

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛОВОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

*Колупаев Б.С., Муха Б.И.*

Модификация полимеров введением малых добавок высокомолекулярных ингредиентов представляет известный теоретический и прикладной интерес [1]. При этом практически открытым является вопрос исследования влияния давления в режиме  $T-p$  [2] на свойства наполненных полимеров.

Исследовали композиции на основе поливинилбутираля (ПВБ) марки ПШ (ГОСТ 9439-73). В качестве модификатора ПВБ использовали фенолформальдегидную смолу БЖ-1-4559-71. Для приготовления композиции в смолу предварительно добавляли 10% бидистиллированной воды. После перемешивания однородную по цвету массу помещали в вакуумный термостат и нагревали со скоростью 0,007 град/с до 368К. Полученную отверженную систему перетирали в высокодисперсный порошок, который использовали для приготовления образцов. Образцы в режиме  $T-p$  готовили по методике работы [3] при 403К и давлении прессования 10, 60, 120, 200, 300 МПа. Переводом ПВБ в состояние текучести ( $T_t \approx 383$ К) с учетом термических свойств фенолформальдегидной смолы определяли дисперсность «частиц» резольной смолы, выступающей в качестве наполнителя. Охлаждение в процессе формирования композиций проводили под давлением до  $T < T_c$  ПВБ. Преимущественный размер частиц наполнителя, найденный с помощью микрофотографии композиций, составлял порядка 40 мкм.

Температурную зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$ , удельной теплоемкости  $C_p$  определяли по методике работы [4].

**Доля макромолекул ПВБ, перешедших в межфазный слой**

Композиция	Доля макромолекул ПВБ при давлении, МПа				
	10	60	120	200	300
ПВБ + 4,8 об. % смолы	0,23	0,52	0,60	0,38	0,63
ПВБ + 9,6 об. % смолы	0,37	0,86	0,80	0,69	0,89
ПВБ + 29 об. % смолы	0,66	0,83	0,91	0,81	0,90
ПВБ + 49 об. % смолы	0,91	0,94	0,93	0,87	0,94

Согласно расчетам [5], результаты которых представлены в таблице, определена доля макромолекул ПВБ, находящихся в межфазном слое

$$v = 1 - \Delta C_{p_1} / \Delta C_{p_2},$$

где  $\Delta C_{p_1}$  и  $\Delta C_{p_2}$  – значения инкремента теплоемкости при стекловании для композиции ПВБ+смола и ПВБ соответственно.

Полученные результаты показывают, что с повышением концентрации смолы увеличивается доля макромолекул ПВБ, перешедших в граничные слои. При этом уменьшается подвижность макромолекул, находящихся в граничных слоях, поскольку они исключаются из участия в процессе стеклования.

С помощью соотношения [5]

$$\Delta l = r \left( \sqrt{1 + \frac{v\Phi}{1-\Phi}} - 1 \right),$$

где  $\Phi$  – объемное содержание полимера в наполненной системе,  $\Delta l/2$  – толщина межфазного слоя,  $r$  – диаметр частицы наполнителя, определяли эффективную толщину межфазного слоя. На рис. 1 представлена зависимость толщины межфазного слоя от концентрации наполнителя и давления прессования в режиме  $T-p$ . С ростом концентрации наполнителя

значение  $\Delta l$  уменьшается, что связано с распределением макромолекул матрицы на большее число частиц наполнителя. При этом для зависимости  $\Delta l=f(p)$  наблюдается рост значений  $\Delta l$  с последующим спадом и минимумом при  $p \approx 200$  МПа. Дальнейшее увеличение  $p$  вызывает рост величины  $\Delta l$ . Это, по-видимому, обусловлено объемным сжатием структурных образований полимерной матрицы вне двойного слоя с последующим сближением менее подвижных структурных единиц, находящихся в гравийных слоях. Дальнейший рост давления вызывает «деформацию» во всем объеме системы, но уже при пониженной степени высокоэластичности [2, 6]. С увеличением концентрации наполнителя, т. е. с ограничением

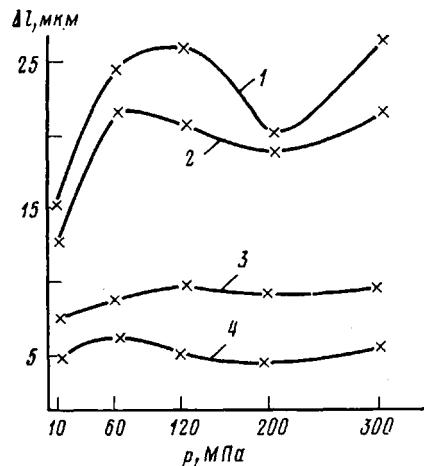


Рис. 1

Рис. 1. Изменение эффективной толщины межфазного слоя с ростом давления для ПВБ, содержащего 4,8 (1); 9,6 (2); 29 (3) и 49 об.% смолы (4)

Рис. 2. Изменение теплопроводности с ростом эффективной толщины межфазного слоя при 303 К и давлениях прессования 10 (1), 60 (2), 120 (3), 200 (4) и 300 МПА (5)

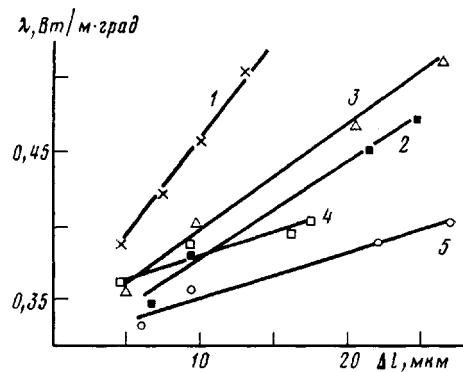


Рис. 2

подвижности макромолекул полимерной матрицы, скорость изменения  $\frac{\partial(\Delta l)}{\partial p}$  уменьшается до минимума (рис. 1).

