

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 2

УДК 541.64:536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Привалко В. П., Титов Г. В.

В температурном диапазоне 300–490° К измеряли теплоемкость полистирола и полиметилметакрилата, содержащих 0,5, 20 и 50 вес. ч. стеклянного порошка. Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны значения вклада колебаний макромолекулярной цепочки C_p , который в высоконаполненных образцах либо понижается (для ПС), либо возрастает (для ПММА) по сравнению с C_p ненаполненного образца. Сделан вывод о том, что наличие больших количеств твердой фазы мало сказывается на крупномасштабной подвижности макромолекул, однако сильно влияет на условия упаковки и подвижность боковых групп, затрудняя их подвижность как целого и благоприятствуя проявлению подвижности небольших фрагментов, входящих в их состав.

Анализ экспериментальных данных [1–3] по зависимости удельного объема наполненных образцов полистирола и полиметилметакрилата в высокоэластическом состоянии от температуры T и давления P в рамках «дырочной» теории Хираи – Эйринга [4, 5] позволил количественно оценить влияние изменения условий упаковки макромолекул в присутствии дисперсных твердых частичек на избыточные термодинамические функции расплава полимера. Следует, однако, иметь в виду, что дырочная модель предполагает существование в системе лишь внешних (межмолекулярных) степеней свободы и не учитывает вклада в упомянутые функции внутримолекулярных (конформационных) степеней свободы макромолекулы, величина которого может изменяться при введении в полимер твердых наполнителей [6]. С целью прямой экспериментальной оценки величины этого эффекта нами были проведены калориметрические исследования ПС и ПММА, содержащих от 0 до 50 вес. ч. стеклянного порошка со средним размером частицек около $2 \cdot 10^{-6}$ м.

Методика приготовления наполненных образцов путем горячего прессования описана в предыдущих работах [1, 3]. Исследовали «исходные» образцы, полученные в условиях неконтролируемого охлаждения от максимальной температуры прогрева (440–460° К) до 300° К при $P=50$ – 100 МПа, и «отожженные» образцы, охлажденные со скоростью 6 град/мин при нормальном давлении. Теплоемкость C_p в температурном диапазоне 300–450° К (для ПММА) и 300–490° К (для ПС) измеряли по методу диатермической оболочки [7] при скорости нагревания 1,6 град/мин. Погрешность измерений оценивается в $15 \cdot 10^{-3}$ кДж/кГ·К. Воспроизводимость значений теплоемкости для отожженных образцов находилась в пределах точности экспериментальной методики.

Согласно существующим представлениям [8, 9], теплоемкость полимерных расплавов представляет собой аддитивную сумму следующих вкладов: 1) собственных колебаний молекулярной цепочки; 2) изменения равновесного содержания дырок; 3) разности ($C_p - C_v$), где C_v – теплоемкость при постоянном объеме. Вычтя из абсолютных значений C_p расплава исследованных образцов вклады двух последних эффектов, можно по величине и температурной зависимости полученных значений C_v судить об изменении колебательных степеней свободы макромолекул в присутствии твердой фазы.

Разность $C_p - C_v$ находится из общего термодинамического соотношения [8]

$$C_p - C_v = -T(\partial v / \partial T)_p^2 / (\partial v / \partial P)_T = T v \alpha^2 / \beta, \quad (1)$$

в котором v — удельный объем, α — коэффициент объемного термического расширения, β — коэффициент изотермической сжимаемости. Графики

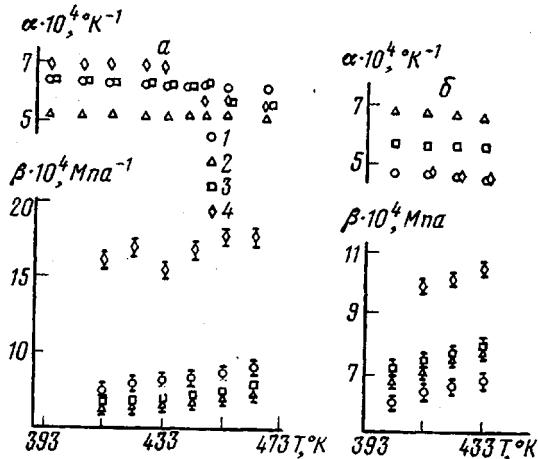


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов объемного термического расширения α и изотермической сжимаемости β для расплавов ПС (а) и ПММА (б). Содержание наполнителя 0 (1), 5 (2), 20 (3) и 50 вес. ч. (4)

