

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА

*Привалко В. И., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С.,
Демченко С. С., Хмеленко Г. И.*

Методами ртутной и объемной дилатометрии под давлением исследована зависимость удельного объема образцов блочного ПС, содержащего 0, 1, 5, 10, 20, 30 и 50 вес.% стеклянного порошка, от температуры в диапазоне 25–200° и при давлении 1–2000 кГ/см². Обнаружено, что введение в ПС небольшого количества (~1%) стеклянного порошка приводит к резкому изменению структуры полимера, что выражается, с одной стороны, в повышении его плотности и внутреннего давления, с другой — в понижении сжимаемости. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя в системе возникают рыхлоупакованные граничные слои полимера, обладающие повышенной сжимаемостью. Анализ полученных данных в рамках дырочной теории дает основание предположить, что численные значения свободной энергии полимера в композиции, а также температуры T_2 , при которой избыточная энтропия обращается в нуль, изменяются симметрично величине изотермической сжимаемости расплава.

Исследования динамических свойств наполненных аморфных полимеров методами диэлектрической, механической и ЯМР-спектроскопии [1–4] показали, что в «граничных» областях полимера вблизи твердой поверхности происходит понижение подвижности макромолекул и замедление релаксационных процессов. Результаты динамических измерений позволили предположить, что полимер, находящийся в граничных слоях, обладает иной структурой, чем в объеме [1]. В связи с этим можно было ожидать, что изменение структуры полимера под влиянием мелкодисперсных твердых частиц должно привести также к характерному изменению равновесных свойств полимерного компонента в наполненной композиции. С этим представлением качественно согласуются данные дилатометрических [5], морфологических [6], сорбционных [7] и спектральных [8] исследований. В то же время остается полностью неизученным важный вопрос о термодинамическом состоянии полимера в присутствии твердой фазы. В данной работе предпринята попытка выяснения этого вопроса путем детального анализа термодинамических характеристик наполненного атактического ПС в широком диапазоне температур и давлений.

Объектами исследования служили промышленные образцы ПС отечественного производства, содержащие 0, 1, 5, 10, 20, 30 и 50 вес. ч. стеклянного порошка (обозначаются соответственно ПС-0, ПС-1 и т. д.). Наполнитель в виде стеклянных микросфер со средним диаметром 40 мкм и «кажущейся» плотностью 0,65 г/см³ вакуумировали в течение 8 час. при 250° и затем тщательно перемешивали с требующимся количеством полимера, после чего прессовали цилиндрические таблетки при 160–180° и давлении 1000 кГ/см². Наблюдение поверхностей разрушения полученных таким образом наполненных образцов с помощью отражательной оптической микроскопии показало, что стеклянные микросфера полностью разрушались и наполнитель имел вид частичек стекла неправильной формы. Температурную зависимость удельного объема образцов при нормальном давлении определяли с помощью стандартной методики в диапазоне температур 20–200°. Температуру измерения повы-

шили ступенчато через 5–7°, выдерживая при каждой температуре по 15 мин. Точность термостатирования составляла ~0,2°, значения удельного объема образцов определяли с погрешностью 0,0005 см³/г.

При давлениях до 2000 кГ/см² в температурном интервале 90–200° значения удельного объема измеряли с помощью установки типа цилиндр-поршень, детально описанной ранее [9]. Исследуемый образец весом 1–1,2 г помещали в цилиндрическую полость гильзы, которую запирали пулансоном. Нагружение через пулансон производили вручную грузовым винтом. Величину сжимающей нагрузки фиксировали по показаниям стрелочного индикатора, соединенного с эталонным динамометром. Значения давления, действующего на образец, рассчитывали по величине сжимающего усилия и площади поперечного сечения пулансона с погрешностью ±10 кГ/см². Относительная погрешность измерения удельного объема с учетом поправок на изменение геометрических размеров камеры при повышении давления не превышала 0,1%. Поправка на изменение объема камеры при нагревании, определенная по высоте и диаметру пулансона в «холостом» эксперименте, для интервала 100–200° составляла величину порядка 10⁻³ мм³ и в дальнейшем не учитывалась.

Измерения проводили следующим образом. Образец помещали в камеру сжатия, нагревали до 200° и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин. для снятия механической и термической предыстории, после чего в изотермических условиях повышали давление до необходимого значения, выдерживали в изохорно-изотермических условиях в течение 10 мин. и ступенчато понижали температуру на 5–10° при сохранении постоянного объема. При каждой температуре образец термостатировали с точностью ±0,5° в течение 10 мин., затем регистрировали установившееся значение давления и температуру снова понижали. После описанного ступенчатого понижения температуры до 90–100° образец нагревали до 200° при минимальном давлении (~50 кГ/см²), выдерживали 10 мин., и затем цикл изохорного понижения температуры повторяли. Контрольные измерения веса каждого образца до и после эксперимента показали, что в исследованных диапазонах температур и давлений утечка полимера из камеры сжатия полностью отсутствовала.

Зависимость удельного объема от температуры и давления. На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного объема $v(T)$ при нормальном давлении для исходных образцов, полученных под давлением (образцы ИПС), и для этих же образцов, медленно охлажденных в термостате после прогревания до 200° (образцы ОПС). Как видно из рис. 1, в температурном интервале $T < 80^\circ$ кривая $v(T)$ для образца ИПС-0 состоит из двух линейных участков с наклонами соответственно $3,24 \cdot 10^{-4}$ и $3,95 \cdot 10^{-4}$ см³/г·град, которые пересекаются при 50°. Согласно имеющимся данным [10, 11], «низкотемпературный» β-переход в атактическом ПС вблизи 50° связан с размораживанием подвижности боковых фенильных радикалов повторяющегося звена макромолекулы. В этом же температурном интервале значения $v(T)$ для образца ОПС-0 незначительно (на 0,2–0,4%) превышают значения $v(T)$ для образца ИПС-0, причем в образце ОПС-0 переход при 50° не проявляется. В области температур $T > 90^\circ$ значения $v(T)$ для обоих образцов проявляют линейную зависимость от температуры и совпадают в пределах погрешности измерений. Численные значения $v(T)$ для исследованных нами образцов в этом диапазоне температур в пределах 1% согласуются с данными Гельвеге [12]. Температура стеклования T_c ОПС-0, соответствующая точке пересечения высокотемпературного участков кривой $v(T)$, равна 92°.

