

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1981

УДК 541.64:539.893

## СТЕКЛОВАНИЕ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Демченко С. С.,  
Титов Г. В.

Исследовали теплоемкость в интервале стеклования при нормальном давлении, а также удельный объем  $v$  образцов атактического полистирола, содержащих до 50 вес. ч. стеклянного порошка, в зависимости от температуры  $T$  и давления  $p$ . Значения температуры стеклования  $T_c$  определяли в режиме изохорного охлаждения расплава (режим I) в диапазоне  $p=0,1-200 \text{ MPa}$  и  $T=353-473 \text{ K}$  или в режиме изобарного нагревания (режим II) в диапазоне  $p=16-59 \text{ MPa}$  и  $T=323-433 \text{ K}$ . Из приведенных данных видно, что наблюдаемое экспериментально закономерное возрастание  $dT_c/dp$  при увеличении содержания наполнителя находится в лучшем согласии с первым соотношением Эренфеста  $dT_c/dp=\Delta\beta/\Delta\alpha$ , чем со вторым  $dT_c/dp=T_c\Delta\alpha/\Delta C_p$ . Это означает, что стеклянный порошок оказывает большее влияние на характер упаковки макромолекул полистирола, чем на их тепловую подвижность.

Исследования последних лет позволили сформулировать основные качественные закономерности, связывающие температуру стеклования  $T_c$  наполненного полимера с его молекулярными характеристиками и поверхностными свойствами твердой фазы [1]. В то же время значительно менее изученным остается вопрос о зависимости  $T_c$  наполненного образца от его термической и механической предыстории. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию некоторых аспектов данного вопроса.

Исследовали образцы высокомолекулярного атактического ПС отечественного производства, содержащие до 50 вес. ч. стеклянного порошка со средним размером частиц  $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ . Методика приготовления наполненных образцов описана в предыдущей работе [2]. Исследовали температурную зависимость удельной теплоемкости  $C_p$  при нормальном давлении, а также удельный объем  $v$  в зависимости от температуры  $T$  и давления  $p$  с помощью экспериментальных методик, описанных ранее [2-4]. Погрешности измерения  $C_p$  и  $v$  оцениваются соответственно в  $15 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/кг}\cdot\text{град}$  и  $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Значения  $T_c$  в режиме изохорного охлаждения расплава (режим I) в диапазоне  $p=0,1-200 \text{ MPa}$  и  $T=353-473 \text{ K}$  определяли по точкам излома на кривых  $p(T)$  при  $v=\text{const}$  или в режиме изобарного нагревания (режим II) в диапазоне  $p=16-59 \text{ MPa}$  и  $T=323-433 \text{ K}$  по точкам излома на кривых  $v(T)$  при  $p=\text{const}$  [2, 5]. Погрешность определения  $T_c \sim 2 \text{ K}$ .

На рис. 1 показаны графики зависимости теплоемкости исследованных образцов при 323 и 373 К от весового содержания наполнителя. Для образцов, предварительно прогретых до 500 К и затем медленно охлажденных до 300 К, эти зависимости являются линейными как для стеклообразного (323 К), так и для высокоэластического (373 К) состояния полимера. В то же время теплоемкость исходных образцов, полученных охлаждением от  $T=453-473 \text{ K}$  при  $p=50-100 \text{ MPa}$ , заметно выше, чем у образцов, охлажденных при нормальном давлении. По нашему мнению, это связано с увеличением энталпии полимера при повышении давления в расплаве и с «замораживанием» высокоэнергетических поворотных изомеров макромолекулярной цепи при  $T_c$ . Отсутствие четкой зависимости  $C_p$  ис-

Рис. 1. Зависимость теплоемкости при 323 (1, 1') и 373 К (2, 2') от содержания наполнителя  $Q$  для исходных (1, 2) и охлажденных при нормальном давлении (1', 2') образцов

