

УДК 541.64:539.213

СТЕКЛОВАНИЕ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Ю. С. Липатов, В. П. Привалко

В соответствии с современными представлениями [1, 2], введение в полимер дисперсных частиц твердой фазы сопровождается образованием граничного слоя полимера вблизи твердой поверхности. Предполагается [1, 2], что толщина граничного слоя зависит как от свойств твердой поверхности, так и от характеристик полимерной фазы. В ряде недавних работ [3—6] были получены данные, свидетельствующие о существовании граничного слоя в наполненных полимерах, а также была проведена оценка его толщины. В то же время указанные результаты в известной мере являются несравнимыми, поскольку они были получены различными экспериментальными методами на образцах с наполнителями неодинаковой природы и разной дисперсности. Поэтому в данной работе предпринята попытка проанализировать экспериментальные данные, полученные при помощи одинаковых методик (измерение теплоемкости C_p) для наполненных полимерных систем, содержащих один и тот же наполнитель. В этом случае изменение единственной переменной — химического строения полимерной цепи — позволит судить о влиянии гибкости макромолекул и ее энергетического взаимодействия с поверхностью на свойства полимера в граничном слое.

В табл. 1 приведены экспериментальные результаты, полученные при исследовании теплоемкости полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА) [7], линейного полиуретана (ПУ) [4] и полидиметилсилоксана (ПМДС) [8], содержащих различные количества аэросила с удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Как видно из таблицы, увеличение содержания аэросила во всех случаях приводит к более или менее резкому понижению величины скачка теплоемкости ΔC_p при температуре стеклования T_c , что указывает на переход некоторой части макромолекул из объема в граничные слои вблизи твердой поверхности [4]. Доля полимера, находящегося в граничном слое, можно оценить по эмпирической зависимости [4]

$$v = 1 - \Delta C_p / \Delta C_{p_0}, \quad (1)$$

где ΔC_p и ΔC_{p_0} — значения скачка теплоемкости при стекловании для наполненного и ненаполненного аморфных образцов соответственно. Значения v для рассматриваемых систем приведены в табл. 1. Легко видеть, что величина v увеличивается с повышением содержания аэросила в системе, однако пропорциональность между v и количеством наполнителя отсутствует. Иначе говоря, по мере повышения содержания аэросила в системе v стремится к некоторому предельному значению.

Для получения информации о свойствах полимера в граничном слое представляет интерес проанализировать полученные результаты на основании теории свободного объема [9], которая была применена нами ранее [10] при исследовании наполненных полимеров. В соответствии с теорией [9], абсолютное значение скачка теплоемкости при стекловании ΔC_p связано с T_c , мольной энергией когезии полимера при температуре

Таблица 1

Параметры стеклования в наполненных полимерах

Содержание азосилана (вес. %)	T_c , °C	ΔC_p , кал/моль·гр	v	E_c , кал/моль	V_c , см ³ /моль	ϵ_h , кал/моль	V_h , см ³ /моль
Полистирол							
0	95	6,25	—	7320	100,5	1230	16,9
1	95	5,6	0,105	—	—	1375	18,9
5	95	4,55	0,27	—	—	1705	23,5
10	95	3,1	0,505	—	—	2160	29,7
15	95	3,0	0,52	—	—	2190	30,1
Полиметилметакрилат							
0	105	10,0	—	11 380	85,9	1180	8,95
1	110	9,8	0,02	—	—	1215	9,2
5	118	9,0	0,1	—	—	1350	10,2
7	121	8,4	0,16	—	—	1455	11,0
10	123	8,1	0,19	—	—	1530	11,5
Полиуретан							
0	-34	19,6	—	16 380	143	895	7,85
1	-33	17,2	0,12	—	—	1020	8,9
5	-32	15,8	0,195	—	—	1115	9,75
10	-30	14,6	0,255	—	—	1170	10,2
20	-30	14,2	0,275	—	—	1200	10,5
Полидиметилсилоксан							
0	-125	7,2	—	4985	65,0	695	9,05
10	-124	6,5	0,095	—	—	755	9,85
30	-123	5,82	0,19	—	—	805	10,5
50	-123	5,33	0,26	—	—	845	10,95

стеклования E_c и энергией образования дырки ϵ_h согласно зависимости

$$\Delta C_p = \frac{E_c}{T_c} \cdot \frac{\epsilon_h}{RT_c} \exp\left(-\frac{\epsilon_h}{RT_c}\right) \quad (2a)$$

Мольный «дырочный» объем определяется по формуле [9]

$$V_h = \frac{\epsilon_h \cdot V_c}{E_c}, \quad (2b)$$

где V_c — мольный объем полимера при T_c .