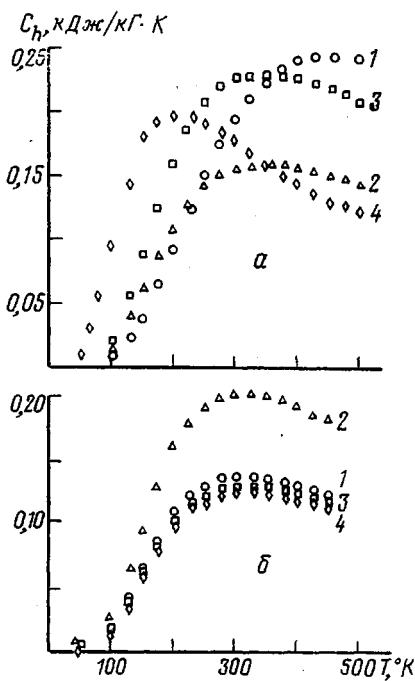


Рис. 2. Температурная зависимость «дырочного» вклада в теплоемкость расплава ПС (а) и ПММА (б), рассчитанная по уравнению (2)

температурной зависимости параметров α и β для исследованных образцов показаны на рис. 1. Значения α были определены либо непосредственно из дилатограмм [1], либо по графикам температурной зависимости

удельного объема при нормальном давлении, полученным путем экстраполяции кривых изотермической или изохорной зависимости v до $P=0,1 \text{ MPa}$ [3]. Значения β были рассчитаны по формуле $\beta=-0,0894 v_0/v(P+B)$, где v_0 — удельный объем при нормальном давлении, B — параметр уравнения Тейта [10]. Как видно из рис. 1, *a*, для образцов ПС-0 и ПС-5 * зависимость α от температуры является линейной, в то время как значения α для ПС-20 и ПС-50 резко уменьшаются соответственно

Термодинамические параметры наполненных ПС и ПММА

Полимер	Содержание стеклянного порошка, вес. ч.	$T_c, ^\circ\text{K}$	$\epsilon_h/k, ^\circ\text{K}$	$v_h \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{моль}$	$\alpha_c(T_c) \cdot 10^4, ^\circ\text{К}^{-1}$	$\alpha_{\text{ж}}(T_c) \cdot 10^4, ^\circ\text{К}^{-1}$	$\beta_c(T_c) \cdot 10^4, \text{MPa}^{-1}$	$\beta_{\text{ж}}(T_c) \cdot 10^4, \text{MPa}^{-1}$	$\Delta C_p \cdot 10^2, \text{Дж}/\text{кг}\Gamma\text{.К}$	$\Delta C_v \cdot 10^2, \text{Дж}/\text{кг}\Gamma\text{.К}$	$\frac{\Delta C_v}{\Delta C_p} \cdot 10^2$
ПС	0	365	920	19	3,33	6,50	4,9	6,4	28	12	42
	5	365	690	19	2,80	5,30	4,7	6,7	27	17	66
	20	367	690	17	2,40	6,58	4,8	7,9	27	10	38
	50	367	410	20	3,30	7,44	12,7	16,7	25	16	65
ПММА	0	368	630	17	3,75	4,40	5,2	5,4	28	26	93
	5	360	630	14	3,45	5,45	5,5	5,9	28	20	70
	20	373	630	19	3,88	4,85	5,9	6,5	28	24	86
	50	375	630	20	3,00	4,30	7,8	8,9	27	23	86

При мечание. Подстрочные индексы с и ж обозначают области стеклообразного и жидкого состояния соответственно.

при 445 и 434°K (таблица). На кривой $\beta(T)$ для ПС-50 также наблюдается аномальное понижение в области 433°K , тогда как в образце ПС-20 при 443°K происходит изменение температурного коэффициента β . Для образцов ПС-0 и ПС-5, а также для всех образцов ПММА заметных аномалий на кривых $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ не наблюдается (рис. 2, *b*).

