

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХІІ

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 3

УДК 541.64:678(744+746)

ИССЛЕДОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. П. Соломко, С. П. Пасько

Исследование удельной теплоемкости (C_p) в широком температурном интервале дает возможность наиболее физически обосновано и надежно [1] определить температуру стеклования T_c полимеров, которая является одной из их основных характеристик, связанных с подвижностью как структурных элементов макромолекулярных цепей, так и элементов надмолекулярных структур [2]. Введение в полимеры наполнителей может значительно изменить подвижность указанных структурных элементов. Степень этого изменения должна зависеть от природы полимера и наполнителя, а также от характера взаимодействия между ними.

До настоящего времени систематические исследования C_p наполненных полимеров в широком интервале температур и при различных концентрациях наполнителя практически не проводились.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны аморфные полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) с молекулярными весами $8 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^6$ соответственно и немодифицированный аэросил с удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Полимеры очищали переосаждением метанолом из их 2%-ных растворов в бензоле. Концентрацию наполнителя изменяли от 1 до 15 вес. %.

Введение наполнителя в полимер осуществляли путем тщательного и длительного смешения их порошков до получения однородной массы. Изготовленные прессованием образцы наполненных и ненаполненных полимеров перед измерением C_p отжигали под вакуумом при температурах на $20-25^\circ$ выше их T_c , что гарантировало получение стабильных результатов. Предварительными измерениями было установлено, что для неотожженных образцов C_p значительно ниже, чем для отожженных, причем вблизи интервала расстекловывания наблюдается резкое падение C_p , по-видимому, связанное с дополнительной затратой теплоты для создания более равновесной структуры системы.

Для определения C_p был использован метод смешения. Установка для определения удельной теплоемкости состоит из калориметра и печи-термостата*. Собственно калориметр представляет собой массивный цилиндр весом 50 г. На боковой поверхности калориметра навит бифилярно медный термометр сопротивления. Последний представляет собой медную проволоку диаметром 0,01 мм и сопротивлением 100 ом при комнатной температуре, укрепленную в слое изоляционного лака на внешней поверхности калориметра. Измерения электрического сопротивления термометра в процессе работы проводили по методу моста. На выходе моста был включен самопишуций потенциометр ПСР-1, фиксирующий изменение температуры калориметра в опыте.

Массивные калориметры мало отличны между собой, более существенны различия в устройстве печей, где производится нагрев и термостатирование образца [3]. В нашей работе была использована специально сконструированная печь-термостат револьверного типа, схема которой представлена на рис. 1. Она представляет собой медный блок, состоящий из обоймы 2 с отверстиями-гнездами для 5 образцов, а также из верхней 1 и нижней 3 крышек. В 1 и 3 сделано по одному отверстию, соосно выполненному с отверстиями обоймы 2, для загрузки и сбрасывания образцов. В центральной части блока расположен нагреватель — силитовый стержень 4, который позволяет при выбранных размерах блока обеспечить минимальный температурный градиент. Обойма и крышки тщательно изолированы вслученным перлитом и абестом. Для фиксации отверстий использовали круглый фиксатор.

* Методика и аппаратура метода были разработаны совместно с О. Д. Парашенко и А. С. Шульгой (лаборатория физико-технических исследований НИИСМИ).

Поворотный механизм позволял точную установку отверстия блока печи с нагретым образцом над отверстием калориметра. Расстояние между калориметром и печью-термостатом во всех опытах было одинаковым и минимальным.

Регулирование температуры в печи-термостате осуществляли с помощью модифицированного автоматического регулирующего электронного потенциометра ЭПП-09. Температуру в гнездах-отверстиях контролировали блоком медно-константановых термопар, смонтированным в нижнюю крышку печи. Время термостатирования 1 час.

