

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+12.034)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Колупаев Б. С., Муха Б. И., Демьянюк Б. П.,
Кит В. Я.

Исследование зависимости релаксационных свойств полимеров от давления в широком интервале температур представляет теоретический и прикладной интерес. Полученные при этом результаты позволяют дать рекомендации относительно технологии переработки, а также глубже понять механизм изменения молекулярной подвижности в полимерах, структура которых сформирована в условиях наложения внешнего силового поля [1].

Исследовали композиции на основе поливинилбутираля (ПВБ) марки ПШ. В качестве неорганической добавки полимера выбран порошок вольфрама, обезжиренный CCl_4 , и высущенный в вакууме при 100° . Размер частиц наполнителя, найденный с помощью микрофотографий композиций, составлял $\sim 40 \text{ мкм}$. Образцы готовили по ранее разработанной методике [2] при давлении прессования $100, 600, 1200, 2000, 3000 \text{ кГ/см}^2$.

Результаты исследования влияния давления P на температуру стеклования T_c , которую определяли методом объемной дилатометрии при скорости нагревания образца, равной $2 \cdot 10^{-1} \text{ град/сек}$ [3], ПВБ-систем показывают (рис. 1), что по мере увеличения P наблюдается возрастание T_c как исходного ПВБ, так и гетерогенных систем на его основе. Однако зависимость $T_c = f(P)$ носит не монотонный характер. Наиболее интенсивное изменение T_c для однокомпонентной системы наблюдается в области давлений до 700 кГ/см^2 . По мере увеличения содержания наполнителя область интенсивного влияния давления на T_c смещается в сторону больших значений P . Так, например, при 10 вес. % W T_c претерпевает существенные изменения, лишь начиная с $P=600$ до 2000 кГ/см^2 . При последующем увеличении давления интенсивность возрастания T_c уменьшается. Характерно, что начало области «плато» T_c определяется содержанием ингредиента в системе.

Если в качестве характеристических температур T_0 и давлений P_0 выбрать параметры, соответствующие началу области «плато», то аналитически зависимость T_c рассмотренных ПВБ-систем от давления можно представить в виде

$$P - P_0 = A [(T_c/T_0)^C - 1],$$

где T_0 — температура стеклования при давлении P_0 , C и A — постоянные. Для рассмотренных ПВБ-систем $1 \leq C < 2$. Значения A и C зависят от типа ПВБ-композиций. Так, например, для исходного ПВБ $A = 5,2 \cdot 10^4 \text{ кГ/см}^2$; $C = 1$; для ПВБ + 5 % W $A = 4,1 \cdot 10^4 \text{ кГ/см}^2$; $C = 1,4$.

Характер зависимости T_c от P указывает на изменение структуры ПВБ и подвижности ее кинетических единиц под действием давления. При этом, как следует из рис. 1, для исходного ПВБ наблюдается линейное умень-

шение удельного объема V при T_c от давления. Это обусловлено изменением «рыхлости» упаковки структурных единиц ПВБ, более выгодным их распределением, что приводит к ограничению подвижности кинетических единиц полимера. Однако при введении наполнителя, например системы ПВБ+5% W, зависимость $V|_{T_c} = f(P)$ носит более сложный характер. При этом наиболее интенсивное уменьшение $V|_{T_c}$ наблюдается до $P \approx 2000 \text{ кГ/см}^2$, дальнейшее возрастание P не приводит к существенному изменению V . Увеличение содержания W в системе до 30% сдвигает область интенсивного влияния P на величину $V|_{T_c}$ до $P \approx 1200 \text{ кГ/см}^2$. Это связано, видимо, с тем, что в гетерогенных ПВБ-системах на рассмотренный ранее процесс уплотнения матричной структуры накладывается еще эффект влияния давления на структуру граничных слоев полимера [4]. По мере перехода полимерной матрицы в межфазный слой эффект влияния давления на $V|_{T_c}$ уменьшается.

Влияние давления на T_c ПВБ-систем позволяет направленно регулировать переход полимерного вещества из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Учитывая специфику данных состояний, представляло интерес исследовать зависимость $dT_c/dP = f(\Delta V)$. Как видно из рис. 2, в области рассмотренных давлений dT_c/dP величина положительная и линейно возрастает с увеличением ΔV . При этом данная зависимость удовлетворительно описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса

$$dP/dT_c = \Delta S/\Delta V,$$

где ΔV , ΔS – изменение объема и энтропии ПВБ-систем при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние под влиянием силового поля.

Имеющее место возрастание ΔS при таком переходе как в случае исходного ПВБ, так и его композиций связано с уменьшением под действием давления среднего объема, занимаемого кинетической единицей при ее тепловых колебаниях около положения равновесия.