Рассчитанная эффективная толщина межфазного слоя при критическом содержании смолы в ПВБ ( $\Delta l_{kp}$ ) когда весь полимер перешел в состояние межфазного слоя) [7] в исследованном диапазоне давлений принимает значения 4,2; 5,1; 4,8; 4,4 и 4,9 мкм. Величину  $\Delta l_{kp}$  определяли путем первоначальной экстраполяции функции  $v=f(\varphi)_p$  при  $v=1$  и последующей экстраполяции  $\Delta l=f(\varphi)_p$  до  $\varphi_{kp}$ . Это соответствует критическому содержанию наполнителя 63,3; 67,2; 71,6; 66,0 и 73,1 об.% для давлений 10, 60, 120, 200, 300 МПа соответственно.

На рис. 2 показана зависимость коэффициента теплопроводности от толщины межфазного слоя  $\Delta l$  при  $p=\text{const}$ , которая носит характер, близкий к линейному. С повышением концентрации наполнителя, т. е. с уменьшением  $\Delta l$  значение  $\lambda$  падает. Это указывает на возрастание роли вклада теплопроводности смолы в общую теплопроводность системы, так как теплопроводность исходных ПВБ равна 0,230 Вт/м·град, а смолы — 0,147 Вт/м·град.

Скорость изменения градиента  $\Delta\lambda/\Delta(\Delta l)$  в зависимости от давления уменьшается и удовлетворительно описывается соотношением вида

$$\Delta\lambda/\Delta(\Delta l) = (0,00833p + 0,75)^{-1}$$

Из рис. 1 и 2 также следует зависимость  $\lambda=f(p)_t$ . Между функциями

$\lambda = f(p)_T$ , и  $\Delta l = f(p)_T$ , при  $T_1 \approx T_2$  наблюдается корреляционная взаимосвязь вида  $\lambda = A + B\Delta l$ , где коэффициенты  $A$  и  $B$  изменяются при изменении давления. Так, например, для  $p=10$  МПа коэффициенты  $A$  и  $B$  равны 0,33125 и 0,01250 соответственно, а для  $p=120$  МПа значение  $A=-0,32571$  Вт/м·град, а значение  $B=0,00704$  Вт/м·град. Такой характер взаимосвязи между  $\lambda=f(p)_T$  и  $\Delta l=f(p)_T$  указывает на то, что изменения в пространственных коагуляционных структурах под действием силового поля, оказывают существенное влияние на теплоперенос в композиции. Исходя из теории Дебая [8], спад  $\lambda=f(p)_T$  в области давлений 120–200 МПа и уменьшение  $\lambda=f(\Delta l)_T$  с ростом давления обусловлены изменениями в расстоянии между изотермическими поверхностями, увеличением рассеяния теплового потока.

Таким образом, сделана попытка исследования влияния силового поля, в режиме  $T-p$ , на свойства гетерогенных полимерных систем ПВБ с фенолформальдегидной смолой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Смеси и сплавы полимеров / Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наукова думка, 1978, с. 38.
- Айбиндер С. Б., Алксне К. И., Тюнина Э. П., Лака М. Г. Свойства полимеров при высоких давлениях. М.: Химия, 1973, с. 190.
- Колупаев Б. С., Демьянюк Б. П., Муха Б. И. Пласт. массы, 1977, № 5, с. 36.
- Колупаев Б. С. Физикохимия полимеров / Под ред. и с доп. Френкеля С. Я. Львов: Вища школа, 1978, 196 с.
- Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Мозжухина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 103.
- Колупаев Б. С., Муха Б. И., Демьянюк Б. П., Кит В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 85.
- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304 с.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1975, 414 с.

Ровенский государственный педагогический институт им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию  
18.IX.1980

УДК 534.6:541.64

#### АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В $\alpha$ -КЕРАТИНЕ

*Лукашов А. В., Перепечко Н. И.*

Многие свойства биополимеров определяются их молекулярной подвижностью, а также характером и интенсивностью релаксационных процессов, обусловленных этой подвижностью. В связи с этим нами были изучены вязкоупругие свойства фибрillярных белков типа  $\alpha$ -кератина в интервале температур 95–490 К ультразвуковым импульсным методом. Целью работы явилось также изучение влияния влаги на вязкоупругое поведение  $\alpha$ -кератина.

Измеряли динамический модуль упругости  $E'$  и скорость ультразвука  $C$  на автоматическом спектрометре [1] при частоте звука 220 кГц. Точность измерения скорости звука 0,5 %. Температуру образца в термокриокамере изменяли автоматически с помощью программного регулятора по линейному закону со скоростью 2 град/мин. В качестве объекта изучения был выбран нормальный человеческий волос. Длина акустического пути в исследуемом образце составляла  $4,5 \cdot 10^{-2}$  м.

Наряду с исходными образцами были исследованы образцы человеческого волоса, набухавшие в воде при комнатной температуре в течение 1 сут.

О молекулярной подвижности мы судили по изменению температурного коэффициента скорости звука  $\Delta C/\Delta T$ . Скорость ультразвука в веществах, имеющих полимерную природу, как правило, линейно зависит от