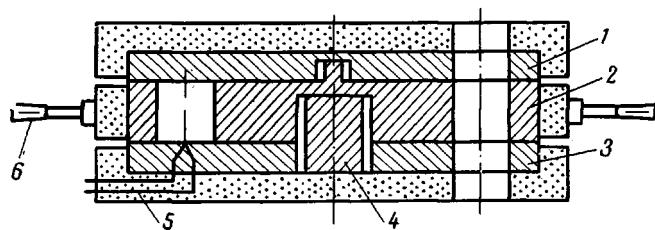


Рис. 1. Схема печи-термостата:

1 и 3 — верхняя и нижняя крышки блока; 2 — обойма; 4 — нагреватель; 5 — блок термопар; 6 — ручка для поворота обоймы

Градуировку калориметра проводили методом нагрева электрическим током. Темповое значение калориметра 46,13 кал/град. Для проверки работы калориметрической установки были измерены удельные теплоемкости оксида алюминия при различных температурах. Ошибка измерений в опыте не превышала 0,7%.

Из полученных результатов были рассчитаны значения истинных удельных теплоемкостей и построены их температурные зависимости для чистых и наполненных ПС и ПММА.

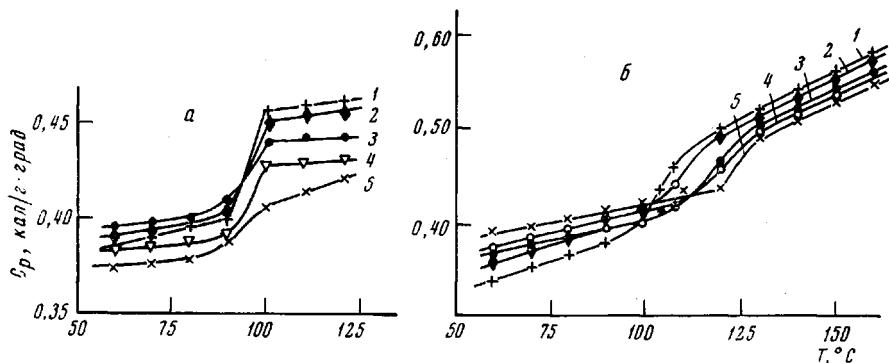


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости ПС (а) и ПММА (б) при различных содержаниях наполнителя:

а — 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10 и 5 — 15 вес.% аэросила; б — 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 7 и 5 — 10 вес.% аэросила

Характер изменения C_p с температурой для всех композиций приведен на рис. 2, а, б. Так как в интервале температур от 60° до области расстекловывания и после нее C_p всех изученных образцов линейно изменяется с температурой, мы имели возможность выразить это изменение в аналитической форме уравнением $C_p = A + Bt$ (t — температура в °C) и рассчитать коэффициенты A и B для участков, лежащих ниже и выше T_c , которые приведены в таблице.

Из температурной зависимости C_p определяли T_c наполненных и ненаполненных ПС и ПММА как температуры, отвечающие половине общего скачка C_p [4]. Зависимость T_c полимеров от концентрации аэросила изображена на рис. 3, а. Как видно, T_c наполненного ПС не зависит от содержания наполнителя, а в случае ПММА она увеличивается с ростом концентрации аэросила, причем более резко при малых добавках. Следует отметить, что величина скачка C_p в области стеклования при введении аэросила уменьшается как у ПС, так и у ПММА (рис. 3, б).

На рис. 4, а и б изображена зависимость C_p от концентрации наполнителя при различных температурах, отвечающих стеклообразному, переходному и высокоэластическому состоянию полимеров. Как видно из рисунков, в стеклообразном состоянии введение аэросила в ПС сопровождается сначала увеличением (до 5 вес. %), а затем уменьшением C_p . В этом же состоянии C_p ПММА с ростом концентрации наполнителя изменяется весьма своеобразно, и характер этого изменения различен в разных интервалах концентраций аэросила. Первые добавки аэросила (до 1 вес. %) приводят к быстрому росту C_p ПММА, до 7% аэросила C_p практически не изменяется, а затем быстро возрастает. В высокоэластическом состоянии C_p обоих полимеров уменьшается с увеличением содержания наполнителя. При этом интересно отметить, что в случае ПММА наиболее резкое уменьшение C_p при увеличении концентрации аэросила наблюдается в переходной области.