В табл. 1 приведены значения ϵ_h и V_h для исследованных полимеров, рассчитанные по формулам (2a) и (2b). Значения V_c для пенополненных полимеров определяли путем экстраполяции графиков удельного объема расплавов соответствующих полимеров [11, 12] до T_c . Значения E_c были рассчитаны в соответствии с рекомендациями [9]. Исходя из общих соображений, можно предположить [9, 10], что величина ϵ_h зависит от суммарного вклада сил внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Как видно из табл. 1, основной вклад в ϵ_h вносит внутримолекулярная энергия: ϵ_h закономерно понижается от сравнительно больших значений для ПС и ПММА до меньших значений для ПУ и ПДМС, обладающих более гибкими цепями. Можно ожидать, что существование граничного слоя в наполненных полимерах приведет к изменению ϵ_h и V_h . Предполагая в первом приближении, что значения E_c и V_c для наполненных систем незначительно отличаются от соответствующих значений для ненаполненных полимеров, мы рассчитали по уравнениям (2a) и (2b) значения ϵ_h и V_h для наполненных систем, используя экспериментально измеренные T_c и ΔC_p . Из этих данных можно видеть (табл. 1), что введение наполните-

телей в полимеры всегда приводит к существенному возрастанию как ε_h , так и V_h . Физически обнаруженные явления могут быть объяснены следующим образом. Возрастание ε_h с увеличением содержания твердой фазы в системе свидетельствует об увеличении энергии, необходимой для проявления сегментальной подвижности при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, что указывает на ограничение подвижности макромолекул в граничном слое. С другой стороны, повышение V_h связано с более рыхлой упаковкой полимерных цепей в граничном слое по сравнению с их упаковкой в объеме. Эти выводы находятся в полном

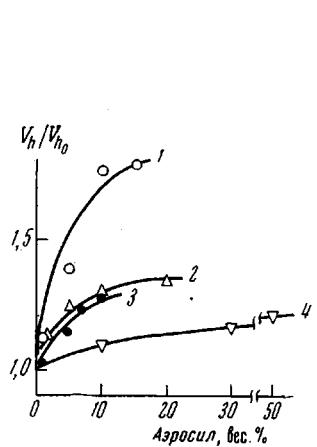


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость отношения V_h / V_{h_0} от содержания аэросила в ПС (1), ПУ (2), ПММА (3) и ПДМС (4)

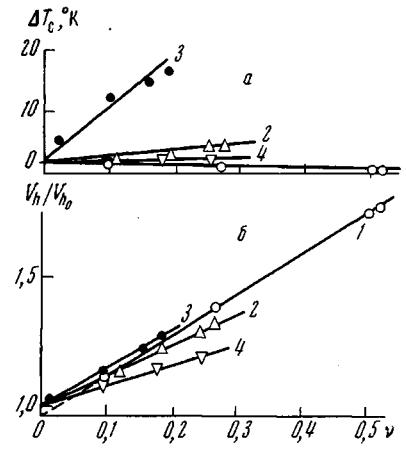


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ΔT_c (а) и V_h / V_{h_0} (б) от ν в ПС (1), ПУ (2), ПММА (3) и ПДМС (4)

согласии с ранее развитыми качественными представлениями о влиянии твердой фазы на свойства аморфных полимеров [1].

Здесь уместно проверить справедливость сделанного выше допущения о неизменности E_c и V_c в наполненных системах по сравнению с ненаполненными. V_c можно представить в виде суммы $V_c = N_0 V_0 + N_h V_h$ [13] (где V_0 — мольный объем полимера при некоторой температуре $T_0 < T_c$, N_0 и N_h — число полимерных сегментов и дырок соответственно). Очевидно, для наполненной системы также можно записать $V_c' = N_0 V_0 + N_h V'_h$ (V_c' и V'_h — мольный и дырочный объем полимерной фазы в наполненной системе). Как видно из табл. 1, для системы ПС — 15% аэросила дырочный объем $V'_h = 1,8V_h$. Принимая, что в ненаполненных системах при T_c $N_h V_h / V_c \approx 0,025$ [13, 14] и учитывая, что $V_0 / V_h \approx 6$ [13], легко показать, что в рассмотренном случае $V'_c - V_c \approx 0,02V_c$, т. е. общее возрастание мольного объема полимера в наполненной системе вследствие эффекта разрыхления упаковки цепей в граничных слоях не превышает 2%. Интересно, что аналогичный результат был получен экспериментально для наполненного поливинилацетата [15]. Таким образом, предположение о неизменности V_c (и соответственно E_c) в наполненных системах в первом приближении можно считать достаточно обоснованным.