Рис. 2. Изобары нагревания при  $p=16$  (1), 30 (2), 44 (3) и 59 (4) МПа образцов ПС, содержащих 0 (а) и 50 (б) вес. ч. наполнителя

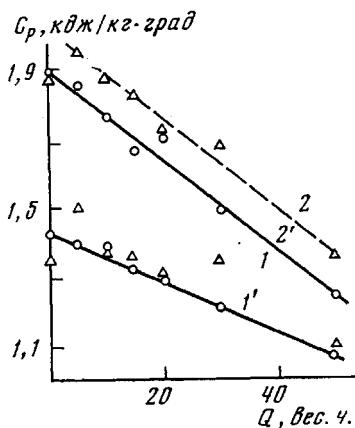


Рис. 1

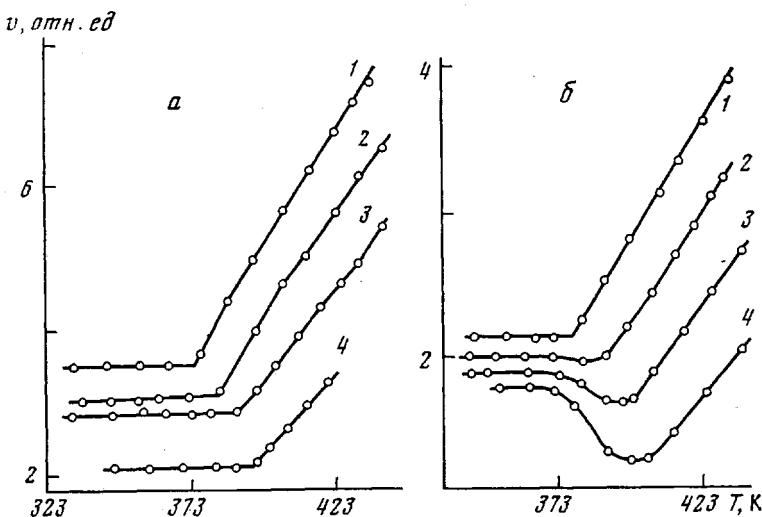


Рис. 2

ходных образцов при 323К от состава, очевидно, является следствием различий в величине давления при охлаждении, которые привели к замораживанию различного количества высокозергетических изомеров. Примечательно, что теплоемкость исходных образцов выше, чем у охлажденных при  $p=0,1$  МПа даже в высокоэластическом состоянии. Это свидетельствует о некотором замедлении релаксационных процессов в полимере в присутствии наполнителя [1].

Аналогичный вывод может быть сделан также на основании анализа кривых зависимости  $v(T)$  в режиме II. Как видно из рис. 2, на котором приведены такие зависимости для образцов, содержащих 0 и 50 вес.ч. наполнителя, для ненаполненного полимера изобары нагревания в области  $T > T_c$  состоят из начального участка быстрого возрастания  $v$  и следующего за ним участка более медленного роста  $v$ , тогда как аналогичные зависимости для наполненного образца, в особенности при повышенных давлениях, вначале проходят через минимум в области  $T_c$  и лишь затем объем начинает возрастать.

Как известно [6], описанный характер изобар в первом случае соответствует нагреванию со скоростью, превышающей скорость предварительного охлаждения, тогда как во втором случае реализуется противопо-

ложная ситуация. Принимая во внимание, что скорость охлаждения и нагревания была одинаковой в обоих случаях, следует заключить, что в ходе охлаждения расплав полимера в присутствии наполнителя переходит в стеклообразное состояние раньше (т. е. при большем значении  $v$ ), чем это имеет место в ненаполненном образце. Возникшая в результате этого рыхлая структура при нагревании до  $T_c$  вначале уплотняется до некоторого минимального значения  $v$ , и при переходе в высокоэластическое состояние вновь наблюдается линейное повышение равновесных значений  $v$  с  $T$ .