Поскольку величина C_p / T (энкратия) является температурным коэффициентом энтропии и поэтому более заметно должна отражать изменения в подвижности различных структурных элементов полимеров, нами были рассчитаны значения энкратий для всех исследованных систем и построены зависимости их от температуры при различных содержаниях наполнителя (рис. 6, а и б) и от концентрации аэросила при различных температурах (рис. 5, а и б). На этих рисунках более резко выявляется влияние температуры и наполнителя на изменения в характере протекания физических процессов в полимерах в основном чисто энтропийного характера, связанных с измене-

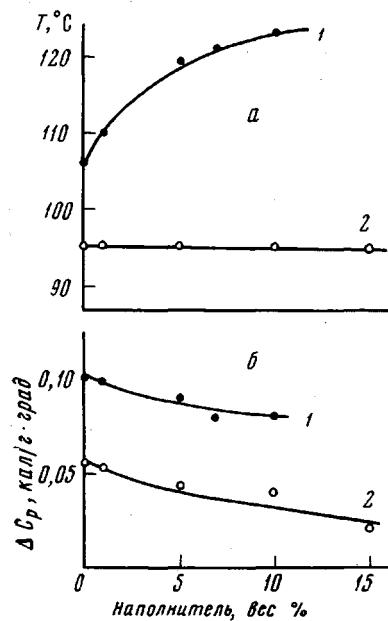


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования (а) и величины скачка C_p (б) от концентрации наполнителя: 1 — ПММА, 2 — ПС

Значения коэффициентов A и B

Полимер	Концентрация аэросила, вес. %	Температурный интервал, °C	A	$B \cdot 10^4$
ПС	0	60—90	0,36	4,0
		100—120	0,43	3,0
ПС	1	60—90	0,38	2,0
		100—120	0,42	3,5
ПС	5	60—90	0,39	1,0
		100—120	0,43	1,5
ПС	10	60—90	0,37	2,7
		100—120	0,41	1,5
ПС	15	60—90	0,33	5,0
		100—120	0,34	7,0
ПММА	0	60—90	0,26	1,3
		120—160	0,26	2,0
ПММА	1	60—90	0,29	1,2
		120—160	0,49	2,0
ПММА	5	60—100	0,31	1,0
		140—160	0,37	1,2
ПММА	7	60—100	0,31	1,0
		140—160	0,37	1,2
ПММА	10	60—100	0,38	1,0
		140—160	0,36	1,2

нием подвижности их структурных элементов. Температурная зависимость энкратии обоих полимеров не одинакова. В случае ПС при всех содержаниях наполнителя энкратия резко падает с ростом температуры как в стеклообразном состоянии, так и в высокоэластическом, испытывая резкий рост в области переходного состояния. В случае ПММА при малых концентрациях аэросила с увеличением температуры в области стеклообразного состояния она практически не изменяется, а при увеличении содержания

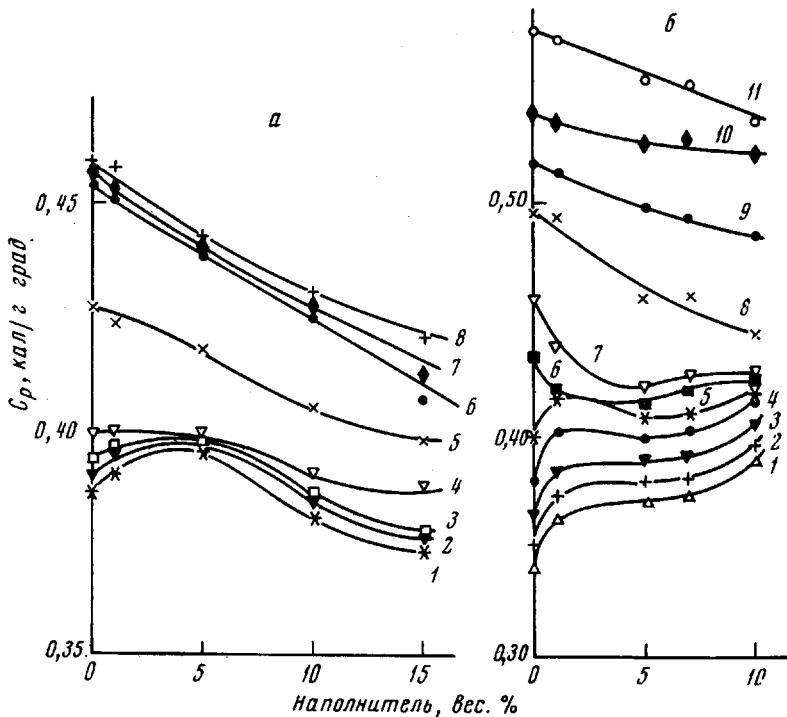


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости от концентрации наполнителя при различных температурах для ПС (а) и ПММА (б):

