

УДК 541.64:536.58

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ  
НАПОЛНЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА ОТ ДАВЛЕНИЯ**

**Липатов Ю. С., Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д.,  
Демченко С. С.**

Исследована зависимость температуры стеклования (определенной по кривым температурной зависимости давления при изохорном охлаждении) от давления в образцах ПС, наполненного стеклянным порошком. Полученные данные удовлетворительно согласуются с представлением о том, что структура стеклообразного состояния описывается единственным структурным параметром, под которым можно понимать величину доли свободного объема полимера при температуре стеклования  $f_c$ . Значения  $f_c$  независимо от способа определения этого параметра являются непостоянными и проявляют тенденцию к повышению с увеличением содержания наполнителя.

Одним из наиболее важных вопросов, привлекавших внимание исследователей, является вопрос о влиянии наполнителя на процесс стеклования в аморфных полимерах [1]. Анализ экспериментальных данных, полученных при нормальном давлении, показал [2, 3], что значения температуры стеклования  $T_c$  наполненных полимеров сложным образом зависят от термодинамической жесткости макромолекулы, энергии когезии полимера, химической природы и удельной поверхности наполнителя. В наших работах [4–6] было обнаружено, что введение наполнителей приводит, как правило, к разрыхлению упаковки макромолекул вблизи твердой поверхности и, как следствие, к заметному возрастанию сжимаемости. Эти результаты дают основание предположить, что зависимость  $T_c$  от давления в ненаполненном и наполненных полимерах будет подчиняться различным закономерностям. С целью проверки этого предположения нами были проведены измерения  $T_c$  в системе ПС—стеклянный порошок в диапазоне давлений 1–2000 кГ/см<sup>2</sup>.

Объектами исследования служили промышленные образцы ПС отечественного производства, содержащие 0, 1, 5, 20 и 50 вес.% стеклянного порошка (обозначаются соответственно ПС-0, ПС-1, ПС-5 и т. д.). Методика приготовления образцов, а также определение температурной зависимости давления в ходе изохорного охлаждения образцов детально описаны в работах [5, 6]. В качестве примера на рис. 1 показаны изохоры охлаждения образца ПС-20.

На рис. 2 приведена зависимость  $T_c$  исследованных образцов от давления. Для образцов ПС-0 и ПС-1 эти зависимости в первом приближении могут считаться линейными во всем исследованном диапазоне давлений. Значение производной  $dT_c/dP$  для образца ПС-0, определенное по углу наклона полученной прямой (рис. 2), составляет  $22,6 \cdot 10^{-3}$  град/ат. Для образцов ненаполненного ПС, застеклованных путем повышения давления в изотермических условиях, получены значения  $25 \cdot 10^{-3}$  [7] и  $31,6 \cdot 10^{-3}$  град/ат [8, 9]. В то же время, как видно из рис. 2, для образцов ПС-5, ПС-20 и ПС-50 зависимость  $T_c-P$  носит четко выраженный нели-

нейный характер. Аналогичное явление неоднократно наблюдалось ранее для других систем [5, 10, 11]. Таким образом, есть основания предполагать, что зависимость  $T_c$  полимера от давления в общем случае должна быть нелинейной. Нами было обнаружено, что эта зависимость для всех образцов удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением

$$T_c = T_c(\infty) - K/(P + P'), \quad (1)$$

в котором  $T_c(\infty)$  — значение  $T_c$  полимера при  $P \rightarrow \infty$ ,  $K$  и  $P'$  — эмпирические константы. Численные значения параметров уравнения (1), а также