Кривые $v(T)$ для наполненных образцов обладают рядом характерных особенностей, из которых наибольшего внимания заслуживают следующие.

а. Степень «уплотнения» ПС в наполненных системах (за исключением образца ПС-10), измеряемая отношением значений $v(T)$ для образцов ОПС и ИПС при 25°, существенно (в 2 и более раз) выше, чем в ненаполненном образце, и проявляет тенденцию к возрастанию при увеличении содержания наполнителя. Как будет показано ниже, этот эффект связан с возрастанием сжимаемости расплава полимера в присутствии твердой фазы.

б. Введение наполнителя способствует более четкому проявлению перехода в области 50° для образцов ИПС, причем в ряде случаев (см. соответствующие кривые систем ПС-1, ПС-20 и ПС-50 на рис. 1) наблюдается не излом кривых $v(T)$, а скачок удельного объема, что обычно является ха-

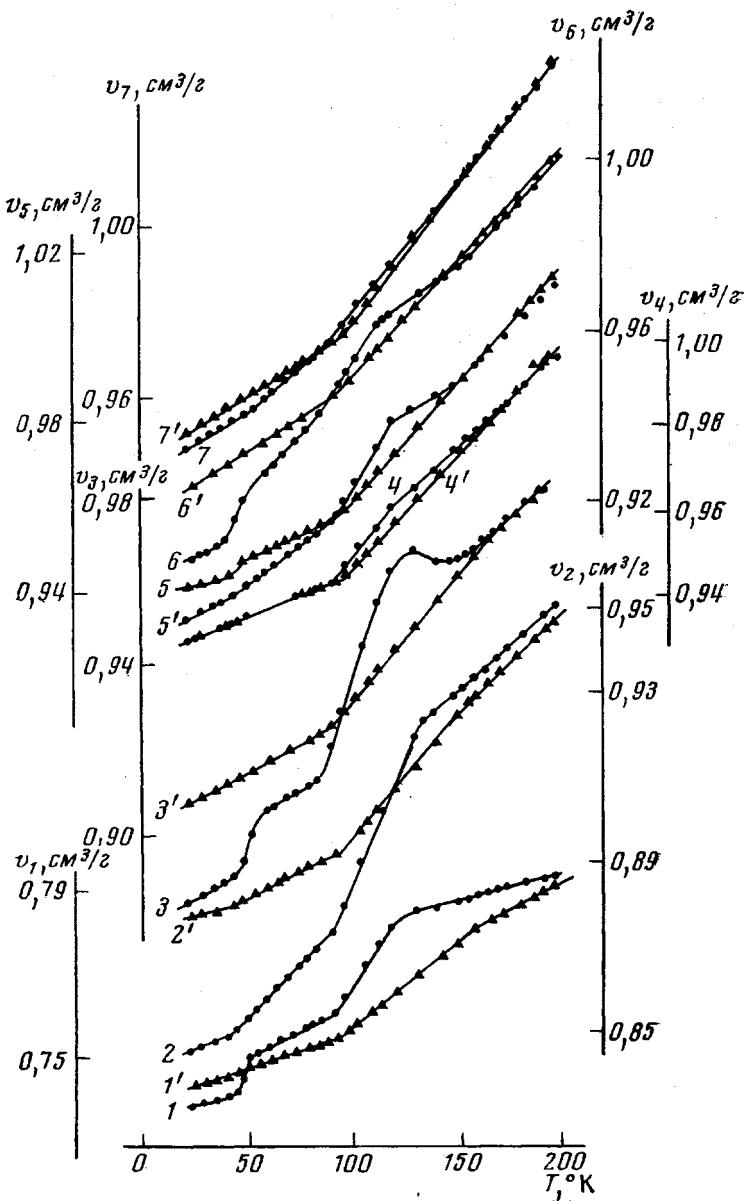


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объема образцов ИПС (1–7) и ОПС (1'–7')

1, 1' — ПС-50; 2, 2' — ПС-30; 3, 3' — ПС-20; 4, 4' — ПС-10; 5, 5' — ПС-5;
6, 6' — ПС-1; 7, 7' — ПС-0 (индекс у v соответствует номерам кривых)

рактерным формальным признаком фазовых переходов первого рода (например, плавление). Этот результат может рассматриваться как указание на изменение структуры полимера в наполненных образцах, которое выражается, по-видимому, в изменении условий упаковки боковых фенильных радикалов.

в. Как и для систем ПС — аэросил [13], для всех исследованных образцов T_c не зависит от содержания наполнителя и совпадает со значением $T_c = 92^\circ$ для ненаполненного ПС. Возможные причины этого явления были детально рассмотрены в работах [13, 14].

