

14. Спирин Ю. А., Яцимирская Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 755.
15. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20.
№ 7. С. 1608.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
21.IX.1987

УДК 541.64:536.41

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

Привалко В. П., Станиславский В. Б., Титов Г. В.

Работоспособность изделий из наполненных полимеров в большой мере определяется уровнем внутренних напряжений, замороженных в процессе формования. Различие коэффициентов термического расширения полимера β_1 и наполнителя β_2 приводит к возникновению в непрерывной полимерной среде сложнонапряженного состояния, типичным для которого является концентрация всесторонних растягивающих напряжений в приграничном слое вблизи поверхности наполнителя и их спад на больших расстояниях от межфазной границы раздела [1, 2]. Представление об изменении вида напряженного состояния наполненной системы можно получить по результатам исследования концентрационной зависимости коэффициента термического расширения β . В настоящей работе такие исследования были проведены для двух образцов высоконаполненного ПС.

Исходными объектами исследования служили два образца атактического ПС: ПС-3,5 ($M_w=3,5 \cdot 10^5$, $M_n=1,2 \cdot 10^5$) и ПС-8,7 ($M_w=8,7 \cdot 10^5$, $M_n=4,1 \cdot 10^5$). Наполненные образцы (содержание W немодифицированного аэросила А-175 изменялось от 0 – ПС-3,5/0; ПС-8,7/0) – до 85 вес. ч. – ПС-3,5/85; ПС-8,7/85) готовили из разбавленных растворов в бензole по обычной методике [3]. Коэффициенты β_1 , β_2 и β в интервале 323–423 К измеряли с помощью блока термомеханического анализа фирмы «Дюпон» (модель 1090), снабженного устройством для автоматической обработки данных и их распечатки в виде таблиц. Измерения проводили при скорости повышения температуры 8 град/мин. Образцы предварительно нагревали до 423 К, выдерживали при этой температуре в течение 5 мин и охлаждали со скоростью 4 град/мин до 323 К.

Как и следовало ожидать, на температурной зависимости β_1 в интервале 360–390 К для обоих ненаполненных образцов наблюдаются релаксационные максимумы, обусловленные двукратным превышением скорости нагревания над скоростью предварительного охлаждения из расплава. Средние значения β_1 для расплава ($\beta_{11}=(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ для обоих полимеров) и области стеклообразного состояния ($\beta_{1g}=(0,75 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ для ПС-3,5/0 и $\beta_{1g}=(0,32 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ для ПС-8,7/0) близки табличным [4]. Значения β_2 для отпрессованной таблетки аэросила монотонно повышались с температурой от $\beta_2=-0,1 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ при 330 К до $0,5 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$ при 420 К.

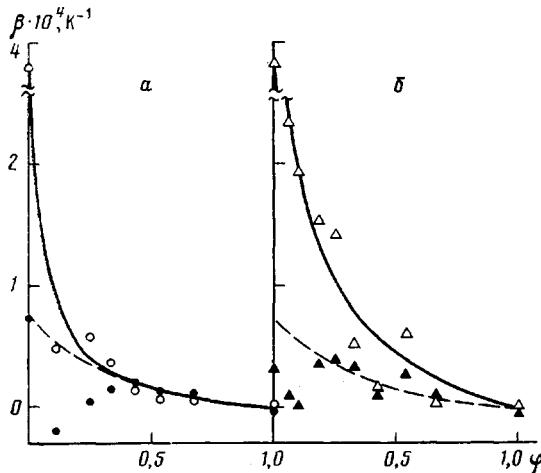
Для обеих наполненных систем с ростом объемного содержания наполнителя φ (расчитывали по плотностям $1,03 \cdot 10^3$ кг/м 3 для ПС и $2,1 \cdot 10^3$ кг/м 3 для аэросила) характерно монотонное (но неаддитивное) понижение β_1 , тогда как значения β_g вначале понижаются, проходят через минимум и затем монотонно уменьшаются до β_2 (рисунок). Занизженные (по сравнению с аддитивными) значения β_1 являются косвенным доказательством достаточно сильных межфазных взаимодействий на границе раздела аэросил – расплав полимера. Качественно аналогичный эффект предсказывается теориями термоупругости гетерогенных систем [1, 5], в основе которых лежит представление об идеальном адгезионном контакте между непрерывной фазой и включениями. Для анализа полученных экспериментальных данных воспользовались уравнением Тернера [5, 6]

$$\beta=[(1-\varphi)\beta_1+\varphi\beta_2K_2/K_1]/(1-\varphi+\varphi K_2/K_1), \quad (1)$$

где K_1 и K_2 – объемные модули упругости непрерывной среды и дисперсной фазы соответственно.