Перейдем к рассмотрению зависимости свойств полимера в граничном слое от химического строения молекулярной цепи. На рис. 1 показан график зависимости отношения V_h / V_{h_0} (индекс «0» относится к ненаполненному полимеру), отражающего интегральное возрастание рыхлости упаковки в наполненных системах, от содержания наполнителя. Видно, что графики указанной зависимости для всех систем представляют собой кривые с начальным более или менее быстрым подъемом и последующим выходом на насыщение, однако наклоны кривых и абсолютные значения

отношения V_h/V_{h_0} при насыщении существенно различны для разных полимеров (рис. 1). Интересно, что качественно аналогичный характер имеют графики зависимости T_c и v от концентрации наполнителя [1, 7, 8, 16]. Отсутствие пропорциональности между T_c наполненной системы и количеством наполнителя обычно объясняется тем, что при повышении доли твердой фазы происходит агрегирование твердых частиц с образованием собственной структуры и уменьшением эффективной поверхности контакта с полимерной фазой. В то же время, как следует из полученных нами результатов, можно ожидать существования некоторой линейной зависимости свойств наполненных полимеров (например, T_c и отношения V_h/V_{h_0}) от v (рис. 2). Легко заметить, что как T_c , так и отношение V_h/V_{h_0} для наполненных систем действительно растут примерно пропорционально v , что можно аналитически представить в виде линейных уравнений

$$T_c = T_{c_0} + \Delta T \cdot v \quad (3a)$$

$$V_h/V_{h_0} = A + B \cdot v \quad (3b)$$

Эти результаты показывают, что основное влияние на свойства наполненных полимеров оказывает не абсолютное содержание твердой фазы в системе, а доля полимера, находящегося в граничном слое [3, 4].

Значения коэффициентов, входящих в уравнения (3a) и (3b), приведены в табл. 2. Представляет интерес выяснить физический смысл этих коэффициентов. Как следует из уравнения (3a), величина ΔT представляет собой максимальное приращение T_c для системы, в которой вся полимерная фаза в системе испытывает влияние твердой поверхности ($v = 1$). Анализ значений ΔT , полученных для рассмотренных систем, привел к выявлению любопытной закономерности. Оказалось, что абсолютное значение ΔT хорошо коррелирует с величиной «дырочной плотности энергии когезии» полимера [10], выраженной в виде отношения ϵ_h/V_h (табл. 2). Видно, что максимальное значение ΔT получено для ПММА, обладающего наибольшим значением отношения ϵ_h/V_h , в то время как в случае ПС, для которого отношение ϵ_h/V_h является наименьшим, T_c не зависит от v . Обнаруженная корреляция позволяет дать простое качественное объяснение некоторым экспериментальным результатам. В работах [17, 18] было показано, что для наполненных каучуков T_c остается практически неизменной даже при весьма больших концентрациях наполнителя (до 100 вес. ч.). На основании этих данных авторы [18] делают обобщающий вывод о том, что свойства полимера в граничном слое не мо-

Таблица 2

Значения коэффициентов в уравнениях (3a) и (3b)

Полимер	$\Delta T, ^\circ\text{K}$	$\epsilon_h/V_h, \text{кал}/\text{см}^3$	A	B
Полистирол	0	72,8	0,95	1,72
Полиметилметакрилат	105	132,0	1,0	1,47
Полиуретан	14	114,0	1,0	1,17
Полидиметилсиликсан	7	77,0	1,0	0,83

гут существенно отличаться от свойств в объеме. Однако, по нашему мнению, наблюдавшаяся в [17, 18] неизменность T_c для наполненных каучуков является проявлением описанной выше более общей закономерности и может быть связана с тем, что исследованные в [17, 18] полимеры обладали низкими значениями отношения ϵ_h/V_h . Действительно, для натурального каучука, например, эта величина (87,5 кал/см³ [19]) близка к соответствующему значению для ПДМС (табл. 2), для которого максимальное повышение T_c при введении 50 вес. ч. аэросила составляет всего около 2° [8]. Следовательно, характер изменения T_c наполненных полимеров в зависи-