г. В отличие от области температур $T < T_c$, для которой, как уже указывалось выше, отношение $v(\text{ИПС})/v(\text{ОПС}) < 1$, в промежуточном темпе-

ратурном интервале ($T_c < T < 150^\circ$) для всех наполненных композиций отношение $v(\text{ИПС})/v(\text{ОПС}) > 1$. Это отношение проходит через максимум при $120-130^\circ$ (рис. 1), причем в точке максимума абсолютная величина данного отношения закономерно возрастает при увеличении содержания наполнителя. Поскольку обнаруженный эффект наблюдается в области температур, существенно превышающих T_c (т. е. в области высокоэластического состояния), естественно предположить, что он имеет релаксационную природу. Учитывая, что этот эффект не проявляется в ненаполненном образце, можно сделать вывод о том, что в процессе охлаждения под давлением расплавов наполненных образцов ниже T_c фиксируется напряженная неравновесная структура полимера, которая не успевает отрелаксировать до равновесного состояния в области $T > T_c$, даже в условиях использованного нами медленного ступенчатого нагревания (порядка $0,5 \text{ град/мин}$). Этот результат свидетельствует о замедлении релаксационных процессов в полимере, находящемся в высокоэластическом состоянии (что эквивалентно повышению вязкости системы), благодаря наличию развитой границы раздела полимер — твердое тело.

Д. Как видно из рис. 1, для образцов ИПС наполненных систем ПС-1, ПС-5, ПС-10 и ПС-20 отношение $v(\text{ИПС})/v(\text{ОПС}) = 1$ достигается (и сохраняется при дальнейшем повышении температуры) в области температур $160-170^\circ$, тогда как для высоконаполненных систем ПС-30 и ПС-50 неравенство $v(\text{ИПС})/v(\text{ОПС}) > 1$ сохраняется вплоть до 200° . Кроме того, на кривых $v(T)$ для образцов ОПС-20, ОПС-30 и ОПС-50 наблюдается четко выраженный излом в области $160-165^\circ$, после которого значение $v(T)$ линейно возрастает до 200° , но с меньшим температурным коэффициентом. Полученные результаты свидетельствуют о существовании высокотемпературного перехода в ПС выше T_c , что хорошо согласуется с данными измерений другими методами [15-20]. Судя по тому, что для первых четырех наполненных образцов ИПС дефицит плотности исчезает (т. е. завершается релаксационный процесс) при повышении температуры до 170° , однако сохраняется для более высоконаполненных (и предположительно более вязких) образцов ИПС-30 и ИПС-50, переход в области $160-170^\circ$ может быть связан с температурой текучести ПС. Аналогичный вывод был сделан в недавних работах Бойера [19, 21] на основании результатов исследования фракций ПС методом ДТА. В то же время такое предположение не позволяет объяснить наличие излома на равновесных кривых $v(T)$ для образцов ОПС-20, ОПС-30 и ОПС-50 в этой же области температур. По-видимому, высокотемпературный переход в ПС имеет скорее термодинамическую, чем релаксационную природу.

Переходим к анализу численных значений удельного объема образцов. Из рис. 1 видно, что значения $v(T)$ исследованных систем зависят от весового содержания наполнителя ϕ . Графики зависимости равновесных значений $v(T)$ от ϕ для образцов ОПС при четырех различных температурах представлены на рис. 2, а. Полученные кривые имеют более сложный характер, чем описанные ранее в литературе для других систем полимер — наполнитель [22]. Экстраполируя линейные участки зависимости $v(T)-\phi$ в области $\phi=30-50\%$, обладающие максимальным наклоном, до $\phi=100\%$, находим расчетные значения удельного объема наполнителя v_a , которые равны $0,408, 0,415, 0,408$ и $0,411 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно при $24, 92, 152$ и 198° . Обнаруженная нами независимость расчетных значений v_a от температуры свидетельствует о низком коэффициенте термического расширения наполнителя (по крайней мере, на порядок меньшем, чем у ПС), что согласуется со справочными данными для неорганических стекол [23]. Кроме того, среднее значение $v_a=0,410 \text{ см}^3/\text{г}$, использованное нами в дальнейшем при расчете температурных коэффициентов и численных значений удельного объема полимера (см. табл. 1, где также приведены значения низко- и высокотемпературных переходов T_1 и T_{II} для исследованных образцов), приблизительно соответствует удельному объ-

ему монолитного стекла [23]. Это подтверждает сделанный ранее вывод о полном разрушении стеклянных микросфер в процессе прессования наполненных образцов. Средний размер образовавшихся частицек стекла, который будет приблизительно соответствовать толщине δ стенки исходных микросфер, можно оценить, исходя из геометрических размеров последних, их плотности ρ_m и плотности стекла ρ_s . Принимая $\rho_m=0,65 \text{ г}/\text{см}^3$, $\rho_s=1/v_n=2,44 \text{ г}/\text{см}^3$ и диаметр микросфер 40 мкм, находим $\delta=2 \text{ мкм}$.

