы отнести к кристаллизации. Это может означать, что формирование кристаллической структуры полимера проходило либо непосредственно при деформировании, либо при снятии давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
2. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Ed. Mehrani L. Springer Science + Business Media, LLC 2009.
3. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 350.
4. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 635.
5. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Y. et al. // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. P. 1396–1400.
6. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets In Engineering. Springer, Boston, MA. 2000.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 632.
8. Петров Н.Н., Аловягина А.С., Михеев М.Н., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 323.
9. Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 512.
10. Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1643.
11. Крючков А.И., Жорин В.А., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
12. Electrets / Ed. by Sessler G.M. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, New York, 1980.
13. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 5. P. 819–825.
14. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 7. С. 1262–1267.
15. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 254–257.
16. Puig C.C., Alives M.V., Jaskowicz P., Diaz b. // J. Appl. Polymer Sci. 2001. V. 79. № 11. P. 2022–2026.
17. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashenninrov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40151. <https://doi.org/10.1002/APP.40151>
18. Rychkov A.A., Cross G.H., Gonchar H.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 986–991.
19. Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.