

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XX

СОЕДИНЕНИЯ

1978

№ 6

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

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

Результаты экспериментального исследования зависимости удельного объема наполненного ПММА от температуры и давления в режиме изохорного охлаждения обрабатывали в рамках дырочной теории Хираи – Эйринга. Обнаружено, что значения температуры равновесного перехода второго рода T_2 не зависят от содержания наполнителя, в то время как температура стеклования T_c проявляет тенденцию к возрастанию с увеличением содержания твердой фазы. Показано, что приложение давления к расплаву наполненных образцов приводит к перестройке структуры граничного слоя, включающей в себя изменение конформации макромолекул, что выражается в сложном характере зависимости T_c от давления, а также удельного объема при стекловании от T_c .

В работе [1] с целью изучения термодинамического состояния полимера в наполненной системе была исследована зависимость удельного объема атактического полистирола (ПС) от содержания дисперсного неорганического наполнителя в широком диапазоне температур и давлений. Представляло интерес провести аналогичные измерения для наполненного ПММА, который обладает сравнимой с ПС равновесной жесткостью макромолекул, однако существенно более высокой энергией когезии [2, 3].

Порошкообразный ПММА со средневязкостной молекулярной массой $M_v \sim 650\,000$ смешивали с заданным количеством стеклянного порошка, предварительно вакуумировавшегося при 250° в течение 5 час., и затем прессовали цилиндрические таблетки при 160 – 170° и давлении порядка 1000 кГ/см^2 . Содержание наполнителя в образцах составляло 0, 1, 5, 20 и 50 вес. ч. (образцы ПММА-0, ПММА-1 и т. д. соответственно). Измерения температурной зависимости давления в ходе изохорного охлаждения образцов проводили в диапазоне температур 90 – 160° при давлениях до 2000 кГ/см^2 по методике, описанной ранее [1, 4].

На рис. 1 в качестве примера показаны типичные изохоры для образца ПММА-1. Аналогичные графики были построены для всех исследованных образцов. На ряде изохор наблюдается два излома, соответствующих изменению термического коэффициента давления $(\partial P / \partial T)_V$ либо в результате перехода полимера из высокоэластического в стеклообразное состояние при температуре стеклования T_c , либо в результате структурной релаксации в стеклообразном состоянии при температуре T_b [4]. Как показали данные дилатометрических измерений при нормальном давлении *, при повышении содержания наполнителя φ значения T_c и T_b проявляют тенденцию к возрастанию, в то время как температуры термических переходов в ПС практически не зависят от φ [1]. Эти измерения, однако, не позволили надежно определить значения T_c ввиду того, что в области температур выше 120° наблюдалось ускоренное возрастание удельного объема образцов, которое, по-видимому, связано с выделением мономера. По этой же причине значения удельного объема при атмосферном давлении v_t , определяли путем экстраполяции до нулевого

* Выражаем благодарность С. С. Демченко за проведение этих измерений.

давления либо изотерм, либо изохор по методу, детально описанному ранее [4]. Удельный объем полимера в наполненных системах, как и в предыдущем случае [1], рассчитывали по правилу аддитивности, вычитая удельный объем наполнителя из экспериментальных значений удельного объема наполненных образцов.

Полученные данные обрабатывали в терминах уравнения состояния «дырочной» модели Хираи – Эйринга [1, 5, 6]

$$v = v_0 \{1 + \sigma^{-1} \exp [-(\epsilon_h + Pv_h)/kT]\}, \quad (1)$$

в котором v — экспериментальное значение удельного объема полимера при температуре T , v_0 — удельный объем гипотетической жидкой структуры, соответствующий плотнейшей упаковке молекул, ϵ_h и v_h — энергия и мольный объем дырки, k — константа Больцмана, P и T — давление и абсолютная температура, σ — параметр модели. Численные значения параметров уравнения (1), определенные графическим методом [1, 6], представлены в таблице. Для ненаполненного полимера значения v_0 и v_h находятся в хорошем согласии с аналогичными данными Смита [6], тогда как в случае параметров ϵ_h и σ наблюдается существенное расхождение. Последнее обстоятельство, вероятно, объясняется несколько завышенными значениями удельного объема исследованного нами промышленного ПММА в расплаве по сравнению с данными [6].

