

УДК 536.656

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. С. ПЕТРОВ,  
Р. А. ВЕЧЕР, А. А. ВЕЧЕР

## О ТЕПЛОТЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГЕКСАФТОРОАЛЮМИНАТОВ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Все гексафтороалюминаты щелочных металлов обладают свойством полиморфизма [1—4], однако экспериментальные данные об энергетических характеристиках полиморфных превращений соединений этого класса, за исключением  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  [5], отсутствуют. В таблице приведены известные из литературы температуры фазовых превращений гексафтороалюминатов лития, натрия и калия и оценочные значения энтальпии соответствующих переходов. Данные о типах превращений представлены на основании работ [1—4, 6, 7] и относятся к тем фазам, структурный тип которых достаточно надежно установлен. Целью настоящего исследования явилось определение теплоты полиморфных превращений соединений  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . В работе использовалась ранее описанная установка для дифференциальных динамических измерений [8]. Скорость нагрева печи составляла 5 град/мин. В рабочем интервале температур проведено калибрование аппаратуры по веществам с известной энтальпией фазовых превращений.

Для приготовления  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  пользовались реактивами  $\text{LiF}$  марки «химически чистый» и  $\text{AlF}_3$  марки «чистый», предварительно высушенными на воздухе при температуре около  $200^\circ\text{C}$  в течение 1—1,5 ч. Смесь исходных фторидов в молярном соотношении 3 : 1 спекалась в вакууме порядка  $1,33 \cdot 10^{-3}$  ГПа при  $700$ — $750^\circ\text{C}$  в течение 4—4,5 ч, затем образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Полученный продукт идентифицирован рентгенографически как  $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ , что согласуется с данными [9]. Для исследования калиевого и натриевого криолитов использовались следующие готовые реактивы:  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  «чистый»,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  «для оптических целей, чистый», которые с целью обезвоживания и отжига выдерживались в течение 24 ч в вакууме не хуже  $1,33 \cdot 10^{-3}$  ГПа при  $200$  и  $450^\circ\text{C}$  соответственно. Фазовый состав образцов контролировался с помощью рентгенофазового анализа; после отжига образцов  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  присутствовала только низкотемпературная форма соединений.

Для литиевого криолита  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  записано пять термограмм в области температур  $200$ — $750^\circ\text{C}$ , на которых при  $515 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $600 \pm 5^\circ\text{C}$  и  $705 \pm 5^\circ\text{C}$  были зафиксированы обратимые эндотермические эффекты, температура которых, как это видно из таблицы, хорошо согласуется с известными данными по температуре полиморфных фазовых превращений гексафтороалюмината лития. Существует мнение [6], что эффект при  $705^\circ\text{C}$  может быть связан с плавлением эвтектики  $\text{LiF}$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , образующейся за счет частичного термического разложения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  и улетучивания  $\text{AlF}_3$ . Однако мы не наблюдали ни каких-либо внешних признаков плавления образца, нагретого до  $710$ — $715^\circ\text{C}$ , ни существенного уменьшения его веса.

Авторы [6] указывают, что превращение  $\gamma \rightarrow \beta$  при охлаждении, вероятно, является превращением более высокого порядка, чем первый, и протекает через активную форму  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ , которая сохраняется при закалке и постепенно превращается в более стабильную  $\beta$ -форму. В работе [3], напротив, более стабильной предполагается  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ . На термограмме мы не наблюдали эффекта при температуре

Некоторые характеристики фазовых превращений гексафтороалюминатов лития, натрия и калия