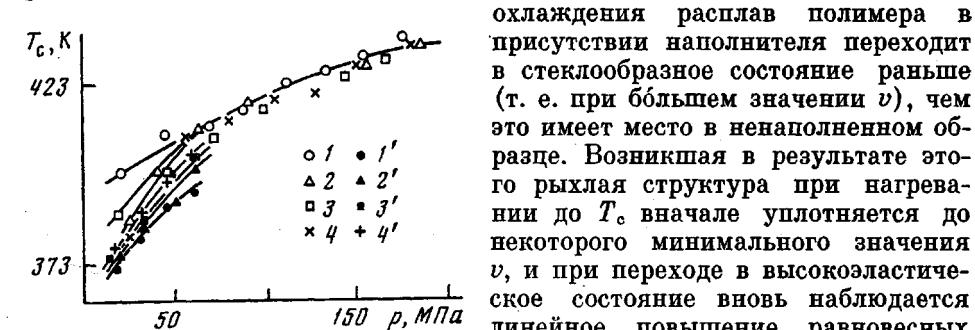


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  от  $p$  в режимах I (1-4), II (1'-4') для образцов, содержащих 0 (1, 1'), 5 (2, 2'), 20 (3, 3') и 50 (4, 4') вес. ч. наполнителя

$T_c(p)$  в режиме I для всех образцов описывается приблизительно одной общей кривой, в то время как в области  $p < 50 \text{ МПа}$  эта кривая расщепляется на отдельные ветви, наклон которых проявляет тенденцию к возрастанию при увеличении содержания наполнителя. Аналогичная тенденция наблюдается и для данных, полученных в режиме II, однако в этом случае расщепление кривых имеет место в точке с координатами  $T_c=365\text{K}$  и  $p=0,1 \text{ МПа}$ , соответствующей  $T_c$  образцов при нормальном давлении. Анализ показал,

#### Термодинамические параметры стеклования исследованных образцов

Параметр	Содержание наполнителя, вес. ч.			
	0	5	20	50
$T_c(\infty), \text{К}$	521*/523	469/498	490/490	470/470
$p', \text{МПа}$	350/300	100/180	200/140	100/100
$K \cdot 10^{-4}, \text{град} \cdot \text{МПа}$	4,52/4,68	0,97/2,39	2,24/1,75	0,93/1,05
$v_c \cdot 10^6, \text{м}^3/\text{кг}$	972	985	1042	1094
$\Delta\alpha \cdot 10^4, \text{град}^{-1}$	$3,17 \pm 0,05$	$2,50 \pm 0,05$	$4,18 \pm 0,05$	$4,14 \pm 0,05$
$\Delta\beta \cdot 10^4, \text{МПа}^{-1}$	$1,51 \pm 0,15$	$2,02 \pm 0,15$	$3,15 \pm 0,15$	$4,00 \pm 0,25$
$\Delta C_p, \text{кДж}/\text{кг} \cdot \text{град}$	$0,29 \pm 0,03$	$0,27 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,04$
$C_h, \text{кДж}/\text{кг} \cdot \text{град}$	0,24	0,16	0,23	0,20
$10^2 \cdot dT_c/dp, \text{град}/\text{МПа}$	$(37 \pm 4)/(52 \pm 6)$	$(97 \pm 9)/74 \pm 8$	$(56 \pm 6)/(89 \pm 9)$	$(98 \pm 12)/(98 \pm 10)$
$10^2 \cdot \Delta\beta/\Delta\alpha, \text{град}/\text{МПа}$	$47 \pm 4$	$81 \pm 8$	$76 \pm 5$	$97 \pm 8$
$10^2 \cdot (T_c v_c \Delta\alpha / \Delta C_p), \text{град}/\text{МПа}$	39±6	33±5	49±8	66±10

\* Данные, приведенные в числителе, относятся к режиму I, в знаменателе — к режиму II.

