

УДК 541.64:536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Липатов Ю. С., Колупаев Б. С., Демьянюк Б. П.,
Муха Б. И.

Обсуждены результаты исследования теплопроводности, теплоемкости и плотности ПВХ, модифицированного поливинилбутиラлем и фенолформальдегидной смолой. Показано, что в формировании теплофизических свойств композиций типа полимер – полимер участвует переходной слой.

Модификация свойств полимеров введением малых добавок других высокомолекулярных ингредиентов представляет известный теоретический и прикладной интерес [1]. При этом практически открытым является вопрос о роли переходного слоя компонентов в формировании теплофизических свойств систем полимер – полимер.

Исследовали композиции на основе ПВХ с константой Фикентчера 65, полученного сусpenзионной полимеризацией и очищенного переосаждением из раствора. ММ образца 1,4·10⁵. В качестве модификаторов ПВХ использовали поливинилбутираль (ПВБ) марки ПШ (ГОСТ 9439-73) и фенолформальдегидную смолу БЖ-1-4559-71. Образцы готовили по режиму $T - p$ [2]. Температурную зависимость плотности ρ , коэффициента теплопроводности λ , удельной теплоемкости C_p изученных систем определяли по методике [3].

Учитывая, что переходные слои компонентов системы неоднородны по составу и не имеют четких границ, при изучении их роли в формировании теплофизических свойств композиций определяли эффективные параметры слоев.

Сравнение аддитивных значений ρ смеси компонентов и их экспериментальных значений показывает (рис. 1), что вид кривых зависит от типа полимерной добавки и ее содержания φ в системе. Введение первых долей (<15 об.%) БЖ в ПВХ приводит к более эффективному уменьшению плотности по сравнению с системой, содержащей ПВБ. При содержании БЖ в системе >15 об.% различие между экспериментальными и рассчитанными по аддитивности значениями ρ композиции уменьшается. В случае систем ПВХ – ПВБ такой характер зависимости ρ наблюдается только при содержании ПВБ <30–35 об.%. Это свидетельствует о том, что под действием БЖ в диапазоне 15% < φ <35% происходит более интенсивное уплотнение системы по сравнению с композициями, содержащими ПВБ. Следовательно, реализуется не только различная степень сродства ПВХ к БЖ и ПВБ, но изменяется характер взаимодействия между компонентами в зависимости от их содержания в системе.

Для расчета свойств полимерных систем по их составу большинство исследователей применяют формулы аддитивности [4]. Это оправдывается тем, что свойства полимеров, как и любого вещества, должны слагаться из свойств первичных элементов их структуры [5]. Очень часто в качестве элементов структуры полимера выбирают атомы, группы атомов (групповой вклад), структурные звенья и другие. При этом важно знать относительный объем φ_i , занимаемый ими в полимере, и свойства a_i , которыми обладают элементы структуры в полимерной композиции. Тогда

$$a = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + \dots + a_n\varphi_n = \sum a_i\varphi_i \quad (1)$$

При исследовании теплофизических свойств композиций на основе ПВХ в качестве структурной характеристики выступает переходной слой с измененными свойствами [6].

Действующее объемное содержание компонентов в переходном слое можно определить на основании инкремента теплоемкости системы при стекловании [7]. В связи с этим измеряли C_p систем ПВХ, результаты которых представлены на рис. 2. С увеличением содержания ПВБ или БЖ в системе уменьшается скачок теплоемкости ПВХ при стекловании композиции. При этом также проявляется наличие инкремента теплоемкости ПВБ при стекловании композиции, содержащей >6 об.% ПВБ.

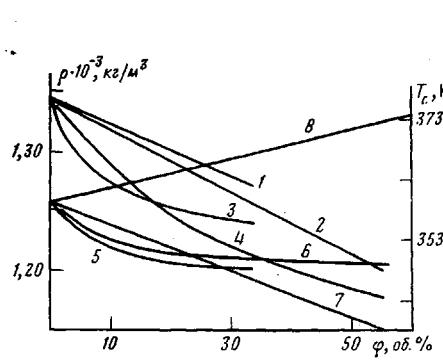


Рис. 1

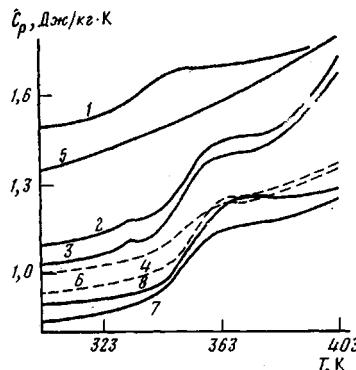


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости ρ (1-4) и T_c систем ПВХ (5-8) от содержания φ БЖ (1, 3, 5, 8) или ПВБ (2, 4, 6, 7), 1, 2, 7, 8 - построены по аддитивной схеме, 3-6 - получены экспериментально