Выполненные расчеты показывают, что ненаполненный ПВБ имеет более высокую свободную энергию, чем наполненный, и переход ненаполненного ПВБ в наполненный сопровождается уменьшением энтропии. Так, например, в области давлений 100–3000 кГ/см^2 для системы ПВБ+30% W эта величина составляет $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ кал/град}$.

Как показывает эксперимент (рис. 2), относительное изменение объема $(\Delta V/V)_T$ ПВБ-систем при увеличении давления от 100 до 3000 кГ/см^2

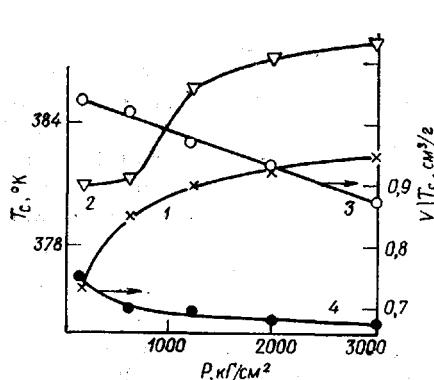


Рис. 1. Зависимость T_c (1, 2) и $V|_{T_c}$ (3, 4) ПВБ-систем от давления: 1, 3 – ПВБ; 2 – ПВБ+10% W; 4 – ПВБ+30% W

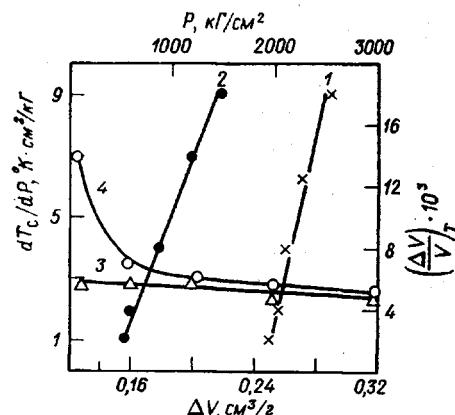


Рис. 2. Зависимость dT_c/dP от $(\Delta V/V)_T$ при 343°К от давления (3, 4) ПВБ-систем: 1, 3 – ПВБ; 2 – ПВБ+30% W; 4 – ПВБ+5% W

в отличие от исходного полимера резко уменьшается, после чего сохраняет практически постоянную величину того же порядка, что и исходный ПВБ. При этом зависимость $(\Delta V/V)_r = f(P)$ может быть, по-видимому, представлена как сумма двух частей: уменьшением объема за счет «уплотнения» гетерогенной системы без существенного изменения структуры полимерной матрицы и «структурной» сжимаемости самой полимерной матрицы, обусловливающей более энергетически выгодное строение полимера при сжатии.

Таким образом, при получении гетерогенных систем на базе линейных полимеров необходимо учитывать влияние давления на релаксационные свойства композиций.

Ровенский государственный
педагогический институт
им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию
17 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Г. П. Овчинникова, С. Е. Артеменко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1975, № 17, стр. 39.
2. Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Механика полимеров, Деп. № 6889-73, 1974, стр. 375.
3. М. В. Венедиктов, Б. П. Демьянюк, Б. С. Колупаев, Сб. Методы и приборы для анализа состава вещества, «Техника», 1972, стр. 140.
4. Ю. С. Липатов, Пласт. массы, 1976, № 11, 6.

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Шифрин В. В., Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С.

Ранее было показано [1–3], что на границе раздела с твердым телом в полимерах происходят изменения характера протекания релаксационных процессов, связанные с ожесточением полимерных молекул твердой поверхностью и увеличением рыхлости упаковки вследствие адсорбционного взаимодействия на границе раздела. При использовании в качестве твердого тела полимерного наполнителя в граничных слоях таких полимерных систем происходит изменение молекулярной подвижности обоих компонентов смеси на границе раздела [4, 5]. Было также установлено [6], что в полимерных смесях с различной жесткостью и полярностью макромолекул могут наблюдаться эффекты, связанные с селективным влиянием границы раздела на молекулярную подвижность в поверхностном слое. При этом в силу селективного влияния поверхности более жесткие и полярные цепи преимущественно взаимодействуют с поверхностью, что приводит к уменьшению их подвижности. В то же время уменьшение адсорбционного взаимодействия с поверхностью второго компонента, менее полярного и более гибкого, и увеличение рыхлости упаковки и свободного объема в межфазной области [7] приводят к повышению молекулярной подвижности сегментов гибких цепей. Принципиальной особенностью поведения наполненных смесей полимеров является возможность селективного взаимодействия компонентов с поверхностью, вследствие которого в несовместимых системах возможно повышение молекулярной подвижности другого компонента. Однако в проведенных исследованиях поведения наполненных полимерных смесей отсутствуют данные по влиянию содержания наполнителя на молекулярную подвижность наполненных полимерных систем.