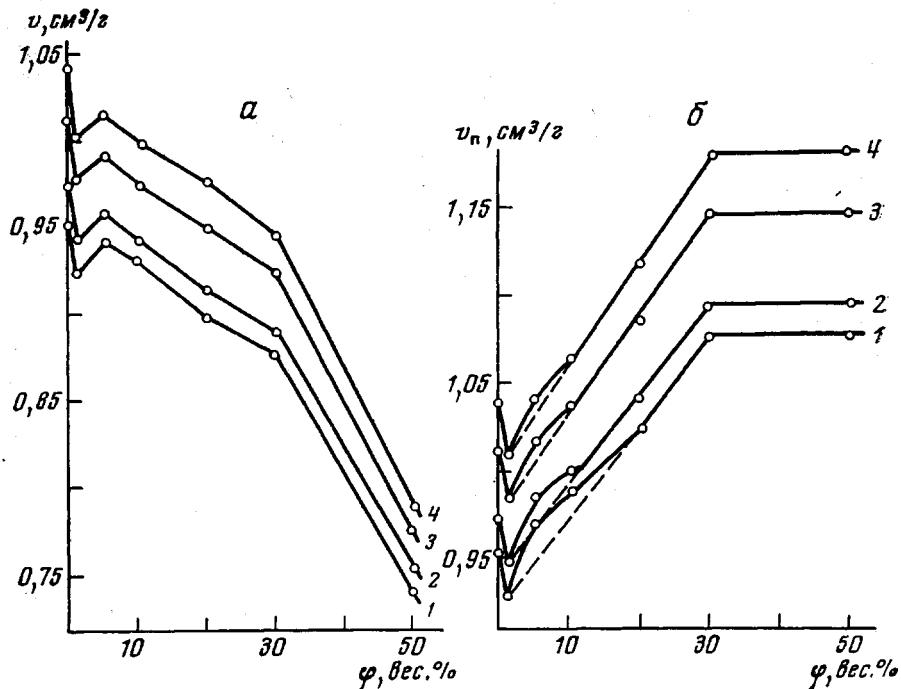


Рис. 2. Зависимость удельного объема образцов ОПС (а) и объема полимера (б) от содержания наполнителя при 24 (1), 92 (2), 152 (3) и 198° (4)

На рис. 2, б показана зависимость значений удельного объема полимера v_n от φ , рассчитанная из данных рис. 2, а при $v_n=0,410 \text{ см}^3/\text{г}$. На кривых $v_n-\varphi$ для всех температур наблюдается резкий минимум при $\varphi=1\%$, после которого значения v_n монотонно возрастают и достигают постоянных значений при $\varphi \geq 30\%$. Аномальное понижение v_n (т. е. возрастание плотности) при $\varphi=1\%$ заслуживает особого внимания, поскольку его величина (порядка 3%) почти вдвое превышает, например, степень остаточного уплотнения ненаполненного ПС, полученного путем охлаждения из расплава под давлением выше $2000 \text{ кГ}/\text{см}^2$ [24–26]. Обнаруженный эффект, по-видимому, не может быть объяснен образованием граничных слоев, так как среднее расстояние между частицами наполнителя в этом образце (порядка нескольких десятков микрометров) памного превосходит возможные значения толщины граничного слоя (обычно не более нескольких сотен ангстрем). Очевидно, в данном случае мы имеем дело со специфическим изменением структуры ПС, распространяющимся на весь объем полимерного компонента наполненной системы, хотя природа этого эффекта остается невыясненной. С другой стороны, закономерное возрастание v_n до некоторого постоянного значения при дальнейшем увеличении φ , вероятно, можно объяснить возникновением и ростом содержания рыхлоупакованных граничных слоев полимера в системе. При этом важно заметить, что если в диапазоне $1 \leq \varphi \leq 30$ зависимость $v_n-\varphi$ для 198° является практически линейной, то при понижении температуры наблюдается возрастающее отклонение от линейности (рис. 2, б). Отсюда сле-

Таблица 1

Результаты дилатометрических исследований ОПС образцов
(при $T_c=92^\circ$)

Наполнитель, вес. %	$(\partial V/\partial T)_p \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{град}$ для диапазона температур			
	$T < T_c$	$T_c < T < T_{II}$	$T_{II} < T$	$T_{II}, {}^\circ\text{C}$
0	3,24	6,31	—	—
1	3,09	5,58	—	—
5	2,75	5,25	—	—
10	2,04	5,71	—	—
20	2,48	6,83	6,22	170
30	3,65	7,80	6,40	160
50	3,29	7,80	160	152

дует, что в указанном диапазоне ф полимерная фаза состоит не только из рыхлоупакованных граничных слоев и плотноупакованного компонента с измененной структурой (см. выше), но также из «промежуточной» структуры, плотность которой приблизительно соответствует плотности исходного (ненаполненного) ПС, а относительное содержание закономерно уменьшается (что выражается в «сглаживании» отклонений от линейности графика $v_n - \varphi$) при повышении температуры.

Графики температурной зависимости давлений, действующих на образец в процессе изохорного охлаждения, показаны на рис. 3. Для всех исследованных образцов полученные изохоры состоят из двух или более линейных участков в низкотемпературной области и участка аномального изменения давления в сравнительно узкой области повышенных температур. Резкое (скачкообразное) уменьшение температурного коэффициента давления $(\partial P/\partial T)_v$ при температуре, соответствующей точке пересечения линейных участков изохор, свидетельствует о падении внутреннего давления в полимере, характерном для перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние [27, 28], тогда как упомянутое выше аномальное изменение $(\partial P/\partial T)_v$ при высоких температурах соответствует, очевидно, области высокотемпературного перехода в ПС. Эти данные наглядно демонстрируют преимущество примененной нами экспериментальной методики, которая позволяет находить переходы в полимере непосредственно по изохорам, в то время как, например, традиционный метод изотермического нагружения требует для получения аналогичной информации производить двойное логарифмирование изотерм [27, 28]. Заметим, кстати, что обработка экспериментальных изотерм сжатия ПС указанным способом не позволила обнаружить существование высокотемпературного перехода, который достаточно четко проявляется на изохорах (рис. 3). Основной недостаток нашей методики, однако, заключается в том, что «текущие» значения $(\partial P/\partial T)_v$ (и соответственно внутреннего давления $P_i = T(\partial P/\partial T)_v - P$), которые могут быть определены из изохор, являются неравновесными вблизи интервала стеклования ввиду того, что в наших экспериментах скорость понижения температуры ($\sim 1 \text{ град}/\text{мин}$) на несколько порядков превышала скорость изменения температуры, необходимую для проведения равновесных измерений [21, 29]. Это означает, что равновесные изотермические зависимости удельного объема полимера от давления, вообще говоря, не могут быть получены из точек пересечения экспериментальных изохор плоскостью $T=\text{const}$, за исключением области достаточно высоких температур, в которой время установления термодинамического равновесия меньше продолжительности измерений. По нашим данным, этому условию удовлетворяют начальные участки изохор в температурном интервале выше 170° , поскольку зависи-

мости $v - P$, определенные по изохорам, в пределах погрешности измерений совпадали с изотермами сжатия, полученными в контрольном эксперименте. Зависимости удельного объема полимера от давления для исследованных нами образцов при 194° показаны на рис. 4, из которого видно, что наши данные для ненаполненного образца хорошо согласуются с данными Симхи [27] для ПС другой марки при $195,6^{\circ}$.