что зависимости  $T_c(p)$  исследованных образцов для обоих режимов удовлетворительно описываются эмпирическим уравнением [5]

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

в котором  $T_c(\infty)$  — значение  $T_c$  полимера при  $p \rightarrow \infty$ ,  $K$  и  $p'$  — константы материала. Представление о существовании конечного значения  $T_c(\infty)$  согласуется с результатами расчетов для решеточной модели [7].

В таблице приведены численные значения параметров уравнения (1), а также термодинамических характеристик  $v_c$ ,  $\Delta C_p$ ,  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$  (соответственно удельный объем при  $T_c$  и разности коэффициентов удельной теплоемкости, объемного термического расширения и изотермической сжимаемости полимера выше и ниже  $T_c$ ) и производной  $dT_c/dp$  при  $p=0,1 \text{ МПа}$ .

Данные, представленные в таблице, позволяют сделать следующие выводы. Несовпадение численных значений параметров уравнения (1) для режимов I и II свидетельствует о высокой чувствительности структуры стеклообразного состояния ненаполненного и наполненных образцов полимера к механической предыстории их получения, что согласуется с результатами других работ [5, 6, 8]. В то же время можно заметить, что различие между свойствами образцов, полученных в режимах I и II, проявляет тенденцию к уменьшению по мере увеличения содержания наполнителя. Этот результат подтверждает представление о заторможенности релаксационных процессов в высоконаполненных полимерах по сравнению с ненаполненными.

Как и следовало ожидать (рис. 1), значения  $\Delta C_p$  для образцов, охлажденных при нормальном давлении, в пределах погрешности измерений являются приблизительно одинаковыми во всем диапазоне содержания наполнителя. Возможно, расхождение между результатами наших измерений и данными работы [9], в которой было обнаружено закономерное понижение  $\Delta C_p$  полистирола при увеличении содержания аэросила, объясняется тем, что удельная поверхность использованного нами в качестве наполнителя стеклянного порошка ( $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) почти на два порядка ниже, чем у аэросила. Нами были также рассчитаны теоретические значения «дырочного» вклада  $C_h$  в общую величину  $\Delta C_p$  по формуле  $C_h = -dH_h/dT$ , в которую подставляли выражение [2]

$$H_h = (v_0 k T / v_h \sigma) X \exp(-X), \quad (2)$$

где  $X = (\epsilon_h + p v_h) / k T$ ,  $\epsilon_h$  и  $v_h$  — дырочная энергия и объем,  $k$  — константа Больцмана,  $v_0$  и  $\sigma$  — параметры дырочной модели. Численные значения параметров уравнения (2) для исследованных образцов были заимствованы из предыдущей работы [2].

Как видно из таблицы, значения  $C_h$  для всех систем, за исключением образца, содержащего 5 вес.ч. наполнителя, также имеют близкие значения, однако всегда остаются меньшими, чем  $\Delta C_p$ . Отсюда следует, что наличие скачка теплоемкости при  $T_c$  объясняется не только возникновением избыточного свободного объема (дырок) в системе, но и возбуждением дополнительных колебательных степеней свободы сегментов макромолекул при переходе полимера в высокозластическое состояние. Сходное заключение было сделано в работах [8, 10]. Некоторое возрастание вклада дополнительных колебательных мод в  $\Delta C_p$  при переходе от ненаполненного к наполненным образцам можно объяснить ухудшением упаковки макромолекул, благоприятствующим усилию колебательной подвижности небольших структурных элементов цепи.