Соединение	Тип превращения	Низкотемпературная модификация	Данные настоящей работы			Литературные данные	
			$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$\Delta S, \frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{град}}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
$\text{Li}_3\text{AlF}_6$	$\alpha \rightarrow \beta$	Не установлена	—	—	—	>210 [3]	—
	$\beta \rightarrow \gamma$	Орторомбическая [6]	$515 \pm 5$	$0,71 \pm 0,07$	$0,9 \pm 0,1$	515 [3], 510 [6], 475 [7]	$0,5^* [11]$
	$\gamma \rightarrow \delta$	Тетрагональная [6]	$600 \pm 5$	$0,72 \pm 0,09$	$0,8 \pm 0,1$	604 [3], 597 [6], 575 [7]	$0,3^* [11]$
	$\delta \rightarrow \epsilon$	Кубическая [6]	$705 \pm 5$	$1,92 \pm 0,16$	$2,0 \pm 0,2$	705 [3,7]	$0,1^* [11]$
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\alpha \rightarrow \beta$	Моноклинная [1]	$570 \pm 5$	$1,84 \pm 0,15$	$2,1 \pm 0,2$	550 [1], 560 [2], 564 [4], 566 [11]	$1,97 \pm 0,40 [11]$
	$\beta \rightarrow \gamma$	Кубическая [1]	—	—	—	880[11]	$0,09 \pm 0,10 [11]$
$\text{K}_3\text{AlF}_6$	—	—	—	—	—	143[2]	—
	$\alpha \rightarrow \beta$	Тетрагональная [1]	$300 \pm 5$	$0,30 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	300[1], 327[2]	—

\* Оценочные величины.

около  $210^{\circ}\text{C}$ , который можно было бы отнести к  $\alpha \rightarrow \beta$  превращению [3]. Однако при исследовании методом тройного теплового моста [10] образца, хранившегося при комнатной температуре около года, мы наблюдали четкий эндотермический эффект с максимумом при температуре около  $225^{\circ}\text{C}$ , соответствующий, вероятно, переходу  $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$  в  $\beta$ -форму. При повторном нагревании того же образца эффект отсутствовал. Таким образом, несовпадение данных литературы можно, по всей видимости, объяснить различной термической предысторией образца.

Для  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  в области температур  $100\text{--}350^{\circ}\text{C}$  снято шесть термограмм, на которых фиксировался единственный обратимый эндотермический эффект при  $300 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с температурой фазового превращения тетрагональной модификации  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  в кубическую, приведенной в работе [1], но несколько отличается от данных [2]. Известный из литературы эффект при температуре  $143^{\circ}\text{C}$  [2] термографически зарегистрирован не был. При исследовании  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  методом тройного теплового моста вблизи этой температуры наблюдалась аномалия теплоемкости. Однако вместо ожидаемого эффекта при  $143^{\circ}\text{C}$  метод тройного теплового моста указал на два близко расположенных по температуре обратимых эндотермических эффекта при  $137 \pm 5^{\circ}\text{C}$  и  $157 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , причем величины этих тепловых эффектов (в каждом случае порядка  $0,1$  ккал/моль) оказались зависящими от температуры и длительности предварительного отжига. Проведенные нами высокотемпературные рентгеновские исследования образцов (от комнатной температуры до  $240^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CuK}\alpha$  — излучение) не показывают существенного изменения типа кристаллической решетки  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ , что позволяет предположить более высокий, чем первый, порядок данного фазового превращения.

Тепловой эффект полиморфного превращения для  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  при  $560 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , полученный из наших термографических данных, в пределах погрешности эксперимента совпадает по величине с результатами, приведенными в справочной литературе [5]. Фазовое превращение при температуре  $880^{\circ}\text{C}$  нами не исследовалось.

Полученные в настоящей работе значения теплоты ряда полиморфных превращений гексафтороалюминатов лития, калия и натрия представлены в таблице. Ошибки в их определении включают в себя как ошибку воспроизводимости (оценивалась величиной доверительного интервала со статистической надежностью  $0,95$ ), так и погрешность, вносимую самой аппаратурой ( $5\text{--}7\%$ ). На основании наших экспериментальных данных по энтальпиям фазовых превращений вычислена энтропия этих полиморфных превращений (см. таблицу).