Расчет термодинамических функций с помощью теории Хираи — Эйринга. Полученные экспериментальные данные позволяют полностью

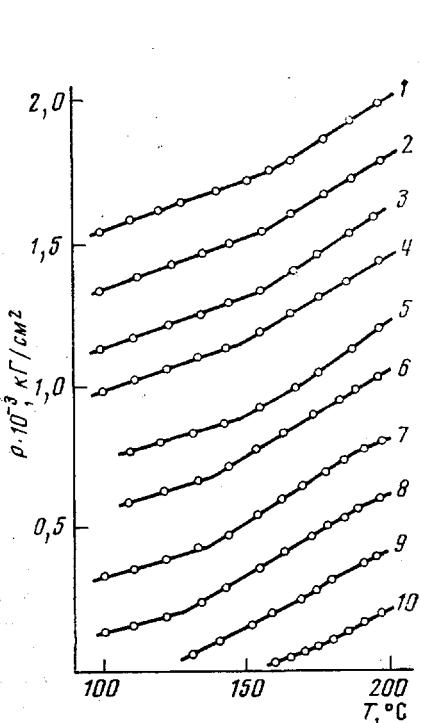


Рис. 3

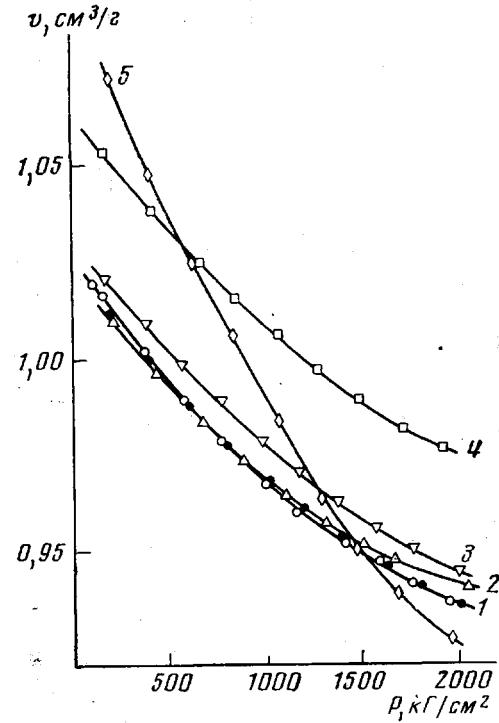


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость давления, действующего на образец ПС-0 в процессе изохорного охлаждения при объеме полимера 0,9353 (1); 0,9401 (2); 0,9462 (3); 0,9513 (4); 0,9604 (5); 0,9669 (6); 0,9782 (7); 0,9890 (8); 1,0019 (9) и 1,0166 (10)

Рис. 4. Зависимость удельного объема полимера от давления для исследованных образцов при 194°

Здесь и на рис. 6—8 и 10: 1 — ПС-0; 2 — ПС-1; 3 — ПС-5; 4 — ПС-20; 5 — ПС-50; черные точки — данные Симхи при $195,6^{\circ}$

охарактеризовать термодинамическое состояние полимера (т. е. найти его уравнение состояния) в наполненных образцах в области температур выше T_c . В настоящее время известно большое число уравнений состояния для полимерных жидкостей [30], однако для обработки и интерпретации результатов наших экспериментов мы воспользовались «дырочной» моделью Хираи — Эйринга [31, 32], детально разработанной Смитом [33]. Согласно этой модели, равновесный расплав полимера представляет собой насыщенную смесь N_0 молекул (сегментов) объемом v_0 с N_h объемом дырок v_h и энергией ε_h . Таким образом, объем системы равен

$$V = N_0 v_0 + N_h v_h \quad (1)$$

Изменение внешних условий (температуры T или давления P) приводит к изменению числа дырок согласно экспоненциальной зависимости

$$N_h v_h / N_0 v_0 = N_h / N_0 = \sigma^{-t} \exp[-(\varepsilon_h + Pv_h)/kT], \quad (2)$$

где $n=v_0/v_h$, $\sigma=\exp(1-n^{-1}-S_h/k)$, S_h – изменение энтропии системы, связанное с появлением дырки, k – константа Больцмана. Полагая $V_0=N_0v_0$, с учетом уравнения (2) получаем вместо соотношения (1) следующее уравнение состояния:

$$V=V_0\{1+\sigma^{-1}\exp[-(\epsilon_h+Pv_h)/kT]\} \quad (3)$$

Логарифмируя уравнение (3), находим после преобразований

$$-\ln[(V-V_0)/V_0]=\ln\sigma+(\epsilon_h+Pv_h)/kT \quad (4)$$

Уравнение (4) предсказывает линейную зависимость своей левой части от $1/T$ и от P при условии подходящего выбора V_0 , что позволяет определить из наклона и точки пересечения прямой с осью ординат в первом случае параметры ϵ/k и $\ln\sigma$, во втором – параметры v_h/kT и $\ln\sigma+\epsilon_h/kT$ соответственно. Пример такого построения для образца ПС-1 показан на