Величина «дырочного» вклада C_h может быть в принципе найдена путем подстановки выражения $H_h=(v_0kT/v_h\sigma)x \exp(-x)$ в уравнение $C_h=(\partial H_h/\partial T)_v$, откуда получаем

$$C_h=(v_0k/v_h\sigma)x^2 \exp(-x), \quad (2)$$

где $x=(\epsilon_h+Pv_h)/kT$, ϵ_h и v_h — энергия образования и объем дырки, k — константа Больцмана, v_0 и σ — параметры модели. На рис. 2 показаны графики температурной зависимости C_h для исследованных образцов, рассчитанные из уравнения (2) по данным, приведенным в предыдущих работах [1, 3]. Полученные графики, однако, не могут быть использованы для количественной оценки дырочного вклада в теплоемкость расплава по следующим причинам: 1) для большинства образцов максимальное значение C_h наблюдается в области стеклообразного состояния; 2) стандартным исходным состоянием в дырочной модели считается регулярная плотноупакованная (бездефектная) решетка. Поскольку обе упомянутые ситуации в реальных условиях не имеют места, в дальнейшем величину вклада дырок в теплоемкость расплава мы определяли по приближенному выражению, предложенному Вундерлихом [9]

$$C_h(T)=\Delta C_v(T_c/T)^2 \exp(-x)/\exp(-x_c), \quad (3)$$

где ΔC_v рассчитывается из экспериментального значения ΔC_p при температуре стеклования полимера T_c по уравнению (1), $x_c=(\epsilon_h+Pv_h)/kT_c$. Численные значения величин, входящих в уравнения (1) и (3), приведены в таблице, из которой, в частности, видно, что получившее широкое распространение представление о «размораживании» подвижности дырок

* Цифровые индексы при названии полимера, соответствуют содержанию стеклянного порошка в образце полимера.

как о единственной причине возникновения скачка теплоемкости при T_c жидкости [4, 11] качественно согласуется с экспериментальными данными лишь для образцов ПММА, в то время как для систем на основе ПС вклад ΔC_p в ΔC_p составляет примерно 40–60%. Кроме того, в отличие от других наполненных аморфных полимеров [12] значения ΔC_p , являются приблизительно одинаковыми для всех исследованных образцов данного полимера, хотя можно говорить о слабо выраженной тенденции к пони-

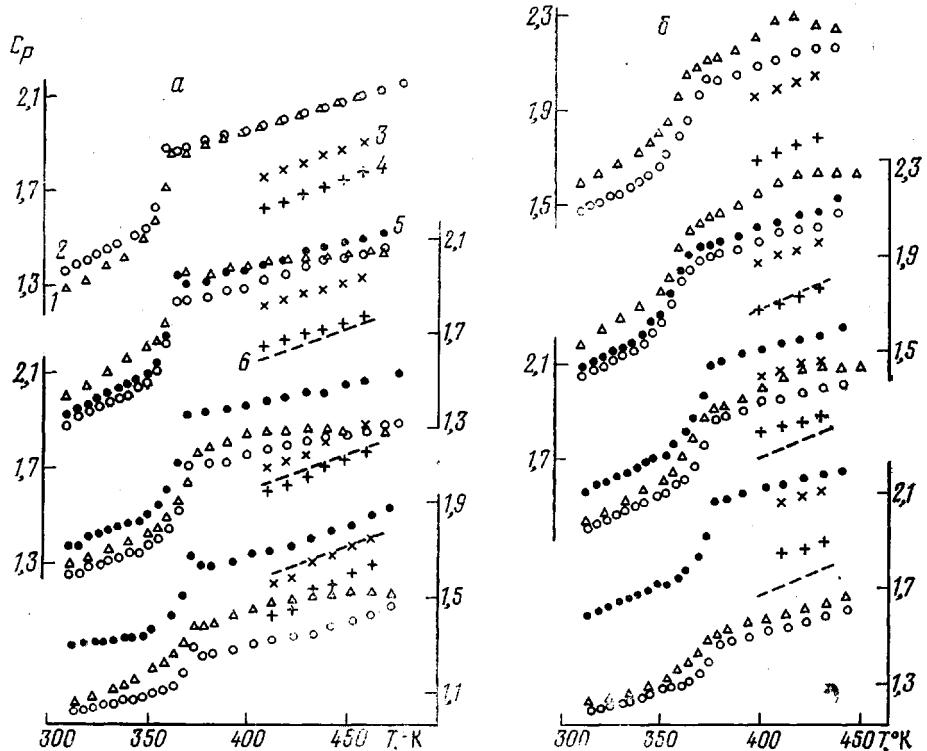


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости исходных (1) и отожженных (2) образцов ПС (a) и ПММА (b), содержащих 0 (1), 5 (2), 20 (3) и 50 вес. ч. наполнителя (4); 3 – вклад разности ($C_p - C_v$), 4 – C_v , 5 – значения C_p в расчете на полимер, 6 – C_v ненаполненного полимера

жению ΔC_p по мере увеличения содержания наполнителя φ . По-видимому, это несоответствие объясняется меньшей (почти на два десятичных порядка) удельной поверхностью стеклянного порошка по сравнению с аэросилом, который использовали в качестве наполнителя в работе [12].