Рис. 2. Температурная зависимость C_p для систем ПВХ - ПВБ (1-4), ПВХ - БЖ (5-7); 8 - чистый ПВХ. [ПВБ] = 100 (1), 50 (2), 30 (3) и 5% (4), [БЖ] = 100 (5), 30 (6) и 5% (7)

По работе [7] были определены доли макромолекул N ПВХ и ПВБ, находящихся в переходном слое. В результате расчета получены следующие значения N :

φ , об. % ПВБ	6	12	16	23	32
N , об. % ПВХ/ПВБ	20/6	27/9	35/10	52/12	68/18

Для БЖ расчет доли N молекул ПВХ, перешедших в переходный слой, дал следующие результаты:

φ , об. % БЖ	6	12	16	23	32
N , об. % ПВХ	14	23	27	35	37

Полученные данные показывают, что с повышением концентрации ПВБ или БЖ увеличивается доля макромолекул ПВХ, перешедших в переходной слой. При этом возрастает также доля макромолекул ПВБ, которые (по мере увеличения его содержания в системе) переходят в переходный слой. Характерно, что в системе ПВХ - ПВБ критическое содержание ПВБ составляет ~6 об.%, в то время как критическая концентрация ПВХ равна 68 об.% при 32 об.% ПВБ.

Используя соотношение (1), а также приведенные выше результаты расчетов N , определим эффективную плотность ПВХ и ПВБ, находящихся в переходном слое системы ПВХ - ПВБ.

Оказалось, что ПВХ и ПВБ, находясь в переходном слое, несколько разрыхлены по сравнению с исходными полимерами. Так, при 6, 12, 23, 36 об.% ПВБ в системе плотность ПВБ в переходном слое составляет 1,05; 1,10; 1,12; 1,13, а ПВХ 1,34; 1,32; 1,27; 1,25 г/см³ при плотности исходного ПВБ 1,10 г/см³ и ПВХ 1,34 г/см³. Таким образом, по мере удаления от критического содержания полимерного ингредиента в композиции эффект разрыхления его упаковки в переходном слое уменьшается вследствие возрастания подвижности структурных элементов. При этом для систем, содержащих >23 об.% ПВБ, в отличие от ПВХ наблюдается уплотнение ПВБ в переходном слое по сравнению с исходным полиме-

ром. Поскольку источником изменения плотности системы является переходной слой, с помощью сорбционных весов Мак-Бена — Бакра определяли относительную пористость композиций. На основании результатов изотерм сорбции исходного ПВХ ($W=0,0221$), ПВБ ($W=0,0373$) и их композиции ПВХ — 32 об.% ПВБ ($W=0,0463$) при относительной влажности паров воды, равной 30%, оказалось, что относительная пористость системы ПВХ — 32% ПВБ по сравнению с ПВХ составляет 2,8%. Следовательно, суммарный переходной слой системы разрыхлен по сравнению с исходными компонентами.

Изменение плотности упаковки структур ПВХ и ПВБ в граничном слое проявляется в изменении температуры стеклования T_c систем ПВХ. Во всем диапазоне содержания линейного (ПВБ) или сетчатого (БЖ)

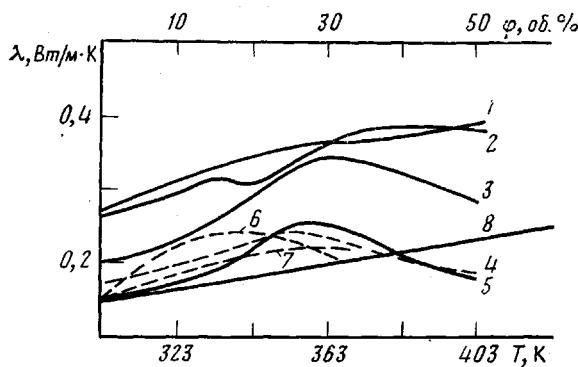


Рис. 3. Зависимости λ от температуры (1—5) и концентрации при 413 К (6—8) для систем ПВХ: 1 — БЖ; 2 — ПВБ; 3 — ПВХ+10% БЖ; 4 — ПВХ+5% ПВБ; 5 — ПВХ; 6 — ПВХ+БЖ; 7 — ПВХ+ПВБ; 8 — зависимость построена по аддитивной схеме для систем ПВХ+БЖ и ПВХ+ПВБ

полимера в композиции ПВХ наблюдается изменение T_c , которое наиболее интенсивно при их содержании в системе <4 об.%. Поскольку положение T_c на температурной шкале связано с возникновением подвижности структурных элементов ПВХ, БЖ, ПВБ, полученные данные указывают на различный характер взаимодействия компонентов и конформационных изменений в переходном слое.