мости от v будет определяться в первую очередь величиной ε_h / V_h , отражающей интенсивность межмолекулярного взаимодействия в объеме данного полимера. Это видно из сравнения соответствующих данных для ПС и ПММА, обладающих примерно одинаковыми значениями ε_h , однако существенно разными значениями V_h (т. е. ε_h / V_h). С другой стороны, исходя из общих соображений, можно предположить, что твердая поверхность будет оказывать более сильное воздействие на свойства граничных слоев полимеров с промежуточной гибкостью цепей (типа ПММА), чем полимеров с очень гибкими (каучуки, ПДМС) или очень жесткими (типа целлюлозы) цепями.

По аналогии с уравнением (3а), коэффициент B в уравнении (3б) имеет смысл максимального приращения свободного (дырочного) объема в системе, для которой $v = 1$. Сравнение данных, приведенных в табл. 2 для различных систем, показывает, что в данном случае величина B изменяется симметрично ε_h (табл. 1). При этом наблюдается интересная особенность. В уравнении (3б) выполнение условия $A = 1$ свидетельствует о том, что общие свойства полимерной фазы в наполненной системе аддитивно складываются из свойств полимера в граничном слое и в объеме. Как видно из табл. 2, этому условию соответствуют системы на основе ПММА, ПУ и ПДМС, в то время как для ПС получено $A = 0,95$. Возможно, что наблюдаемая для ПС неизменность T_c при повышении содержания наполнителя каким-то образом связана с указанной аномалией ($A \neq 1$).

Таким образом, на основании проведенного анализа можно сделать общий вывод о том, что свойства наполненных полимерных систем определяются главным образом не количеством твердой фазы в системе, а долей полимера, находящегося в граничном слое. При этом характер изменения той или иной характеристики композиции (температура стеклования, теплоемкость и т. п.) зависит от интенсивности межмолекулярного взаимодействия (величины отношения ε_h / V_h) в данной системе и гибкости молекулярной цепи конкретного полимера.

Авторы выражают благодарность А. Е. Файнерману за полезную дискуссию.

Выводы

Показано, что свойства любых наполненных полимерных систем определяются долей полимера, находящегося в граничном слое. Установлено существование корреляции между характером изменения температуры стеклования в зависимости от доли полимера в граничном слое и «дырочной» плотностью энергии когезии полимера.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
16 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. Ю. М. Малинский. Успехи химии, 39, 1511, 1970.
3. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А12, 1340, 1970.
4. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. В. Можжухина, Высокомолек. соед., А13, 103, 1971.
5. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, М. Н. Рафиков, Г. П. Малышева, В. С. Ковалчук. Пласт. массы, 1969, № 2, 60.
6. P. R. A. Smit, Rheol. Acta, 8, 277, 1969.
7. В. П. Соломко, С. П. Пасько, Высокомолек. соед., А12, 681, 1970.
8. М. Ш. Ягфаров, В. С. Ионкин, З. Г. Гизатуллина, Высокомолек. соед., А11, 2306, 1969.
9. B. Wunderlich, J. Phys. Chem., 64, 1052, 1960.
10. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, серия Б, 1969, 255.

11. T. G. Fox, S. Loshak, J. Polymer Sci., 15, 371, 1955.
 12. R.—J. Roe, J. Phys. Chem., 72, 2013, 1968.
 13. N. Hirai, H. Euring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
 14. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
 15. T. K. Kwei, W. M. Aghheim, J. Polymer Sci., C10, 103, 1965.
 16. D. H. Droste, A. T. Di Benedetto, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2149, 1969.
 17. М. В. Воеводская, Г. М. Барченев, Каучук и резина, 1964, № 3, 31.
 18. G. Kraus, J. T. Gruber, J. Polymer Sci., 8, A-2, 571, 1970.
 19. B. Wunderlich, H. Baumg, Advances Polymer Sci., 7, 151, 1970.
-

GLASS-TRANSITION IN FILLED POLYMERIC SYSTEMS

Yu. S. Lipatov, V. P. Privalko

Summary

The results of the calorimetric studies of filled polymeric systems in the glass-transition range are analyzed. The consideration of the obtained data in terms of the free volume theory has shown that the properties of any filled polymeric system are determined by the polymer fraction in the boundary layer. The nature of the change in the glass-transition temperature, depending on the polymer fraction in the boundary layer has been found to correlate with the «hole» cohesion energy density of polymer.