Кривые температурной зависимости экспериментальных значений C_p для наполненных образцов ПС и ПММА показаны на рис. 3. Можно заметить, что C_p исходных образцов систематически превышает теплоемкость отожженных образцов, причем эта тенденция усиливается при возрастании φ . Очевидно, это объясняется повышением энталпии полимера при приложении внешнего давления и «замораживанием» высокоэнергетических изомеров молекулярной цепочки при переходе расплава полимера в стеклообразное состояние при повышенных температурах [13, 14]. Различие в значениях C_p исходных («уплотненных») и отожженных образцов при этом наблюдается не только ниже, но и в некотором температурном интервале выше T_c полимера благодаря торможению релаксационных процессов на границе раздела полимер – твердое тело [6], однако в области достаточно высоких температур это различие исчезает вследствие возрастания тепловой подвижности макромолекул.

В исследованном интервале температур экспериментальные значения

теплоемкости ненаполненных отожженных образцов ПС-0 и ПММА-0, а также расчетные значения C_v для этих полимеров в пределах 2–3% согласуются с данными Вундерлиха [8, 9]. Значения C_v для образцов ПС-0 и ПС-5 приблизительно совпадают, тогда как величина C_v для более высоконаполненных образцов ниже по сравнению с C_v ненаполненного полимера, причем это различие достигает 10–12% для образца ПС-50, уменьшаясь при повышении температуры. Это объясняется меньшей температурной зависимостью C_v образцов ПС-20 и ПС-50 по сравнению с C_v ПС-0. Обращает также на себя внимание наличие четко выраженных скачков C_v для ПС-20 и ПС-50 соответственно при температурах 445 и 435° К. Такой характер температурной зависимости C_v свидетельствует о возбуждении дополнительных колебательных степеней свободы макромолекулы ПС при указанных температурах. Есть основания полагать, что ответственными за появление описанных сингулярностей на кривых $C_v(T)$ для высоконаполненных образцов ПС являются деформационные колебания связей НС–С₆Н₅, которым соответствует дебаевская температура $\theta_D=440$ ° К [8]. Этот результат в сочетании с данными по температурной зависимости параметров α и β (рис. 1) позволяет предположить, что высокотемпературный переход в расплаве НС (по крайней мере при большом содержании наполнителя) связан скорее с изменением локальных условий упаковки фенильных радикалов повторяющегося звена макромолекулы [1], чем с подвижностью цепи как целого [15].

Как и для ПС, введение в ПММА 5 вес. ч. наполнителя практически не сказывается на абсолютных значениях C_v , в то время как для более высоконаполненных образцов ПММА-20 и ПММА-50 значения C_v , напротив, во всем диапазоне температур имеют меньший температурный коэффициент и заметно превышают по абсолютной величине C_v ненаполненного полимера (рис. 3, б). Сопоставляя полученные данные с теоретическими зависимостями $C_v(T)$ [8], можно сделать качественный вывод о том, что усиление температурной зависимости и снижение абсолютных значений C_v в образце ПС-50 по сравнению с C_v ненаполненного полимера свидетельствует о более позднем возбуждении колебательных степеней свободы повторяющегося звена макромолекулы, что может быть формально учтено сдвигом характеристических θ -температур в сторону повышенных значений. С другой стороны, уменьшение температурного коэффициента и возрастание абсолютных значений C_v образцов ПММА-20 и ПММА-50 по сравнению с ПММА-0 указывает на более раннее возбуждение колебаний благодаря понижению θ -температур. Согласно теории [8, 9], значения C_v линейных полимеров аддитивно складываются из вкладов низкочастотных (акустических) колебаний скелета и высокочастотных (оптических) колебаний, связанных с подвижностью отдельных групп повторяющегося звена цепи. Принимая во внимание достаточно слабую зависимость от содержания наполнителя значений T_c для обоих полимеров (таблица), которая является характеристикой крупномасштабной подвижности полимерной цепочки, можно предположить, что наблюдаемое экспериментально изменение C_v высоконаполненных образцов обоих полимеров по сравнению с C_v ненаполненных образцов связано с изменением вклада скорее оптической ветви колебательного спектра повторяющегося звена макромолекулы, чем акустической. В пользу этого предположения свидетельствует также то обстоятельство, что вклад оптических колебаний в C_v полимера при достаточно высоких температурах достигает 60–70% [8]. Мы не располагаем данными относительно того, какие из 41 (для ПС) или 38 (для ПММА) оптических мод колебаний повторяющихся звеньев макромолекул изменяются при введении наполнителя, однако проведенные нами расчеты показали *, что можно достичь

