

УДК 541.64:536.6:539.3

© 1990 г. С. Н. Иванищук, Н. А. Бордюк, Ю. С. Липатов,  
Б. С. Колупаев

**ВЯЗКОУПРУГИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ СИСТЕМ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕМ**

На основании комплексного исследования вязкоупругих и теплофизических свойств композиций ПВХ – поливинилбутираль определены свойства переходных слоев. Рассчитаны энергия взаимодействия между структурными элементами матрицы систем и переходных слоев и релаксационный спектр. Определено оптимальное содержание поливинилбутираля в композиции.

Введение в полимерную матрицу малых добавок других высокомолекулярных ингредиентов приводит к изменению целого комплекса физико-химических свойств полимерных систем [1, 2]. При этом очень важен вопрос об определении вязкоупругих и теплофизических свойств переходных слоев полимер – полимер.

Исследовали композиции на основе ПВХ с константой Фикентчера 65, полученного сuspензионной полимеризацией и очищенного переосаждением из раствора. ММ образца  $1,4 \cdot 10^5$ . В качестве модификатора ПВХ использовали поливинилбутираль (ПВБ) марки ПШ (ГОСТ 9439-73). Образцы готовили в  $T - p$ -режиме [3]. Концентрационную зависимость плотности  $\rho$ , коэффициента теплопроводности  $\lambda$ , удельной теплоемкости  $C_p$ , вязкоупругих свойств  $E'$ ,  $\mu'$  определяли по методике работы [4].

По скорости распространения как продольных  $v_l$ , так и поперечных фононов  $v_t$  (табл. 1) определим для системы ПВХ – ПВБ характеристическую частоту  $\omega_D$  и температуру Дебая  $\theta_D$ , используя соотношения

$$\omega_D = \left( \frac{18\pi^2 N}{V} \frac{v_l^3 v_t^3}{v_l^3 + 2v_t^3} \right)^{1/6} \quad (1)$$

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$$

Проведенные расчеты показывают, что как  $\omega_D$ , так и  $\theta_D$  зависят от концентрации ПВБ в системе. Максимальное их значение соответствует 12 об.% ПВБ в системе. Сопоставление характеристических частот  $\omega_D$  для данной системы с частотой исходного ПВХ показывает, что во всей области концентраций значения  $\omega_D$  ( $\theta_D$ ) системы ниже, чем для ПВХ (табл. 1). Следовательно, введение ПВБ в матрицу ПВХ приводит к изменению жесткости системы, что и отражается на вязкоупругих характеристиках композиции (табл. 1).

Учитывая недостатки континуальной модели Дебая [5], разбиваем плотность спектрального распределения системы ПВХ – ПВБ на две составляющие

$$\rho(\omega) = \rho_i(\omega) + 2\rho_t(\omega), \quad (2)$$

где  $\rho_i(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2$ ,  $\rho_t(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_t^3} \omega^2$ ,

Таблица 1

## Вязкоупругие и теплофизические свойства системы ПВХ – ПВБ при 288 К

$\Phi, \%$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$E' \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\mu' \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$v_l$ , м/с	$v_t'$ , м/с	$\frac{\lambda}{B_T}$ м·К	$\omega_D \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\omega_D^l \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\omega_D^t \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\theta_D$ , К	$\theta_D^l$ , К	$\theta_D^t$ , К	$a, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ Н/м}$	$\kappa, \text{ Н/м}$	$U_1 \cdot 10^{20},$ Дж	$U_2 \cdot 10^{20},$ Дж	$U \cdot 10^{20},$ Дж	$U',$ кДж/моль
0	1,34	7,12	1,70	2400	1120	0,15	1,255	2,316	1,117	98	177	85	2,26	4,84	0,3	5,73	0,17	7,14	43
6	1,30	6,79	1,27	2285	988	0,18	0,986	2,018	0,872	75	154	67	3,52	4,27	0,11	5,06	0,06	6,36	38
12	1,27	7,66	1,34	2456	1027	0,19	0,995	2,103	0,880	76	161	67	3,58	4,64	0,11	5,50	0,06	6,80	41
23	1,24	5,40	1,21	2087	988	0,21	0,909	1,707	0,808	70	130	62	7,12	3,06	0,1	3,63	0,05	4,92	29
32	1,21	6,49	1,08	2316	945	0,22	0,844	1,826	0,745	65	140	57	5,68	3,50	0,09	4,15	0,05	5,44	33
100	1,09	6,32	1,29	2360	1060	0,27	0,770	1,513	0,683	59	116	52	6,40	4,80	0,07	5,7	0,03	6,94	42