Как видно из рисунка, концентрационные зависимости β_t удовлетворительно описываются уравнением (1) при $K_2/K_1=25$ для ПС-3,5 и $K_2/K_1=-8$ для ПС-8,7 (сплошные кривые). Расчетное значение $K_2=3,0 \cdot 10^4$ МПа, найденное по экспериментальному значению $K_{1t}=1,2 \cdot 10^3$ МПа для расплава ПС-3,5/0 [7], имеет вполне разумный порядок величины (для сравнения укажем, что для монолитного силикатного стекла $K_2=4,5 \cdot 10^4$ МПа [2]). Трехкратное возрастание K_{1t} при переходе от ПС-3,5/0 к ПС-8,7/0 также представляется реальным.

Зависимость β_g от φ , построенная по уравнению (1) при $K_2=3,0 \cdot 10^4$ МПа, $K_{1g}=5,7 \cdot 10^3$ МПа [2] и $\beta_{1g}=0,75 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ (рисунок, штриховые



Концентрационная зависимость коэффициентов линейного термического расширения систем на основе ПС-3,5 (а) и ПС-8,7 (б) в области расплава (светлые точки) и стеклообразного состояния (темные)

кривые), удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, начиная с критического содержания наполнителя $W^*=50$ вес. ч. для ПС-3,5 и $W^*=30$ вес. ч. для ПС-8,7. Ранее было показано [3, 8], что примерно в этой области содержания наполнителя наступает полное насыщение межфазных взаимодействий ПС – аэросил. Таким образом, близкое соответствие расчетных и экспериментальных значений β_g в области $W>W^*$ можно считать естественным следствием гомогенности структуры непрерывной полимерной фазы, находящейся в граничном слое, толщина которого близка величине радиуса инерции невозмущенного макромолекулярного клубка в расплаве [3, 8]. В то же время резкое отрицательное отклонение экспериментальных значений β_g от теоретических в области $W<W^*$ для обеих систем, по-видимому, можно объяснить существованием в полимерной фазе объемных и граничных областей, различающихся структурой и термоэластическими свойствами.

Таким образом, коэффициенты линейного термического расширения наполненных ПС в расплаве и стеклообразном состоянии подчиняются предсказаниями теории термоэластичности гетерогенных систем в области составов, в которой полимерная фаза может считаться гомогенной. Отклонение экспериментальных данных от теоретических является эмпирическим критерием возникновения в непрерывной полимерной фазе «собственной» микрогетерогенности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
2. Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С. // Композиционные полимерные материалы. 1979. № 2. С. 11.
3. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Демченко С. С., Титов Г. В. // Докл. АН ССР. 1985. Т. 284. № 3. С. 651.
4. Привалко В. П. // Свойства полимеров в блочном состоянии/Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.
5. Holliday L., Robinson J. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. № 3. P. 301.
6. Привалко В. П. // Пром. теплотехника. 1983. Т. 5. № 3. С. 66.
7. Привалко В. П., Ярема Г. Е., Бесклубенко Ю. Д., Титов Г. В. // Композиционные полимерные материалы. 1982. № 13. С. 6.
8. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Демченко С. С., Титов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 163.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22.IX.1987

УДК 541.64:532.77

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАКРИЛАМИДА МЕТОДОМ СПЕКТРОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Макогон Б. П., Сметанкина В. И.

В настоящее время нельзя считать выясненными механизмы, ответственные за деградацию водных растворов ПЭО и полиакриламида (ПАА) при воздействии гидродинамического поля, а также изменения, происходящие с макромолекулами. Наблюдаемое в большинстве работ [1–3] уменьшение гидродинамической эффективности и характеристической вязкости, а также изменение кривых ГПХ достоверно свидетельствует лишь об уменьшении гидродинамического объема макромолекул. Привлечение метода светорассеяния, являющегося прямым методом измерения ММ, позволило установить, что ММ как ПЭО, так и ПАА после высокоскоростного перемешивания растворов не только не уменьшается, а даже несколько возрастает [4, 5]. Это свидетельствует об образовании под действием гидродинамического поля надмолекулярных частиц, находящихся в растворе. При достаточно продолжительном и интенсивном воздействии этот процесс заканчивается выпадением небольшой части полимера из раствора в виде коллоидной фазы [5, 6], затрудняющей проведение эксперимента и интерпретацию результатов по светорассеянию.

Дальнейшее изучение вопроса требует привлечения методов, могущих дать дополнительную информацию о происшедших с полимерами изменениях. Одним из таких методов является спектротурбидиметрическое титрование.

Цель работы состоит в оценке методом спектротурбидиметрического титрования влияния гидродинамического поля на термодинамическую устойчивость водных растворов ПЭО и ПАА.

Исследовали линейные негидролизованные образцы ПАА-1 и ПАА-2 с характеристическими вязкостями 19,0 и 7,3 дL/g, а также ПЭО-1 (WSR-301), ПЭО-2 и ПЭГ-35 000 с характеристическими вязкостями 9,5; 2,3 и 0,4 дL/g соответственно. Растворы полимеров готовили в дистиллированной воде. Перемешивание осуществляли в термостатируемой камере при 30° двухлонгастной мешалкой диаметром 50 мм, вращающейся со скоростью 2100 об/мин. Вязкость измеряли на вискозиметре ВИЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм при 30°.