Изменение плотности и подвижности структур в переходном слое, видимо, должно найти свое отражение и в изменении теплопроводности композиций ПВХ.

На рис. 3 показана температурная и концентрационная зависимость λ систем с ПВБ и БЖ. Температурная зависимость λ этих композиций ПВХ довольно единообразна и характерна для аморфных полимеров [8]. С повышением концентрации ПВБ или БЖ в ПВХ значение λ возрастает наиболее интенсивно в области содержания ПВБ <25—27 об.%, а БЖ — <12—15 об.%. При дальнейшем увеличении содержания ПВБ в системе значения λ композиции ПВХ имеют тенденцию к насыщению, а в случае БЖ даже к интенсивному уменьшению. Во всем исследованном диапазоне содержания ПВБ и БЖ в системе λ ПВХ-композиции остается больше аддитивного его значения. Поскольку величины λ ПВБ и БЖ близки между собой и составляют 0,27 и 0,28 Вт/м·К, характер концентрационной зависимости λ композиций ПВХ зависит не только от соотношения теплопроводности компонент, но и от типа полимерной добавки в ПВХ. При этом отклонение λ исследованных систем от закона аддитивности свойств двойных систем полимер — полимер (рис. 3) свидетельствует о том, что теплопроводность исходных компонент (или их доли) изменяется при смешении. Действительно, как следует из расчетов, представленных в таблице и выполненных по правилу Курнакова [9], которое аддитивно связывает свойства смеси со свойствами компо-

мент через их весовые концентрации, n_i

$$\lambda = \lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2, \quad (2)$$

во всем рассмотренном диапазоне ПВБ и до 30 об.% БЖ наблюдается отклонение значений λ композиций от результатов эксперимента.

Формула Лихтенеккера типа

$$\lambda = \lambda_1^{\alpha} \cdot \lambda_2^{\alpha}, \quad (3)$$

также не дает удовлетворительного соответствия с экспериментом. Микроскопический анализ образцов показал, что системы ПВХ могут образовывать такие крайние типы структур, как структуры с замкнутыми включениями, взаимопроникающими решетками, а также их различные сочетания.

Экспериментальные и расчетные значения коэффициента теплопроводности систем ПВХ при 303 К

$\Phi, \%$	Экспериментальное значение λ	Расчетные значения λ , Вт/м·К по формулам						
		(6)	(2)	(7)	(4)	(5)	среднее (4) и (5)	(3)
ПВХ – ПВБ								
0	0,150	—	—	—	—	—	—	—
6	0,180	0,156	0,16	0,218	0,155	0,157	0,156	0,155
12	0,190	0,162	0,164	0,214	0,160	0,163	0,162	0,162
23	0,210	0,173	0,180	0,207	0,171	0,175	0,173	0,172
32	0,220	0,183	0,188	0,216	0,181	0,184	0,183	0,181
ПВХ – БЖ								
6	0,190	0,156	0,158	0,220	0,155	0,157	0,156	0,155
12	0,210	0,162	0,164	0,210	0,160	0,163	0,162	0,162
23	0,220	0,173	0,180	0,207	0,171	0,175	0,173	0,172
32	0,170	0,182	0,190	0,209	0,181	0,184	0,183	0,181

Первоначально рассчитаем эффективную теплопроводность систем ПВХ как структуры с замкнутыми включениями [9]. Для линеаризации потока в элементарной ячейке осуществим дробление ее системой вспомогательных адиабатических и изотермических поверхностей.