Таблица 2

## Вязкоупругие и теплофизические свойства ПВХ, находящегося в переходном слое

$\Phi, \%$	$\Phi_1, \%$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$E' \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\mu \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$v_l$ , м/с	$v_t'$ , м/с	$\frac{\lambda}{B_T}$ м·К	$\omega_D \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\omega_D^l \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\omega_D^t \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\theta_D$ , К	$\theta_D^l$ , К	$\theta_D^t$ , К	$a, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ Н/м}$	$\kappa_1, \text{ Н/м}$	$\kappa_2, \text{ Н/м}$	$U_1 \cdot 10^{20},$ Дж	$U_2 \cdot 10^{20},$ Дж	$U \cdot 10^{20},$ Дж	$U',$ кДж/ моль
6	20	1,34	6,00	0,94	2116	838	0,25	0,866	1,934	0,767	66	148	59	8,08	3,38	0,09	0,30	4,01	0,26	5,54	34
12	27	1,32	8,98	1,19	2608	946	0,28	0,977	2,372	0,860	75	181	66	6,88	5,08	0,11	0,35	6,02	0,30	7,56	46
23	52	1,27	4,83	1,13	1950	943	0,18	0,951	1,751	0,847	73	134	65	4,00	2,77	0,10	0,33	3,28	0,29	4,81	29
32	68	1,25	6,52	1,04	2234	912	0,17	0,923	2,040	0,815	71	156	62	1,36	3,76	0,10	0,32	4,46	0,28	5,98	36

Таблица 3

## Вязкоупругие и теплофизические свойства ПВБ в переходном слое

$\Phi, \%$	$\Phi_2, \%$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$E' \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$\mu \cdot 10^{-9}$ , Н/м <sup>2</sup>	$v_l$ , м/с	$v_t'$ , м/с	$\frac{\lambda}{B_T}$ м·К	$\omega_D \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\omega_D^l \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\omega_D^t \cdot 10^{-18}$ , Гц	$\theta_D$ , К	$\theta_D^l$ , К	$\theta_D^t$ , К	$a, \text{ \AA}$	$\beta, \text{ Н/м}$	$\kappa, \text{ Н/м}$	$U_1 \cdot 10^{20},$ Дж	$U_2 \cdot 10^{20},$ Дж	$U \cdot 10^{20},$ Дж	$U',$ кДж/ моль
6	6	1,05	6,00	0,94	2390	946	0,25	0,685	1,532	0,606	52	117	46	10,72	2,46	0,05	2,92	0,03	4,19	25
12	9	1,10	8,98	1,19	2857	1040	0,25	0,767	1,860	0,677	59	142	52	6,4	3,63	0,07	4,30	0,03	6,57	39
23	12	1,12	4,83	1,13	2077	1004	0,35	0,744	1,360	0,658	55	104	50	21,52	1,94	0,06	2,30	0,03	3,57	21
32	18	1,13	6,52	1,04	2402	959	0,37	0,712	1,578	0,680	54	121	48	18,88	2,61	0,06	3,09	0,03	4,36	26

и нормируем каждую часть на  $N$  [4]

$$\int_0^{\omega_D^l} \rho_l(\omega) d\omega = N, \quad \int_0^{\omega_D^t} \rho_t(\omega) d\omega = N$$