Как видно из таблицы, поведение литиевого, калиевого и натриевого криолитов в твердой фазе является достаточно сложным, поэтому простые экстраполяции вряд ли могут быть к ним применены, а энергетические характеристики полиморфных превращений следует учитывать при точных термодинамических расчетах.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Г. Гусакову, Ю. Г. Зонову и А. А. Қозыро за помощь в проведении ряда экспериментов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Steward E. G., Rooksby H. P.—Acta Cryst., 1953, v. 6, p. 49.
2. Holm J. L.—Acta Chem. Scand., 1965, v. 19, p. 261.
3. Garton G., Wanklyn B. M.—J. Inorgan. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 2466.
4. Garton G., Wanklyn B. M.—J. Amer. Ceram. Soc., 1967, v. 50, p. 395.
5. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник.—Л., 1977, с. 95.
6. Holm J. L., Jenssen B.—Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 1065.
7. Greene P. D., Gross P., Hayman C.—Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 633.
8. Володкович Л. М., Вечер Р. А., Вечер А. А.—В сб.: VI Всесоюзное совещание по термическому анализу, 1—4 ноября 1976 г.: Тез. докл.—М., 1976, с. 56.
9. Massa W., Rüdorff W.—Z. Naturforsch., 1971, Bd. B26, S. 1216.

10. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А. Теплоемкость медно-никелевых сплавов в интервале 45—700 К. II. Термографическая установка для измерения теплоемкости методом тройного теплового моста.— Рукопись депонирована в ЕИИИТИ. № 2782-78. Деп. от 15.08.78.

11. JANAF Thermochemical Tables, 2 nd ed. U. S. Department of Commerce, NBS, Midland.— Michigan, 1971.

Поступила в редакцию  
ж. 10.79.

Кафедра физической химии

УДК 678.742.2.01:541.64

Л. П. КРУЛЬ

## ТЕРМОСТОЙКОСТЬ РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

Пленки полиэтилена (ПЭ), модифицированные радиационной прививкой теплостойких полимеров, обладают высокой механической прочностью в интервале от температуры плавления ПЭ до температуры плавления или размягчения привитого полимера [1—3], что обусловлено усилением ПЭ частицами микрофазы привитого полимера [3—5]. Однако длительная эксплуатация привитых пленок при повышенных температурах сопровождается снижением их механической прочности вследствие теплового старения. Научные основы стабилизации композиционных полимерных материалов, в частности, привитых сополимеров, до настоящего времени не разработаны, что, вероятно, обусловлено особой сложностью протекающих в них деструктивных процессов. Имеющиеся в литературе данные о деструкции привитых сополимеров ПЭ весьма немногочисленны [6—11]. В связи с этим исследование процессов термической и термоокислительной деструкции привитых сополимеров ПЭ, а также разработка эффективных способов защиты их от старения имеет важное научное и практическое значение.

Целью настоящей работы явилось исследование термостойкости пленок ПЭ, модифицированных радиационной газофазной пост-полимеризацией метилметакрилата (ММА), винилиденхлорида (ВДХ) и акрилонитрила (АН). Структура и термомеханические свойства этих материалов изучены достаточно подробно [4—6]. Известно также, что прививаемые полимеры резко отличаются от ПЭ и друг от друга по термостойкости [12]. Поэтому исследование термостойкости привитых сополимеров ПЭ с полиметилметакрилатом (ПММА), поливинилиденхлоридом (ПВДХ) и полиакрилонитрилом (ПАН) представляет несомненный интерес.

### Экспериментальная часть

Опыты проводили с промышленными пленками толщиной 60 мкм из ПЭ низкой плотности марки 10802—020, молекулярная масса ПЭ  $M_w$  составляла  $2 \cdot 10^4$ .

Прививку ММА, ВДХ и АН в ПЭ осуществляли при комнатной температуре методом радиационной газофазной пост-полимеризации. Для этого образцы пленок облучали при остаточном давлении воздуха в реакционном сосуде 1,33 Па  $\gamma$ -лучами  $Co^{60}$  до дозы 1,3—3,3 Мрад, после чего через промежуток времени  $\tau_1$ , равный 20—30 мин, их помещали в пары мономера, давление которых  $p$  задавали температурой ампулы с жидким мономером. Спустя время  $\tau_2$ , равное 0,6—45 ч, пары мономера откачивали, образцы пленок извлекали и сушили на воздухе при комнатной температуре. Содержание привитого полимера,  $x$ , выражено в долях от массы привитой пленки (табл. 1).

Термостойкость исследовали на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей. Кривые динамического термогравиметрического (ТГА), дифференциального термогравиметрического (ДТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализа получены при следующих усло-