Используя методы расчета, описанные в работе [9], находим, что в случае дробления ячейки адиабатическими плоскостями

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_1 \frac{k - (k-1)(1-\varphi^{\eta_2})\varphi^{\eta_2}}{k - \varphi^{\eta_2}(k-1)}, \quad (4)$$

а при изотермическом способе дробления

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_1 \frac{1 + (k-1)\varphi^{\eta_2}}{1 + (k-1)(1-\varphi^{\eta_2})\varphi^{\eta_2}}, \quad (5)$$

где λ_1 , λ_2 – соответственно коэффициент теплопроводности ПВХ, ПВБ (или БЖ); $k = \lambda_2/\lambda_1$. Расчеты, проведенные согласно формулам (4) и (5), а также их средние значения, результаты которых представлены в таблице, показывают, что удовлетворительного согласия расчетных значений $\lambda_{\text{эфф}}$ с экспериментальными данными для систем ПВХ не наблюдается.

Часто для практических расчетов $\lambda_{\text{эфф}}$ смесей рекомендуют формулу Оделевского [10]

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda_1 \left(1 - \frac{\varphi}{\frac{1}{1-k} - \frac{1-\varphi}{3}} \right) \quad (6)$$

Однако результаты расчетов $\lambda_{\text{эфф}}$ композиций ПВХ, выполненных по соотношению (6), также не согласуются с результатами эксперимента (таблица).

Исследуем возможный второй крайний тип структуры систем ПВХ — структуру со взаимопроникающими компонентами. Учитывая теплоперенос в элементарной ячейке такой структуры [9], получаем

$$\lambda_{\text{зф}} = \lambda_1 [c^2 + k(1-c)^2 + 2kc(1-c)(kc+1-c)^{-1}], \quad (7)$$

где параметр c находят из соотношения $\varphi = 2c^3 - 3c^2 + 1; 0 \leq c \leq 1$.

В таблице представлены расчеты $\lambda_{\text{зф}}$ для исследованных систем по формуле (7). Как видно, для композиции ПВХ с ПВБ при $\varphi \geq 23$ об.% ПВБ наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. В таблице приведены также результаты расчета эффективной теплопроводности по формуле (7) для систем ПВХ с БЖ. В области $12 \leq \varphi \leq 23$ (об.% БЖ) расчетные и опытные данные достаточно хорошо согласуются между собой.

Следовательно, сопоставление результатов расчета $\lambda_{\text{зф}}$ систем ПВХ с экспериментальными данными позволяет в первом приближении определить тип структуры полимерной композиции в определенном диапазоне содержания ингредиентов.

Учитывая, что структурным параметром системы полимер — полимер является переходной слой, с помощью соотношения (1) определили его роль в теплообмене. Оказалось, что для системы ПВХ — ПВБ коэффициент теплопроводности переходного слоя при содержании ПВБ в системе 6, 12, 23, 32 об.% для ПВХ составляет 0,25; 0,28; 0,18; 0,17, а для ПВБ соответственно 0,25; 0,25; 0,35; 0,37 Вт/м·К.

Анализируя полученные данные определения $\lambda_{\text{зф}}$ переходного слоя компонент ПВХ и ПВБ, а также соответствующие изменения значения их плотностей, видим, что разрыхление переходного слоя ПВХ по мере увеличения содержания ПВБ затрудняет теплообмен в системе. Наоборот, уплотнение переходного слоя ПВБ при повышении его содержания в композиции приводит к возрастанию величины коэффициента теплопроводности ПВБ, находящегося в переходном слое. Наличие таких конкурирующих эффектов, имеющих место в переходном слое, определяет эффективность участия компонента системы в теплопереносе. Проведенные исследования показывают, что переходной слой компонентов системы полимер — полимер открывает определенные возможности регулирования теплофизических свойств композиций ПВХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980, с. 260.
 2. Колупаев Б. С., Муха Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 105.
 3. Колупаев Б. С. Физикохимия полимеров / Под ред. Френкеля С. Я. Львов: Вища школа, 1978, с. 196.
 4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 310.
 5. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 414.
 6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 303.
 7. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Мозжухина Л. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 103.
 8. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 280.
 9. Дульинев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974, с. 263.
 10. Оделевский В. И. Журн. техн. физики, 1951, т. 21, 6, с. 667.
- Ровенский государственный
педагогический институт
им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию
6.II.1985.

STUDY OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MODIFIED POLYVINYL CHLORIDE

Lipatov Yu. S., Kolupaev B. S., Dem'yanyuk B. P., Mukha B. I.

Summary

The results of studies of heat conductivity, heat capacity and density of PVC modified with polyvinyl butyral and phenol-formaldehyde resin are discussed. The participation of interface in formation of thermophysical properties of polymer-polymer compositions is shown.