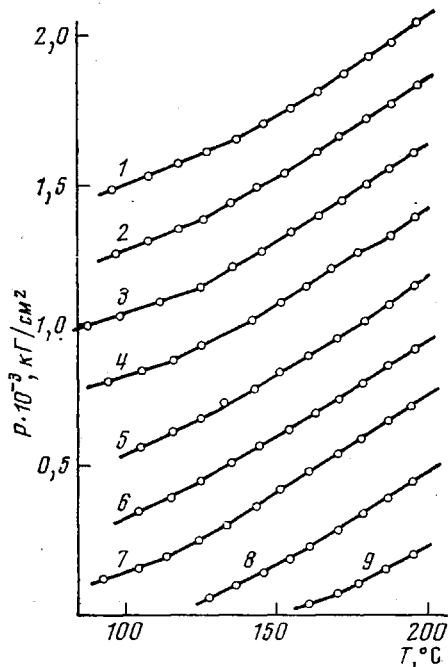


Рис. 1

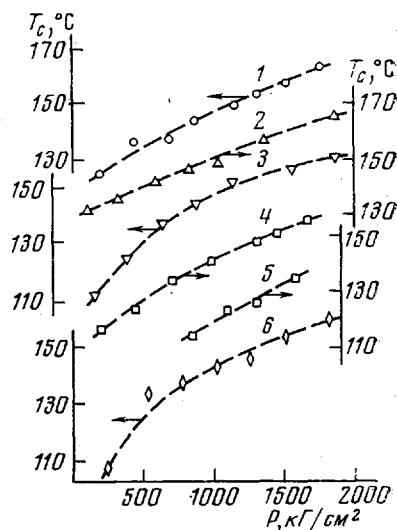


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость давления  $P$ , действующего на образец ПС-20 в процессе изохорного охлаждения при объеме полимера, равном 0,9553 (1), 0,9811 (2), 0,9889 (3), 0,9970 (4), 1,0060 (5), 1,0155 (6), 1,0246 (7), 1,0384 (8) и 1,0537 (9)

Рис. 2. Зависимость  $T_c$  образцов ПС-0 (1), ПС-1 (2), ПС-5 (3), ПС-20 (4, 5) и ПС-50 (6) от давления

расчетные значения  $T_c$  при нормальном давлении  $T_c(0)$  приведены в табл. 1. Можно показать, что эмпирическая необходимость включения постоянного слагаемого  $P'$  в знаменатель дроби в правой части уравнения (1) имеет вполне разумное физическое объяснение. Действительно, конечное значение  $T_c(0)$  означает, что при отсутствии внешнего давления на полимер действует некоторое «эффективное» давление, отражающее, по-видимому, наличие когезионного взаимодействия между макромолекулами. Принимая во внимание физический смысл внутреннего давления  $P_i$  как меры энергии межмолекулярного взаимодействия в жидкостях, можно было ожидать существования корреляции между значениями  $P_i$  и параметра  $P'$ . Как видно из рис. 3, построенного по данным табл. 1 при  $P_i = \pi$ , такая корреляция действительно имеет место.

Согласно современным представлениям [12, 13], структура жидкости в стеклообразном состоянии зависит от механической и термической предыстории образца и, таким образом, является неравновесной. Это означает, что структура стекла, полученного в результате охлаждения жид-

Таблица 1

Параметры уравнений (1), (2) и (5)

Параметр	Содержание наполнителя, вес. %				
	0	1	5	20	50
$T_c(\infty)$ , °C	248	287	196	217	197
$P' \cdot 10^{-3}$ , ат	$3,5 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
$K \cdot 10^{-5}$ , град·ат	4,52	10	0,97	2,24	0,98
$\Gamma_c(0)$ , °C	119	133	99	105	99
$\Delta\alpha \cdot 10^4$ , град $^{-1}$	$3,17 \pm 0,05$	$2,54 \pm 0,05$	$2,50 \pm 0,05$	$4,18 \pm 0,05$	$4,14 \pm 0,05$
$\pi$ , ат	3900	4600	2950	3250	1750
$\omega$ , см $^3$ /г	0,730	0,735	0,805	0,786	0,795
$\gamma$	3,15	3,42	1,91	2,89	1,86
$B$ , ат	$1820 \pm 20$	$2570 \pm 50$	$1920 \pm 20$	$1870 \pm 20$	$705 \pm 10$
$\beta_c \cdot 10^5$ , ат $^{-1}$	$4,91 \pm 0,1$	$3,48 \pm 0,15$	$4,66 \pm 0,1$	$4,78 \pm 0,1$	$12,65 \pm 0,15$
$\beta_{\infty} \cdot 10^5$ , ат $^{-1}$	$6,42 \pm 0,05$	$4,0 \pm 0,05$	$6,68 \pm 0,05$	$7,93 \pm 0,05$	$16,65 \pm 0,05$
$\Delta\beta \cdot 10^5$ , ат $^{-1}$	$1,51 \pm 0,15$	$0,52 \pm 0,2$	$2,02 \pm 0,15$	$3,15 \pm 0,15$	$4,0 \pm 0,25$
$\Delta\beta/\Delta\alpha \cdot 10^3$ , град/ат	47±4	20±8	81±8	76±5	97±8
$10^3 \cdot dT_c/dP$ , град/ат	37±4	23±3	97±9	56±6	98±12