Для наполненных образцов наблюдается грубая корреляция между значениями параметров v_0 , v_h и σ , которые с повышением содержания наполнителя φ проходят через минимум при $\varphi=1-5$, в то время как значения ϵ_h для всех образцов являются одинаковыми. С другой стороны, значения «удельной» сжимаемости $\beta=(\partial v/\partial P)_T$ резко возрастают при переходе от ПММА-0 к ПММА-1, затем слегка понижаются и снова возрастают для образца ПММА-50 (таблица). Такое поведение, по нашему мнению, свидетельствует о том, что структура ПММА в тонких прослойках между частичками наполнителя в отличие от ПС при повышении содержания наполнителя изменяется немонотонно.

На рис. 2, а приведена температурная зависимость избыточной энтропии $\Delta S/k$, рассчитанная по уравнению [1, 6]

$$\Delta S = (v_0/v_h \sigma T) (kT + \epsilon_h + Pv_h) \exp [-(\epsilon_h + Pv_h)/kT] \quad (2)$$

На рис. 2, б приведена зависимость $(\Delta S/k)^2$ от T , экстраполяция линейных участков которой до значения $(\Delta S/k)^2=0$ позволила оценить значение параметра T_2 из теории Гиббса – ДиМарцио [7, 8]. Этот параметр для всех исследованных образцов имеет одно и то же значение $T_2=-100^\circ\text{K}$, что является естественным следствием постоянства ϵ_h [1]. Заметим, что полученные в данной работе значения параметров T_2 и ϵ_h для ПММА по причинам, упомянутым выше, следует считать заниженными.

На рис. 3, а приведена зависимость T_c ненаполненного и наполненных образцов ПММА от P . Для сравнения на рис. 3, б приведена аналогичная зависимость для ПС [9]. В отличие от ПС, для которого в области $P>500 \text{ кГ/см}^2$ экспериментальные значения T_c для всех образцов ложатся на одну кривую (рис. 3, б), в случае ПММА во всем диапазоне давлений наблюдается совершенно различная зависимость T_c от P для разных образцов (рис. 3, а). Эта зависимость является линейной лишь для ПММА-0 в области $P>300 \text{ кГ/см}^2$, тогда как для образцов ПММА-1 и ПММА-5 она описывается вогнутыми кривыми, расположенными под прямой для ПММА-0, и выпуклой кривой, расположенной над упомянутыми данными для ненаполненного полимера – ПММА-50. Значения T_c для образца ПММА-20 занимают промежуточное положение, проявляя тенденцию к такой же зависимости от P , которая наблюдается для образца ПММА-0.

Еще более наглядно различие в поведении наполненных ПС и ПММА выявляется на зависимости удельного объема v_c , «замороженного» в процессе стеклования при повышенном давлении, от T_c , а также в области

$T_c > 140^\circ$ для образцов ПС-20 * и ПС-50, значения v_c близки между собой и приблизительно линейно понижаются с увеличением T_c (рис. 4, б). Таким образом, данные, представленные на рис. 3, б и 4, б, позволяют сделать вывод о том, что при стекловании ненаполненного и наполненных образцов ПС фиксируется практически одна и та же структура по-