а — 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 90, 5 — 95, 6 — 100, 7 — 110, 8 — 120; б — 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 90, 5 — 100, 6 — 104, 7 — 108, 8 — 120, 9 — 130, 10 — 140, 11 — 160°

наполнителя начинает уменьшаться с ростом температуры и тем резче, чем больше его концентрация. В области высокоэластического состояния энкратия ПММА в отличии от ПС остается практически неизменной с увеличением температуры.

Некоторые из полученных результатов можно объяснить следующим образом. Рост T_c ПММА и неизменность ее для ПС при введении в них аэросила, по-видимому, должны быть связаны с различным характером взаимодействия полярного ПММА и неполярного ПС с полярным наполнителем. В случае ПММА возможно образование водородной связи между гидроксилсодержащей поверхностью аэросила и $-\text{CO}-$ -группами полимера [5], что должно приводить к понижению подвижности макромолекул ПММА в присутствии наполнителя, а значит, к повышению T_c полимера.

Характер изменения C_p и C_p/T в стеклообразном состоянии с изменением концентрации аэросила может быть объяснен тем, что при формировании наполненного образца взаимодействие полимера с поверхностью аэросила приводит к образованию более рыхлой структуры полимера [6]. Вследствие этого часть функциональных групп макромолекул полимера будет свободна от межмолекулярных связей и поэтому более подвижна, а это должно приводить к увеличению числа внутренних степеней свободы и, значит, C_p и C_p/T .

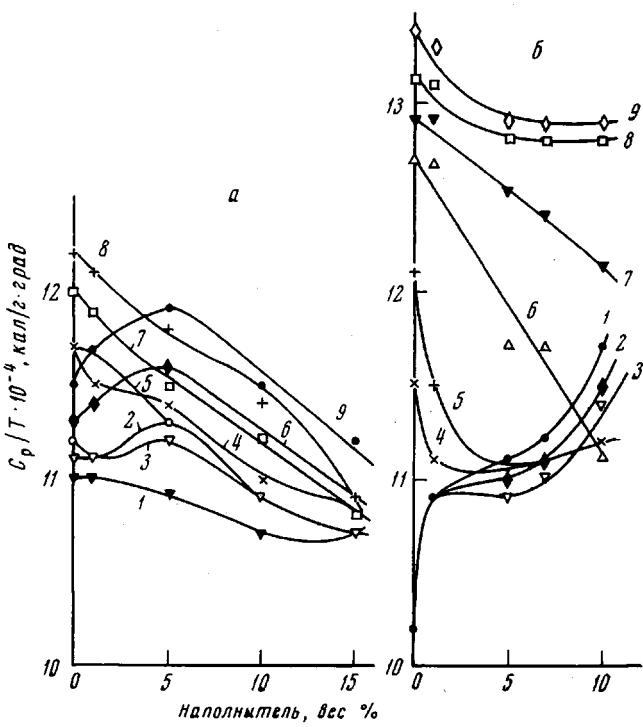


Рис. 5. Зависимость энкратии ПС (а) и ПММА (б) от содержания аэросила при различных температурах:

а — 1 — 90, 2 — 80, 3 — 82, 4 — 95, 5 — 120; 6 — 70, 7 — 110, 8 — 100, 9 — 60°; б — 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 104, 5 — 108, 6 — 120, 7 — 130, 8 — 140, 9 — 160°