кости при постоянном давлении ниже  $T_c$ , будет определяться не только термодинамическими параметрами  $T$  и  $P$ , как это имеет место в области  $T \gg T_c$ , но и некоторым структурным параметром  $Z(T_c, P)$ . Если же переход в стеклообразное состояние происходит при постоянной температуре

путем повышения  $P$  выше давления стеклования  $P_c$ , то структура стекла будет определяться параметрами  $T$ ,  $P$  и  $Z(T, P_c)$ . Как было показано в [13], случай  $Z(T_c, P)=Z(T, P_c)$  соответствует выполнению равенства в уравнении

$$dT_c/dP \leq \Delta\beta/\Delta\alpha, \quad (2)$$

в то время как в случае  $Z(T_c, P) \neq Z(T, P_c)$  правая часть уравнения (2) становится больше левой. (В приведенном уравнении  $\Delta\alpha$  и  $\Delta\beta$  представляют собой разности коэффициентов объемного термического расширения и коэффициентов изотермической сжимаемости полимера соответственно выше и ниже  $T_c$  при нормальном давлении.) Результаты многочисленных исследований [7, 8, 13–15] свидетельствуют о том, что именно последняя ситуация характерна для ненаполненных аморфных полимеров, в том числе ПС. Представляло интерес поэтому проверить применимость уравнения (2) к описанию полученных нами данных для наполненного ПС. Точности определения параметров, входящих в уравнение (2), мы воспользовались следующими приемами. Значения  $dT_c/dP$  определяли по формуле, полученной дифференцированием уравнения (1)

$$dT_c/dP = K/(P+P')^2. \quad (3)$$

Рис. 3. Корреляция между параметром  $P'$  и внутренним давлением полимера  $P_i$ 

С целью повышения в уравнение (2), мы воспользовались следующими приемами. Значения  $dT_c/dP$  определяли по формуле, полученной дифференцированием уравнения (1)

$$dT_c/dP = K/(P+P')^2. \quad (3)$$

Значения  $\Delta\alpha$  определяли по результатам дилатометрических измерений при среднем удельном объеме наполнителя  $v_n=0,410 \text{ см}^3/\text{г}$  [6]. Значения коэффициента изотермической сжимаемости расплава при  $T_c=92^\circ$  рассчитывали по формуле

$$\beta_{\infty} = -\gamma RT/V_c(P+\pi)^2 \quad (4)$$

( $V_c$  — объем полимера при  $T_c$ ), полученной путем дифференцирования модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса [16]

$$(P+\pi)(V-\omega) = \gamma RT, \quad (5)$$

где  $\lambda$  — параметр, имеющий смысл внутреннего давления жидкости,  $\omega$  — «занимаемый» объем жидкости при  $0^\circ\text{K}$ ,  $\gamma$  — эффективное число «внешних» степеней свободы повторяющегося звена макромолекулы [16]. Численные значения параметров  $\lambda$ ,  $\omega$  и  $\gamma$ , приведенные в табл. 1, были определены из наших экспериментальных данных [6] обычным методом [17, 18]. Для определения коэффициента сжимаемости полимера в стеклообразном состоянии при  $T_c=92^\circ$  вначале находили значение параметра  $B$  из уравнения Тейта [8, 14, 19]