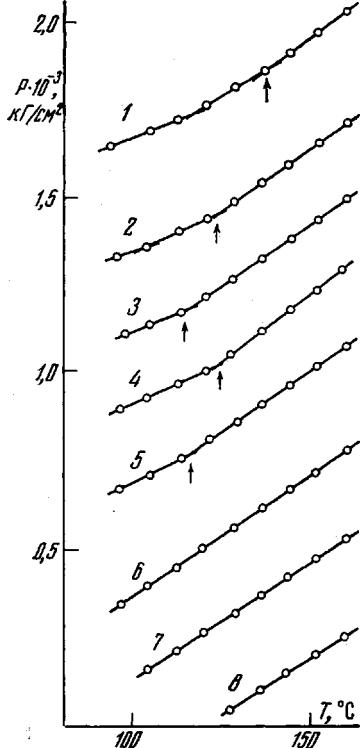


Рис. 1

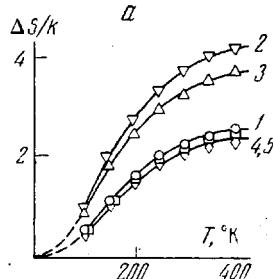


Рис. 2, а

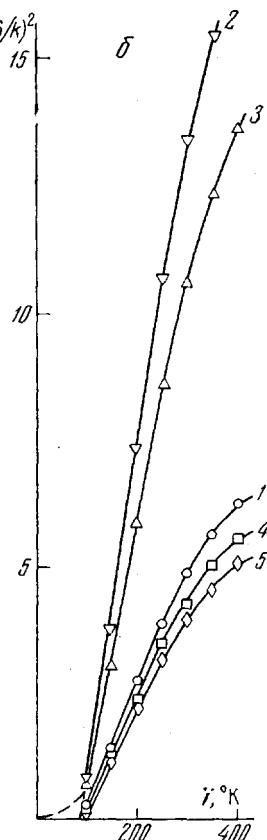


Рис. 2, б

Рис. 1. Температурная зависимость давления, действующего на образец ПММА-1 в процессе изохорного охлаждения. Удельный объем полимера, $\text{см}^3/\text{г}$: 1 — 0,8156; 2 — 0,8238; 3 — 0,8329; 4 — 0,8398; 5 — 0,8489; 6 — 0,8618; 7 — 0,8748; 8 — 0,8901. Стрелки — изломы на изохорах, соответствующие температурам стеклования

Рис. 2. Температурная зависимость $\Delta S/k$ (а) и $(\Delta S/k)^2$ (б) для исследованных образцов. Здесь и на рис. 3, 4 $\varphi=0$ (1), 1 (2), 5 (3), 20 (4) и 50 вес.ч (5)

лимера, по крайней мере в области достаточно высоких давлений. Совершенно иная картина наблюдается в случае ПММА (рис. 4, а). Если значения v_c для ненаполненного образца монотонно (хотя и нелинейно) понижаются с T_c , то на кривых аналогичных зависимостей для всех наполненных образцов наблюдается одна сингулярность при некотором критическом значении T_c , которая выражается в том, что понижение v_c в этой области сопровождается не возрастанием, а уменьшением T_c . Кроме того, можно заметить, что стеклование в различных образцах ПММА имеет место при разных значениях v_c . По нашему мнению, сложный характер зависимости v_c от T_c для наполненных образцов ПММА можно объяснить следующим образом. Длительная выдержка при 160° и минимальном

* Примечательно, что в образце ПС-20 при одном и том же значении v_c проявляются две температуры стеклования (рис. 4, б). Этот результат подтверждает предположение о раздельном протекании стеклования в граничных областях и объеме этого образца [9].

давлении способствует образованию «начальной» структуры полимера в граничном слое, которая не разрушается при приложении сравнительно малых давлений. В то же время в области достаточно высоких давлений, превышающих «предел прочности» начальной структуры, происходит, очевидно, разрушение последней и образование новой структуры граничного слоя. Учитывая, что структурная перестройка граничного слоя, приводя к его скачкообразному уплотнению (т. е. уменьшению доли свободного объема), тем не менее, сопровождается понижением T_c , можно предположить, что упомянутый выше процесс перестройки включает

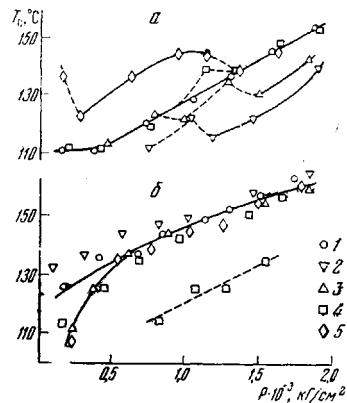


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПММА (а) и ПС (б) от давления