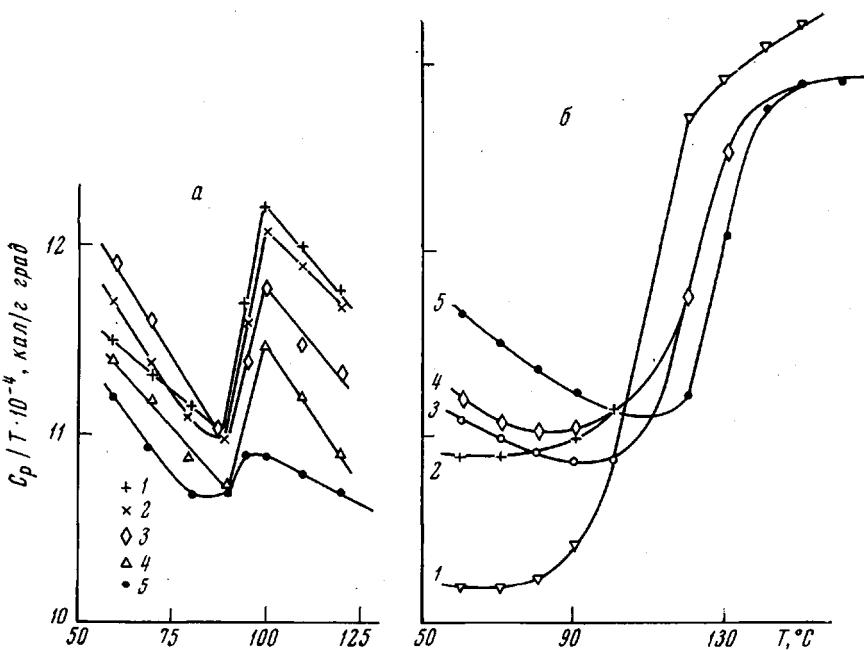


Рис. 6. Температурная зависимость энкратии при различных концентрациях наполнителя для ПС (а) и ПММА (б):

а — 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10 и 5 — 15 вес.% аэросила; б — 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 7 и 5 — 10 вес.% аэросила

Уменьшение C_p и C_p/T при увеличении концентрации аэросила в высокоэластическом состоянии, которое наблюдается как для ПС, так и для ПММА, очевидно, объясняется тем, что наполнитель за счет взаимодействия с макромолекулами полимеров сильно понижает их гибкость и подвижность, которые они приобрели при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Поскольку релаксационные процессы в полимерах наиболее четко проявляются в переходном состоянии, вполне очевидно, что влияние наполнителя на эти процессы, а отсюда и на C_p и C_p/T при температурах, отвечающих переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние, должно быть наиболее резким. Это и наблюдается в случае наполненного ПММА. Таким образом, хотя калориметрические исследования стеклования подчеркивают в основном его термодинамические стороны, они могут также давать указания на изменения релаксационных характеристик полимеров.

Выводы

1. Исследовано влияние различного содержания аэросила на удельную теплопемкость и энкратию полистирола и полиметилметакрилата в широком интервале температур.

2. Показано, что в различных физических состояниях полимеров наполнитель по-разному влияет на C_p и C_p/T . В стеклообразном состоянии введение аэросила в ПС сопровождается вначале ростом, а затем падением C_p и C_p/T . В случае ПММА введение наполнителя приводит только к росту этих величин, темп изменения которых различен в разных интервалах концентраций аэросила. В высокоэластическом состоянии наполнитель снижает C_p и C_p/T обоих полимеров. Для ПММА наиболее резкое уменьшение C_p и C_p/T при введении аэросила наблюдается в переходной области.

3. Найденные из температурной зависимости C_p значения T_g растут с введением аэросила в ПММА и не изменяются при введении наполнителя в ПС.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
19 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. O'Reilly, F. E. Karasz, J. Polymer Sci., C14, 49, 1966.
2. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
3. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Изд-во МГУ, ч. II. 1965.
4. G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, M. L. Reilly, J. Res., Nat. Bur. Standards, 55, 127, 1955.
5. C. Thies, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 6, 320, 1965.
6. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Колloidн. ж., 27, 435, 1965.

SPECIFIC HEAT CAPACITY OF FILLED POLYSTYRENE AND POLYMETHYLMETHACRYLATE

V. P. Solomko, S. P. Pas'ko

Summary

Effect of different aerosil content on specific heat capacity of PS and PMMA has been studied in wide temperature interval. Introduction of the filler in vitreous PS is accompanied with growth and then drop of C_p and C_p/T , in filled PMMA these parameters are only increased. In high elastic state C_p and C_p/T are decreased in both polymers, being varied in the strongest way in PMMA in transition region. The determined values of T_g (from temperature dependence of C_p) are increased with aerosil content in PMMA and not varied in PS.