* Вклад отдельных колебательных мод рассчитывали по формуле [8] $C_v = 3NkE(\theta/T)$ (где N – число структурных элементов решетки), используя табулированные [16] значения функции Эйнштейна $E(\theta/T)$.

количественного совпадения между значениями C , высоконаполненных образцов и ненаполненных полимеров, если принять, что θ -температура семнадцати N -колебаний повторяющегося звена ПС смещается от 1600 до 2150°К, а θ -температура десяти оптических мод с широким спектральным распределением для повторяющегося звена ПММА понижается до 1220°К. Разумеется, проведенные расчеты носят чисто иллюстративный характер.

На первый взгляд, вывод о различном характере изменения колебательной подвижности повторяющихся звеньев макромолекул ПС и ПММА при введении больших количеств наполнителя не согласуется с наблюдаемым в эксперименте единообразным возрастанием коэффициента сжимаемости (т. е. разрыхлением молекулярной упаковки) для обоих полимеров (рис. 1), однако это кажущееся противоречие может быть устранено, если учесть различие в структуре (и соответственно в природе колебательной подвижности) повторяющихся элементов макромолекулярных цепочек. Действительно, понижение плотности упаковки в наполненном полимере в результате изменения конформации макромолекул благоприятствует проявлению подвижности небольших по размеру фрагментов боковых групп (например, метильных в случае ПММА), что приводит к повышению соответствующих θ -температур. В результате теплоемкость будет возрастать ускоренно при низких температурах и более медленно — при повышенных, оставаясь, однако, большей по сравнению с системой, обладающей более высоким значением характеристической температуры. Этот случай соответствует нашим экспериментальным данным для ПММА. С другой стороны, изменение конформации макромолекул в приграничном слое может ухудшить условия упаковки громоздких боковых групп, несмотря на общее возрастание рыхлости упаковки, вследствие чего возбуждение колебательных степеней свободы таких групп будет наступать при более высоких температурах, как это, по-видимому, имеет место для высоконаполненного ПС.

Таким образом, на основании экспериментальных исследований теплоемкости в расплаве образцов ПС и ПММА, наполненных стеклянным порошком, можно сделать общий вывод о том, что наличие больших количеств твердой фазы мало сказывается на крупномасштабной подвижности макромолекул, однако сильно влияет на условия упаковки и подвижность боковых групп, благоприятствуя проявлению подвижности небольших фрагментов боковых групп и затрудняя подвижность последних как целого.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18 I 1978

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, Ю. Д. Бесклубенко, С. С. Демченко, Высокомолек. соед., A19, 1756, 1977.
3. Ю. Д. Бесклубенко, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A20, 1309, 1978.
4. N. Hirai, H. Eyring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
5. R. P. Smith, J. Polymer Sci., A2, 1337, 1970.
6. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
7. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1977.
8. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.
9. V. Bares, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1301, 1973.
10. J. G. Curro, J. Macromolec. Sci., C11, 1321, 1974.
11. G. Kanig, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 233, 54, 1969.
12. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A14, 1643, 1972.
13. G. Gee, Polymer, 7, 177, 1966.
14. A. Weitz, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2473, 1974.

15. Р. Бойер, В кн. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 305.
 16. Д. Сталь, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», 1971.
-

HEAT CAPACITY OF FILLED AMORPHOUS POLYMERS

Privalko V. P., Titov G. V.

Summary

Heat capacity of polystyrene and polymethyl methacrylate containing 0.5, 20 and 50 weight parts of glass powder has been measured in the temperature range of 300–490° K. According to the experimental data obtained, the values of the contribution of macromolecule chain oscillations C_v are calculated, which in highly filled specimens either decreases (for polystyrene) or increases (for polymethyl methacrylate) as compared to C_v of the unfilled specimen. A conclusion is made that the presence of large amounts of solid phase hardly affects the large scale mobility of macromolecules, but greatly influences the conditions of packing and the mobility of side groups complicating their mobility as a whole and promoting the appearance of the mobility of small fragments involving into their composition.