Таблица 2
Параметры уравнения (3)

Наполнитель, вес. %	V_0 , см ³ /г	v_h , см ³ /моль	ϵ_h/k , °К	S_h/k	σ	n	T_2 , °К	P_i , атм
0	0,890	19,3	920	0,924	0,850	4,2	285	3900
1	0,910	26,2	1470	1,711	0,380	3,7	450	4600
5	0,890	19,2	690	0,520	1,320	4,9	215	2950
20	0,910	17,4	690	0,818	1,010	5,5	215	3250
50	0,820	19,6	415	0,823	0,950	4,4	130	1750

рис. 5, из которого видно, что погрешность определения параметра V_0 описанным способом не превышает 0,005 см³/г. Численные значения параметров v_h , ϵ/k и σ , найденные аналогичным путем для всех исследованных образцов, представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены расчетные значения других параметров модели. Полученные нами значения параметров для ненаполненного ПС удовлетворительно согласуются с аналогичными данными Смита [33] для образцов ПС, исследованного Гельвеге [12].

Из табл. 2 видно, что значения параметра V_0 , который имеет смысл удельного объема гипотетической жидкой структуры в отсутствие дырок (т. е. «занимаемого» объема жидкой квазирешетки) при 0°К для образцов ПС-0, ПС-1, ПС-5 и ПС-20 близки по величине, тогда как для ПС-50 это значение понижено почти на 10%. Причина этого явления в настоящее время неясна, однако не исключено, что аномальное понижение v_h для образца ПС-50 отражает реальное изменение структуры полимера в граничных слоях по мере уменьшения их толщины. С другой стороны, значения ϵ_h и v_h , как и следовало ожидать, проявляют чувствительность к плотности упаковки макромолекул, резко возрастаая для образца ПС-1 и обнаруживая тенденцию к понижению при увеличении содержания наполнителя. Аналогичным образом изменяются значения внутреннего давления полимера $P_i=\epsilon_h/v_h$, которое может считаться количественной мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия в жидкости [34]. Уместно заметить, что в работах [35, 36] на основании косвенных данных постулировалось либо понижение [35], либо повышение [36] P_i полимера в присутствии наполнителя. Полученные нами данные (табл. 2) показывают, однако, что зависимость P_i от ф для ПС носит более сложный характер, чем можно было предположить, исходя из общих представлений [35, 36].

Теоретические зависимости удельного объема полимера от температуры в исследованных образцах при нормальном давлении, рассчитанные

путем подстановки в уравнение (3) численных значений соответствующих параметров (табл. 2), показаны на рис. 6 совместно с экспериментальными значениями для температурного диапазона выше T_c , которые были определены из рис. 1 для образцов ОПС при $v_h = 410 \text{ см}^3/\text{г}$. Как видно из рис. 6, теоретические кривые имеют характерный S-образный вид с довольно протяженным линейным участком в области точки перегиба T' , которая может быть найдена по уравнению (33)

$$T' = (\varepsilon_h + Pv_h)/2k \quad (5)$$

Легко видеть, что протяженность линейного участка на теоретических изобарах превышает температурный диапазон наших измерений, в котором

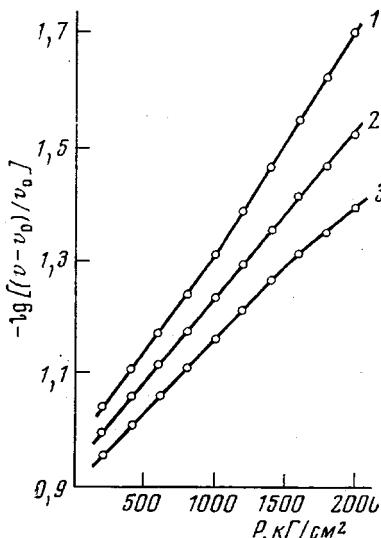


Рис. 5. Зависимость $-\lg[(v - v_0)/v_0]$ от давления для ПС-4 при значениях $v_0 = 0,920$ (1); $0,910$ (2) и $0,900$ (3)

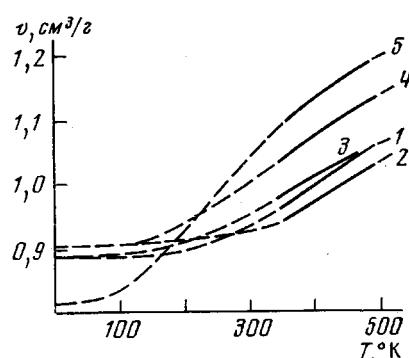


Рис. 6. Теоретические (пунктир) и экспериментальные (сплошные линии) кривые температурной зависимости удельного объема полимера для исследованных образцов

наблюдается линейная зависимость объема от температуры. Поэтому, вообще говоря, неудивительно, что в этом диапазоне теоретические и экспериментальные значения удельных объемов полимера для всех образцов в пределах погрешности измерений совпадают. С другой стороны, как вытекает из уравнения (5), по мере уменьшения численных значений параметров ε_h и v_h область линейного изменения v вблизи T' должна закономерно смещаться в сторону низких температур, вследствие чего предсказываемая теорией нелинейная температурная зависимость удельного объема в области достаточно высоких температур должна проявляться в температурном диапазоне наших измерений. Как видно из рис. 6, этот теоретический результат качественно согласуется с экспериментальными данными для образцов ОПС-5, ОПС-20 и ОПС-50. Можно показать, однако, что дырочная модель Хираи — Эйринга не предсказывает существования равновесного перехода второго рода в жидкостях при достаточно высоких температурах. Дифференцируя уравнение (3) по температуре, находим

$$(\partial v / \partial T)_p = (v_0 / \sigma T) X \exp(-X), \quad (6)$$

где $X = (\varepsilon_h + Pv_h)/kT$. Произведение $X \exp(-X)$ является непрерывной функцией температуры и поэтому, строго говоря, нет оснований ожидать скачка производной $(\partial v / \partial T)_p$ и (соответственно появления излома на теоретических изобарах) во всем диапазоне жидкого состояния вещества.