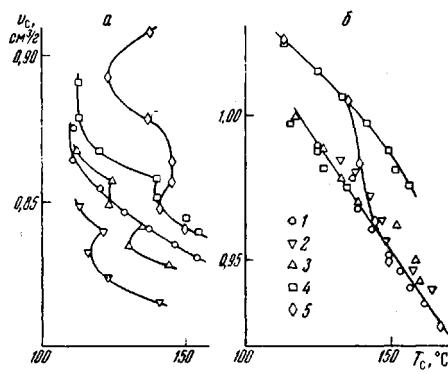


Рис. 4. Зависимость удельного объема при стекловании от T_c для ПММА (а) и ПС (б)

в себя, наряду с возрастанием плотности упаковки, также изменение конформации макромолекул в граничном слое. Более высокие значения T_c для рыхлоупакованных (повышенные v_0) начальных структур граничного слоя свидетельствуют, вероятно, о том, что макромолекулы в последних находятся в более выпрямленной конформации, соответствующей реализации максимально возможного числа контактов с поверхностью наполнителя, однако ухудшающей условия межмолекулярной упаковки.

Параметры уравнения (1) для исследованных образцов

Параметр	Содержание наполнителя, вес. ч.				
	0	1	5	20	50
$\beta \cdot 10^5$, см ³ /г·атм	6,1	9,1	6,7	6,5	9,0
v_0 , см ³ /г	0,785	0,740	0,760	0,795	0,790
ϵ_h/k , °К	630	630	630	630	630
v_h , см ³ /моль	17,2	14,2	13,9	18,8	21,6
σ	1,49	1,02	1,20	1,46	1,32
T_2 , °К	100	100	100	100	100

С другой стороны, повышение давления требует, очевидно, для получения оптимальной упаковки перехода макромолекул в более компактную конформацию, которой будет соответствовать более низкое значение T_c . Заметим, что предложенный механизм позволяет качественно объяснить закономерное возрастание «критической» T_c при переходе к высоконаполненным образцам, если учесть структурную неоднородность граничного слоя по толщине [10]. Следует ожидать, что увеличение поверхности контакта полимер — наполнитель будет приводить к уменьшению доли периферийных участков граничных слоев, испытывающих наимень-

шее влияние твердой фазы, и соответственно к стабилизации и повышению прочности рыхлой начальной структуры граничного слоя (рис. 4, а). Наличие предела прочности начальной структуры граничных слоев в наполненных образцах ПММА, которое не наблюдается для наполненного ПС, объясняется более высокой энергией взаимодействия полярных макромолекул ПММА с поверхностью стекла, а также более высокой энергией межмолекулярного взаимодействия в этом полимере, способствующей передаче влияния твердой поверхности от граничных слоев в более удаленные участки полимера.

В заключение кратко рассмотрим вопрос о применимости некоторых феноменологических критериев к описанию процесса стеклования в наполненных полимерах. Сопоставляя значения v_0 и v_c для исследованных

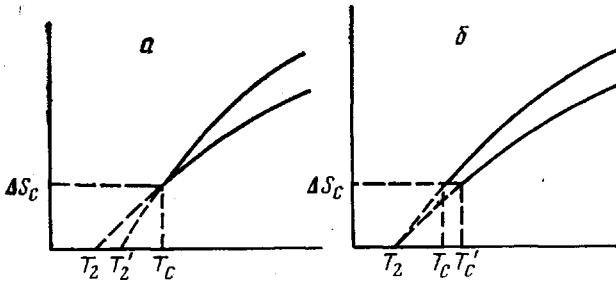


Рис. 5. Схематическое изображение температурной зависимости избыточной энтропии для систем с $\Delta S_c = \text{const}$: а — $T_c = \text{const}$, $T_2 \neq T'_2$; б — $T_2 = \text{const}$, $T_c = T'_c$