При этом получим

$$\theta_D^l = \frac{h(6\pi^2 N)^{1/3} v_l}{kv^{1/3}}, \quad \theta_D^t = \frac{h(6\pi^2 N)^{1/3} v_t}{kv^{1/3}} \quad (3)$$

Из результатов расчетов (табл. 1) видно, что  $\omega_D^l(\theta_D^l)$  и  $\omega_D^t(\theta_D^t)$  являются функциями концентрации ПВБ. Максимальные значения  $\theta_D^l$  соответствуют концентрации  $\varphi=12$  об. %. Наиболее интенсивно изменяется  $\theta_D^l$  в диапазоне концентрации 12–23 об. %. Изменения составляют 31 К. Анализ зависимости  $\theta_D^l$  от  $\varphi$  показывает, что с ростом величины  $\varphi$  значения дебаевской характеристической температуры  $\theta_D^l$  монотонно убывают от 85 (для исходного ПВХ) до 57 К (концентрация ПВБ в системе составляет 32 об. %). Причем в области концентраций 6–12 об. % значения  $\theta_D^l$  практически не изменяются и составляют 67 К. Тот же характер зависимости имеет место и для динамических вязкоупругих модулей ( $E'$ ,  $\mu'$ ) системы. Здесь при  $\varphi=12$  об. % ПВБ значение  $E'$  максимально и превышает значение модуля  $E'$  для исходного ПВХ. Такой характер концентрационной зависимости  $\theta_D^l$ ,  $E'$ ,  $\mu'$  свидетельствует об упрочнении межмолекулярных связей как в продольном, так и в поперечном направлениях. Уменьшение значений вязкоупругих свойств системы в области 12–23 об. % объясняется не только термодинамической несовместимостью компонентов в данной концентрационной области, но и структурными изменениями в системе, что приводит к изменению свойств не только системы в целом, но и переходных слоев. Для их исследования на основании инкремента теплоемкости системы при стекловании [6] определим долю компонентов ПВХ и ПВБ в переходном слое (табл. 2 и 3). Значения плотности ПВХ и ПВБ, находящихся в переходном слое, составляют соответственно для ПВБ 1,05; 1,10; 1,12; 1,13 при концентрациях 6; 12; 23; 32 об. % ПВБ, для ПВХ 1,34; 1,32; 1,27; 1,25 при плотности исходного ПВБ 1,10 и ПВХ 1,34 г/см<sup>3</sup> [2].

Учитывая, что переходной слой компонентов системы неоднороден по составу и не имеет четких границ, определим эффективные модули  $E'_{\text{п.с.}}$ ,  $\bar{\mu}'_{\text{п.с.}}$  переходного слоя. Исходя из модельных представлений, предложенных в работах [3, 7, 8], модуль трехкомпонентной системы полимер – переходной слой – полимер можно рассчитать используя соотношение

$$E = \frac{\bar{E}_{\text{п.с.}} E_{\text{п.с.}} E_{\text{п.с.}}}{E_{\text{п.с.}} \bar{E}_{\text{п.с.}} \Phi_{\text{п.с.}} + \bar{E}_{\text{п.с.}} E_{\text{п.с.}} \Phi_{\text{п.с.}} + E_{\text{п.с.}} E_{\text{п.с.}} \Phi_{\text{п.с.}}}, \quad (4)$$

где  $E$ ,  $E_{\text{п.с.}}$ ,  $E_{\text{п.с.}}$ ,  $\bar{E}_{\text{п.с.}}$  – модули упругости композиции, наполнителя, связующего и переходного слоя соответственно;  $\Phi_{\text{п.с.}}$ ,  $\Phi_{\text{п.с.}}$ ,  $\Phi_{\text{п.с.}}$  – объемные концентрации наполнителя, полимерного связующего и переходного слоя.