В диапазоне 380–500° К теоретические значения $(\partial v / \partial T)_P$ для образца ОПС-0 являются постоянными, однако приблизительно линейно уменьшаются на 11 % для образцов ОПС-5 и ОПС-20 и на 33,5 % для образца ОПС-50, причем «текущие» расчетные значения $(\partial v / \partial T)_P$ при промежуточных температурах 380° К < T < T_{II} и $T_{II} < T < 500$ ° К практически совпадают с экспериментальными.

Таким образом, вопрос о существовании и молекулярной природе высокотемпературного перехода в ПС требует проведения дополнительных исследований.

Рис. 7. Температурная зависимость $\Delta H/kT$ для исследованных образцов

Рис. 8. Температурная зависимость $\Delta S/k$ (а) и $(\Delta S/k)^2$ (б) для исследованных образцов

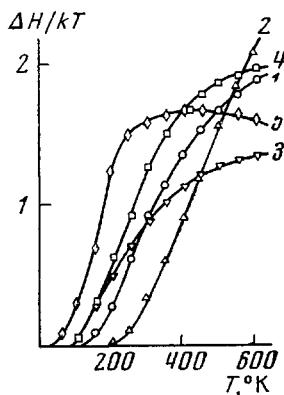


Рис. 7

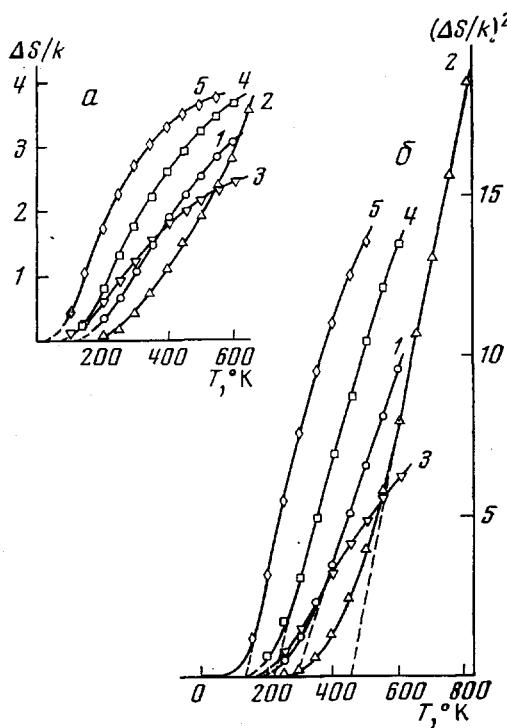


Рис. 8

Для более детального понимания термодинамического состояния полимера в наполненных системах представляет интерес оценить изменения энталпии H , энтропии S и свободной энергии F , сопровождающие переход полимера в граничные слои. В рамках дырочной модели Хираи – Эйринга величина ΔH определяется уравнением [33]

$$\Delta H = N_h (\epsilon_h + Pv_h),$$

которое с учетом уравнения (2) может быть записано в следующем виде:

$$\Delta H = (V_0 k T / v_h \sigma) X \exp(-X) \quad (7)$$

Графики температурной зависимости ΔH для исследованных образцов при нормальном давлении, рассчитанные путем подстановки в уравнение (7) численных значений параметров из табл. 2, показаны на рис. 7. Полученные графики представляют собой плавно возрастающие кривые, причем абсолютные значения ΔH изменяются симбатно ϵ_h . Аналогичный характер имеют кривые температурной зависимости ΔS (рис. 8), построенные согласно уравнению [33]

$$\Delta S = (V_0 k / v_h \sigma) (1 + X) \exp(-X) \quad (8)$$

Как показал Миллер [37], экстраполируя линейный участок кривой температурной зависимости (ΔS)² до значения $\Delta S=0$, можно определить значение гипотетической температуры перехода второго рода T_2 из теории Гиббса — Ди-Марцио [38]. Значения параметра T_2 для исследованных образцов, определенные таким методом из рис. 8, б, также приведены в табл. 2. Как видно из полученных данных, в области $\phi>5\%$ значения T_2 ниже, чем для исходного полимера и имеют тенденцию к понижению с

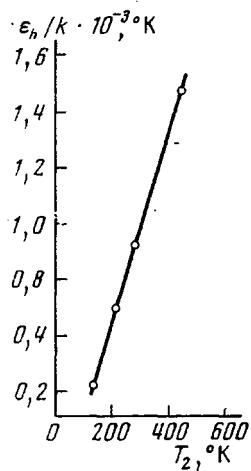


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость между параметрами ϵ_h/k и T_2

Рис. 10. Температурная зависимость приращения свободной энергии $\Delta F'$ для исследованных образцов

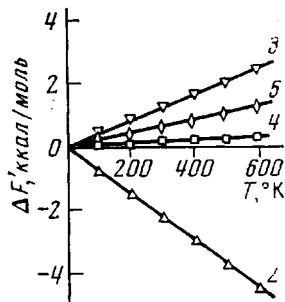


Рис. 10

увеличением содержания наполнителя. Аналогичная тенденция наблюдалась нами ранее [39] для параметра $T_0 \approx T_2$ из уравнения Фогеля — Таммана при исследовании вязкости расплавов наполненных олигоэфиров. Как видно из рис. 9, расчетные значения T_2 линейно возрастают с увеличением энергии образования дырки ϵ_h . Этот результат качественно соглашается с предсказаниями модифицированного варианта дырочной теории [40], однако скорость изменения параметра T_2 в нашем случае существенно выше, чем предсказывается уравнением $\epsilon_h/k = 2T_2$ [40]. Обращает на себя внимание, однако, то обстоятельство, что для образца ПС-1 в отличие от других систем имеет место $T_2 > T_c$ (табл. 1 и 2). Этот парадоксальный результат, очевидно, не может быть объяснен в рамках существующих представлений [37, 38].