образцов ПММА (таблица), а также используя те же аргументы, что и при анализе стеклования в наполненном ПС [9], можно сделать вывод о том, что представление о T_c как о температуре, при которой замораживается «универсальное» значение доли свободного объема [11, 12], является неприменимым не только к ненаполненным [13, 14], но и к наполненным полимерам [9, 15]. Более того, в принципе аналогичный вывод можно было сделать на основании полученных нами данных (рис. 2) и в отношении альтернативной концепции T_c как «изоэнтропийного» состояния [15]. Следует, однако, иметь в виду, что такой вывод был бы сделан не на основании прямых калориметрических экспериментов, а лишь на основании расчета величины «избыточной» энтропии в рамках дырочной теории, и поэтому он не может считаться однозначным. Действительно, если воспользоваться стандартным определением избыточной энтропии при T_c согласно соотношению [15]

$$\Delta S_c = \Delta C_p \ln (T_c/T_2) \quad (3)$$

(ΔC_p — величина скачка теплоемкости аморфного полимера при T_c) и учесть [2, 3], что ΔC_p обычно уменьшается по мере увеличения содержания наполнителя в системе, то из уравнения (3) вытекает, что величина ΔS_c в принципе может сохранить постоянное значение благодаря возрастианию отношения T_c/T_2 либо за счет повышения T_c при $T_2 = \text{const}$ (этот случай соответствует исследованному в данной работе ПММА), либо за счет понижения T_2 при $T_c = \text{const}$, что соответствует наполненному ПС [1, 9]. Однако эти представления (рис. 5) требуют тщательной экспериментальной проверки.

Таким образом, результаты экспериментального исследования термодинамических свойств наполненного ПММА позволяют сделать вывод о том, что введение в этот полимер дисперсных частиц твердой фазы сопровождается образованием граничных слоев, структура которых изменяется в зависимости от давления и содержания твердой фазы. Характерные отличия свойств наполненного ПММА от свойств наполненно-

го ПС объясняются более сильным энергетическим взаимодействием макромолекул ПММА с поверхностью полярного наполнителя, а также высокой энергией когезии ПММА, способствующей распространению влияния твердой поверхности на области полимера, находящиеся от нее на достаточно больших расстояниях.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Привалко, Ю. Д. Бесклубенко, Ю. С. Липатов, С. С. Демченко, Г. И. Хмельенко, Высокомолек. соед., A19, 1744, 1977.
2. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A14, 1643, 1972.
3. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., B15, 749, 1973.
4. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Д. Бесклубенко, Г. И. Хмельенко, Сб. Физические и физико-химические свойства полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 33.
5. N. Hirai, H. Eyring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
6. R. P. Smith, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1337, 1970.
7. J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, J. Chem. Phys., 28, 373, 1958.
8. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.
9. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Д. Бесклубенко, С. С. Демченко, Высокомолек. соед., A19, 1756, 1977.
10. Г. М. Семенович, Кандидатская диссертация, Киев, ИХВС, 1975.
11. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
12. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
13. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A15, 1517, 1973.
14. Yu. S. Lipatov, V. P. Privalko, J. Macromolec. Sci., B7, 431, 1973.
15. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, В. Ф. Шумский, Высокомолек. соед., A15, 2106, 1973.

THERMODYNAMICS OF FILLED POLY(METHYL METHACRYLATE)

Besklyubenko Yu. D., Privalko V. P., Lipatov Yu. S.

Summary

The results of an experimental study of the specific volume of filled poly (methyl methacrylate) on temperature and pressure under isochoric cooling conditions were processed in terms of the Hirai — Eyring hole theory. It was found that the temperature values of the equilibrium second order transition T_2 do not depend on the filler content, whereas the glass-transition temperature T_g tends to increase with increasing solid phase content. Pressure application to a melt of filled samples leads to reorganization of the boundary layer structure involving a change in the conformation of macromolecules, which is made evident by a complex character of the dependences of T_g on pressure and of the specific volume upon glass-transition on T_g .