$$1 - V/V_0 = 0,0894 \ln(1+P/B), \quad (6)$$

( $V_0$  — удельный объем полимера при нормальном давлении), по экспериментальным данным при  $110^\circ$  [6], экстраполировали это значение до  $92^\circ$  с помощью уравнения [14]  $B=\text{const} \exp(-0,0027 T)$  и найденное значение (табл. 1) подставляли в формулу [14]

$$\beta_c = -0,0894 v_0/v_c (P+B) \quad (7)$$

Численные значения параметров уравнения (2), определенных описанным образом, приведены в табл. 1, из которой видно, что сжимаемость полимера как в высокоэластическом, так и в стеклообразном состоянии вначале понижается при переходе от ненаполненного ПС к образцу ПС-1 и затем закономерно возрастает при увеличении содержания наполнителя. Аналогичным образом изменяется разность  $\Delta\beta$ . Примечательно, что сжимаемость полимера, находящегося в виде тонких прослоек между частичками наполнителя, даже в стеклообразном состоянии превышает сжимаемость полимера в объеме, находящегося в высокоэластическом состоянии (ср. значения  $\beta_c$  для образца ПС-50 и  $\beta_{*k}$  для ПС-0). Сравнивая между собой значения производной  $dT_c/dP$  и отношения  $\Delta\beta/\Delta\alpha$  и учитывая погрешности их определения (табл. 1), можно сделать качественный вывод, что для всех наполненных образцов, за исключением системы ПС-20 (рис. 1), эти значения являются приблизительно одинаковыми. Некоторое превышение  $\Delta\beta/\Delta\alpha$  над  $dT_c/dP$  для ненаполненного ПС, по-видимому, является реальным, тогда как данные для образца ПС-20 требуют специального анализа. Как видно из рис. 2, для этого образца в области давлений выше  $800 \text{ кГ/см}^2$  наблюдаются две  $T_c$ , одна из которых предположительно соответствует  $T_c$  полимера в граничном слое, вторая —  $T_c$  полимера в осталном объеме образца. Это предположение согласуется с изложенными в [6] представлениями о структуре полимера в промежуточной области содержания наполнителя ( $5\% < \varphi < 30\%$ ). Судя по тому, что экстраполяция нижней кривой  $T_c-P$  до  $P=0$  дает  $T_c(0)=94^\circ$ , можно считать, что эта кривая описывает стеклование полимера в объеме. Таким образом, в образце ПС-20 при  $110^\circ$  и  $P < 800 \text{ кГ/см}^2$  некоторая часть полимера, перешедшего в граничные слои, находится в стеклообразном, а оставшийся в объеме полимер — в высокоэластическом состоянии. Принимая во внимание отмеченное выше превышение сжимаемости стеклообразного полимера в граничных слоях над сжимаемостью объемной фазы полимера в высокоэластическом состоянии, есть основание считать, что расчетные значения  $\beta_c$  для образцов ПС-20, приведенные в табл. 1, являются несколько заниженными. Если предположить, что при переходе от образца ПС-5 к образцу ПС-20 значения  $\beta_c$  изменяются аналогично  $\beta_{*k}$ , то получим для последнего образца  $\Delta\beta=2,18 \cdot 10^{-5} \text{ ат}$ , которое в сочетании с  $\Delta\alpha=4,18 \cdot 10^{-4}$  дает  $\Delta\beta/\Delta\alpha=52 \pm 5 \text{ град/ат}$ . Это значение хорошо согласуется с величиной  $dT_c/dP$  (табл. 1).