По определению $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$. Подставляя в это выражение уравнения (7) и (8), получаем

$$\Delta F = -V_0 k T / V_0 \sigma$$

На рис. 10 приведена температурная зависимость разности между значениями ΔF для наполненных образцов и для ненаполненного образца ПС-0 $\Delta F'$. Учитывая знак и абсолютные значения разности $\Delta F'$, можно сделать вывод о том, что в рамках дырочной модели полимер в образце ПС-1 находится в термодинамически более устойчивом, а в остальных наполненных образцах — менее устойчивом состоянии по сравнению с исходным ПС.

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют сделать следующие общие выводы. Введение в ПС небольшого количества (1 вес. %) стеклянного порошка приводит к резкому изменению структуры полимера, что выражается, с одной стороны, в повышении его плотности и внутреннего давления, с другой — в понижении сжимаемости. Природа этого явления в настоящее время остается невыясненной, однако

в соответствии с общими представлениями о влиянии малых добавок второго компонента на свойства полимерных композиций [41] можно предположить, что в данном случае имеет место своеобразная «дезактивация» примесей и низкомолекулярных компонентов композиции благодаря их адсорбции на поверхности наполнителя. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя в системе возникают рыхлоупакованные граничные слои полимера, обладающие повышенной сжимаемостью. Анализ полученных данных в рамках дырочной теории дает основание предположить, что численные значения свободной энергии полимера в композиции, а также температуры T_2 , при которой избыточная энтропия полимера обращается в нуль, изменяются симбатно величине изотермической сжимаемости.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ф. Г. Фабуляк, Диссертация, 1969.
3. Н. И. Коржук, Диссертация, 1972.
4. В. Ф. Роговицкий, Диссертация, 1974.
5. Т. Э. Геллер, Диссертация, 1968.
6. А. Н. Куксин, Диссертация, 1970.
7. Л. М. Сергеева, Диссертация, 1975.
8. Г. М. Семенович, Диссертация, 1975.
9. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Д. Бесклубенко, Г. И. Хмеленко, Сб. «Физико-химические свойства и структура полимеров», «Наукова думка», 1977.
10. B. Wunderlich, D. M. Bodily, M. H. Kaplan, J. Appl. Phys., 35, 95, 1964.
11. G. Rehage, W. Borchard, in «The Physics of Glassy Polymers», ed. by R. N. Haward, London, 1972, p. 54.
12. K.-H. Hellwege, W. Knappe, P. Lehmann, Kolloid-Z., 183, 110, 1962.
13. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A14, 1643, 1972.
14. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., B15, 749, 1973.
15. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 56, 1303, 1963.
16. Р. Бойер, в кн. «Переходы и релаксационные явления в полимерах», «Мир», 1968, стр. 305.
17. S. Krimm, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 6, 667, 1951.
18. J. D. Duda, J. S. Vrentas, J. Polymer Sci., 6, A-2, 675, 1968.
19. S. G. Stadnicki, J. K. Gillham, R. F. Boyer, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1245, 1976.
20. C. A. Glandt, H. K. Toh, J. K. Gillham, R. F. Boyer, J. Appl. Polymer Sci., 20, 1277, 1976.
21. U. Bianchi, J. Phys. Chem., 69, 1497, 1965.
22. М. Н. Рафиков, В. В. Гузев, Г. П. Малышева, Высокомолек. соед., A13, 2625, 1971.
23. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976, стр. 416.
24. T. Kijima, K. Imada, M. Takayanagi, Kobunshi Ronbunshu, 31, 19, 1974.
25. G. Gee, Polymer, 7, 177, 1966.
26. R. M. Kimmel, D. R. Uhlmann, J. Appl. Phys., 41, 2917, 1970.
27. A. Quach, R. Simha, J. Appl. Phys., 42, 4592, 1971.
28. A. Quach, R. Simha, Macromolecules, 4, 268, 1971.
29. A. Allen, D. Sims, G. J. Wilson, Polymer, 2, 375, 1961.
30. J. G. Curro, J. Macromolec. Sci., C11, 1321, 1974.
31. N. Hirai, H. Eyring, J. Appl. Phys., 29, 810, 1958.
32. N. Hirai, H. Eyring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
33. R. P. Smith, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1337, 1970.
34. G. Allen, G. Gee, G. J. Wilson, Polymer, 1, 456, 1960.
35. T. K. Kwei, W. M. Arnheim, J. Polymer Sci., C10, 103, 1965.
36. Т. М. Исмайлова, Г. В. Сагалаев, И. А. Габриэлян, А. М. Рагимов, А. А. Махмудов, В. П. Саятодухов, Пласт. массы, 1974, № 6, 45.
37. A. A. Miller, J. Polymer Sci., 6, A-2, 249, 1968.
38. J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, J. Chem. Phys., 28, 373, 1958.
39. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, В. Ф. Шумской, Высокомолек. соед., A15, 2106, 1973.
40. I. Sanchez, J. Appl. Phys., 45, 4204, 1974.
41. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 381, 1976.