В заключение обсудим зависимость величины производной  $dT_c/dp$  от содержания наполнителя. Из таблицы видно, что значения этой производной для обоих режимов закономерно возрастают с увеличением содержания твердой фазы. Согласно существующим представлениям [6–8], величина  $dT_c/dp$  определяется либо первым

$$dT_c/dp = \Delta\beta/\Delta\alpha, \quad (3)$$

либо вторым соотношением Эренфеста

$$dT_c/dp = T_c v_c \Delta\alpha / \Delta C_p, \quad (4)$$

Подставляя в приведенные соотношения численные значения термодинамических параметров из таблицы, можно показать, что уравнение (3) позволяет количественно описать полученные нами экспериментальные данные для всех образцов, тогда как для уравнения (4) наблюдается лишь качественное согласие. Этот результат, очевидно, объясняется тем, что параметр  $\Delta\beta$  возрастает с увеличением содержания наполнителя быстрее, чем параметры  $\Delta\alpha$ ,  $v_c$  или  $\Delta C_p$ . Принимая во внимание, что величина  $\Delta\beta$

определяется главным образом плотностью молекулярной упаковки, в то время как  $\Delta\alpha$  и  $\Delta C_p$  — интенсивностью тепловых колебаний, можно сделать общий вывод о том, что введение стеклянного порошка в ПС приводит к замедлению релаксационных процессов в высокоэластическом состоянии [4] и поэтому охлаждение до  $T_g$  оказывает большее влияние на характер упаковки макромолекул полимера, чем на их крупномасштабную тепловую подвижность. В рамках модели свободного объема [6] наблюдаемая при этом неизменность  $T_g$  для всех образцов, по нашему мнению, свидетельствует о том, что скорость структурных перестроек (и соответственно численные значения  $T_g$ ) определяется не «геометрическим» свободным объемом, зависящим непосредственно от макроскопического значения плотности упаковки, а «кинетическим» свободным объемом по Вильямсу — Ленделу — Ферри. Результаты исследования температурной зависимости времени объемной релаксации [4] дают основание предположить, что величина доли «кинетического» свободного объема в наполненных образцах ниже, чем в исходном ПС, в области  $T > T_g$ , однако различие уменьшается при приближении к  $T_g$ . Эти представления полностью согласуются с полученными в данной работе экспериментальными данными, а также с результатами других работ [2, 4, 5].

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29 X 1979

#### Литература

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 109.
2. В. П. Привалко, Ю. Д. Бесклубенко, Ю. С. Липатов, С. С. Демченко, Г. И. Хмельенко, Высокомолек. соед., A19, 1744, 1977.
3. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976, гл. 1.
4. В. П. Привалко, С. С. Демченко, Ю. Д. Бесклубенко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A19, 1763, 1977.
5. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Ю. Д. Бесклубенко, С. С. Демченко, Высокомолек. соед., A19, 1756, 1977.
6. A. J. Kovacs, Fortsch. Hochpol. Forsch., 1963, 3, 394.
7. E. A. Dimarzio, J. H. Gibbs, P. D. Fleming, III, I. C. Sanchez, Macromolecules, 9, 763, 1976.
8. J. E. McInney, R. Simha, Macromolecules, 9, 430, 1976.
9. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A14, 1643, 1972.
10. M. Goldstein, J. Chem. Phys., 64, 4767, 1976.

---

#### GLASS TRANSITION IN FILLED POLYSTYRENE AT ELEVATED PRESSURES

*Privalko V. P., Besklubenko Yu. D., Demchenko S. S., Titov G. V.*

#### Summary

Within the range of glass transition temperatures at normal pressures the dependences of heat capacity and specific volume  $v$  on temperature  $T$  and pressure  $p$ , have been studied for the atactic polystyrene samples. The values of glass transition temperature  $T_g$  were determined for the regime of isochoric melt cooling (regime I) within the range  $p=0.1-200$  MPa and  $T=353-473$  K or for the regime of isobaric heating (regime II) within the range  $p=16-59$  MPa and  $T=323-433$  K. The adduced data showed that according to experimental observations the monotonic growth of  $dT_g/dp$  with the increase of a filler content is in the better agreement with the first Erenfest's relationship  $dT_g/dp=\Delta\beta/\Delta\alpha$  than with the second one  $dT_g/dp=T_g v_g \Delta\alpha/\Delta C_p$ . This fact means that the glass powder affects more on the packing character of polystyrene macromolecules than on their mobility.