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что для наполненных образцов ПС правая и левая части уравнения (2) в хорошем приближении могут считаться одинаковыми. Этот результат означает, что в использованных нами условиях эксперимента структура ПС в наполненных системах определяется параметрами  $T$ ,  $P$  и единым струк-

турным параметром  $Z_c = Z(T_c, P) = Z(T, P_c)$ . Как показали Дейвис и Джонс [13], такая ситуация реализуется в случае, когда образец после охлаждения подвергается отрицательному скачку давления, величина которого достаточна для того, чтобы структура жидкости (т. е. ее свободный объем) осталась неизменной. Нетрудно понять, что режим изохорного охлаждения образцов, в котором были получены зависимости  $T_c - P$ , приблизительно удовлетворяет этому условию. Поэтому можно было ожидать, что значения  $dT_c/dP$ , определенные в наших экспериментах, будут совпадать по величине с отношением  $\Delta\beta/\Delta\alpha$ , что и наблюдалось для большинства наполненных образцов. В то же время невыполнение этого равенства для образца ПС-0 свидетельствует о том, что даже при сохранении объема образца постоянным в полимере при охлаждении происходят структурные изменения. Вероятно, различное поведение наполненного и ненаполненного ПС объясняется тем, что время структурной релаксации полимера в присутствии наполнителя возрастает [20], благодаря чему структура полимера в ходе изохорного охлаждения не успевает измениться, тогда как в случае ненаполненного полимера такие изменения, по-видимому, все же происходят. С другой стороны, структура жидкости в ходе изотермического нагружения изменяется, и поэтому нет оснований ожидать выполнения равенства в уравнении (2). Этот вывод подтверждается имеющимися данными [7, 8, 14, 15]. Исходя из этих представлений, можно также объяснить несовпадение расчетных значений  $T_c(0)$  (табл. 1) и экспериментальных значений  $T_c$  [6] исследованных образцов различием их структуры.

Согласно результатам проведенного выше анализа, структура стеклообразного состояния образцов, полученная в ходе изохорного охлаждения, может быть описана с помощью единственного структурного параметра  $Z_c$ , который «замораживается» при соответствующей  $T_c$ . Поскольку семейство изохор для каждого исследованного образца было получено при различных значениях удельного и свободного объема соответственно, естественно предположить, что под  $Z_c$  можно понимать величину доли свободного объема при температуре стеклования  $f_c$ . Это предположение, разумеется, эквивалентно утверждению, что значения  $\Delta\alpha$  и  $\Delta\beta$  в уравнении (2) представляют собой коэффициент термического расширения и коэффициенты сжимаемости свободного объема соответственно [21]. Представляло интерес поэтому исследовать зависимость  $f_c$  ПС от содержания наполнителя.

По определению

$$f_c = 1 - v_0/v_c, \quad (8)$$

где  $v_c$  и  $v_0$  — значения реального и «занимаемого» объема жидкости соответственно. Существует большое число определений параметра  $v_0$  [7, 21, 22], некоторые из которых будут рассмотрены ниже.

1.  $v_0 - v(0)$ , где  $v(0)$  — параметр, получаемый путем линейной экстраполяции равновесного удельного объема жидкости до  $0^\circ\text{K}$ . В случае, когда  $v(0)$  не зависит от температуры, должно выполняться равенство [23]  $\alpha_{\text{ж}} T_c = 0,160 = f_c$ . (1), если же параметру  $v(0)$  приписать температурный коэффициент удельного объема стекла, то должно выполняться соотношение [23]  $\Delta\alpha T_c = 0,113 = f_c$ . (2).

2.  $v_0$  представляет собой параметр  $V_0$  из уравнения состояния Хираи — Эйринга [6]. Этому определению соответствует значение  $f_c$  (3).

3.  $f_c$  (4) =  $N_h/nN_0$ , где  $N_h$ ,  $n$  и  $N_0$  — параметры теории Хираи — Эйринга, численные значения которых приведены в работе [6].

4.  $v_0 = \omega$ , где  $\omega$  — параметр модифицированного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса [5]. Если  $\omega \neq f(T)$ , то получаем  $f_c$  (5), если же  $\omega$  приписать температурный коэффициент удельного объема стекла, получаем  $f_c$  (6).

В табл. 2 представлены значения  $f_c$ , рассчитанные указанным способом. Как видно, наблюдается приблизительное соответствие между значениями  $f_c$  (1) и  $f_c$  (5),  $f_c$  (2) и  $f_c$  (6), а также  $f_c$  (3) и  $f_c$  (4). Отсюда следует, что

в модели Симхи – Бойера [23] и модифицированной модели Ван-дер-Ваальса [16, 22] под  $v_0$  фактически подразумевается одна и та же величина. Лишь первое определение  $v_0$  приводит к близким значениям  $f_c$  для всех исследованных образцов (вообще говоря, можно сказать о приближенном выполнении равенства  $\alpha_{\text{ж}} T_c = 0,225 \pm 0,035$ ), в то время как остальные значения  $f_c$  изменяются симбатно  $v_0$ . Это означает, что представление о  $T_c$

Таблица 2  
Значения  $f_c$  согласно различным моделям

Параметр	Содержание наполнителя, вес. %				
	0	1	5	20	50
$f_c(1)$	0,237	0,211	0,194	0,239	0,259
$f_c(2)$	0,115	0,093	0,091	0,152	0,151
$f_c(3)$	0,085	0,041	0,099	0,127	0,255
$f_c(4)$	0,095	0,048	0,115	0,150	0,339
$f_c(5)$	0,231	0,226	0,186	0,246	0,277
$f_c(6)$	0,110	0,107	0,084	0,160	0,168

как о температуре, при которой в полимерах замораживается «универсальное» значение доли свободного объема, является неприменимым к наполненным полимерам. Ранее аналогичный вывод был сделан на основании других данных [24].

Таким образом зависимость  $T_c$  наполненных образцов от давления, определенная по кривым изохорного охлаждения, удовлетворительно согласуется с представлением о том, что структура стеклообразного состояния описывается единственным структурным параметром, под которым можно понимать величину доли свободного объема при температуре стеклования  $f_c$ . Значения  $f_c$  независимо от способа определения этого параметра являются непостоянными и проявляют тенденцию к повышению с увеличением содержания наполнителя.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
- Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A14, 1643, 1972.
- Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., B15, 749, 1973.
- Ю. Д. Бесклубенко, Г. И. Хмеленко, В. П. Привалко, Тезисы 2-й республиканской конференции молодых ученых по физико-химии и химии высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1975, стр. 102.
- В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Д. Бесклубенко, Г. И. Хмеленко, С. С. Демченко, Сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977.
- В. П. Привалко, Ю. Д. Бесклубенко, Ю. С. Липатов, С. С. Демченко, Г. И. Хмеленко, Высокомолек. соед., A19, 1744, 1977.
- H. Breuer, G. Rehage, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216–217, 159, 1967.
- A. Quach, R. Simha, J. Appl. Phys., 42, 4592, 1971.
- G. Gee, Polymer, 7, 177, 1966.
- С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1854, 1963.
- Б. П. Штаркман, И. М. Монич, С. А. Аржаков, Н. Ю. Авербах, Высокомолек. соед., A18, 1047, 1976.
- П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
- R. O. Davies, G. O. Jones, Proc. Roy. Soc., A217, 26, 1953.
- A. Quach, R. Simha, Macromolecules, 4, 268, 1971.
- U. Bianchi, J. Phys. Chem., 69, 1497, 1965.
- R. N. Haward, Trans. Faraday Soc., 62, 828, 1966.

17. *J. M. O'Reilly*, in «Modern Aspects of the Vitreous State», ed. by J. P. McKenzie, v. 3, London, 1964, p. 59.
  18. *M. R. Kamal, N. T. Levan*, Polymer Engng Sci., 13, 131, 1973.
  19. *J. G. Curro*, J. Macromolec. Sci., C11, 321, 1974.
  20. *Ю. С. Липатов, В. Ф. Роговицкий, В. Ф. Бабич*, Сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 106.
  21. *J. D. Ferry*, Viscoelastic Properties of Polymers, 2-nd edition, N. Y., 1970, ch. 11, p. 292.
  22. *R. N. Haward*, in «The Physics of Glassy Polymers», ed. by R. N. Haward, London, 1972, p. 1.
  23. *R. Simha, R. F. Boyer*, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
  24. *Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, В. Ф. Шумский*, Высокомолек. соед., A15, 2106, 1973.
-