Анализ полученных результатов показывает, что эффективные динамические модули переходного слоя зависят от содержания ПВБ в системе и их значения отличаются от значений  $E'(\mu')$  системы (табл. 2). На концентрационной зависимости  $\bar{E}'_{\text{п.с.}}$  от  $\varphi$  и  $\bar{\mu}'_{\text{п.с.}}$  от  $\varphi$  наблюдается выраженный максимум при  $\varphi=12$  об. % ПВБ. Причем значение  $\bar{E}'_{\text{п.с.}}$  не только больше значения  $E'$  исходного ПВХ, но и системы в целом. Следует отметить, что в области концентраций 0–12 и 12–32 об. % ПВБ эффективные модули переходного слоя несколько ниже, чем системы ПВХ – ПВБ. В области концентрации  $\varphi=32$  об. % ПВБ значения  $\bar{E}'_{\text{п.с.}}(\bar{\mu}'_{\text{п.с.}})$  и значения  $E'(\mu')$  близки между собой. Это связано с тем, что в области концентраций 0–6 % ПВБ идет интенсивно процесс формирования переходного слоя на границе раздела ПВХ – ПВБ, при  $\varphi=12$  об. % в переходном слое наиболее

полно реализуются связи между структурными элементами ПВХ и ПВБ, что приводит к увеличению жесткости не только переходного слоя, но и системы в целом. Дальнейшее увеличение содержания ПВБ в системе способствует возрастанию доли полимеров, находящихся в переходном слое и, следовательно, к неполной реализации связей между макромолекулами ПВХ и ПВБ. Как следствие этого увеличивается подвижность структурных единиц переходного слоя.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что переходной слой существенно влияет на формирование вязкоупругих свойств систем полимер – полимер, и при критических концентрациях полимерного связующего в системе ( $\phi=32$  об. % ПВБ) переходному слою принадлежит доминирующая роль в формировании вязкоупругих свойств системы в целом.

Эффективные значения упругих модулей переходного слоя дают возможность определить скорость распространения продольных и поперечных фононов в ПВХ и ПВБ, которые находятся в переходном слое. С этой целью используем соотношения

$$v_{l \text{ п.с.}} = \sqrt{\frac{\bar{E}'_{\text{п.с.}}}{\rho_{\text{п.с.}}}}, \quad v_{t \text{ п.с.}} = \sqrt{\frac{\bar{\mu}_{\text{п.с.}}}{\rho_{\text{п.с.}}}} \quad (5)$$

Сопоставление расчетных значений  $v_{l \text{ п.с.}}$  и  $v_{t \text{ п.с.}}$  для ПВХ и ПВБ, находящихся в граничном слое, показывает, что они несколько выше для ПВБ. По полученным значениям скорости распространения фононов, согласно соотношениям (1) и (3), определяли характеристические температуры и частоты Дебая переходного слоя. Как показывают результаты расчетов, полосы колебаний ПВХ и ПВБ, находящихся в переходном слое, лежат в ИК-оптическом диапазоне [9]. В области 12 об. % концентраций наполнителя ПВБ наблюдается максимум  $\theta_D(\theta'_D, \theta''_D)$  как для ПВХ так и для ПВБ в переходном слое (табл. 2 и 3). Характеристики ПВХ переходного слоя по своим значениям более близки к характеристикам системы в целом. Что же касается данных характеристик ПВБ в переходном слое, то они несколько ниже этой величины. Проведенный анализ свойств переходного слоя показывает, что ПВХ в нем находится в более разрыхленном состоянии, чем матрица ПВХ; для ПВБ, находящегося в переходном слое, характерна некоторая упорядоченность за счет реализации связей с ПВХ. При  $\phi=12$  об. % эффект разрыхления упаковки переходного слоя уменьшается за счет возрастания подвижности структурных элементов и более полной реализации связей в переходном слое.

Так как переходный слой представляет собой отдельную фазу системы полимер – полимер, определим его теплоемкость. Установлено, что теплоемкость в основном определяется двумя вкладами колебательного спектра [10]. Тогда теплоемкость переходного слоя системы определяется соотношением

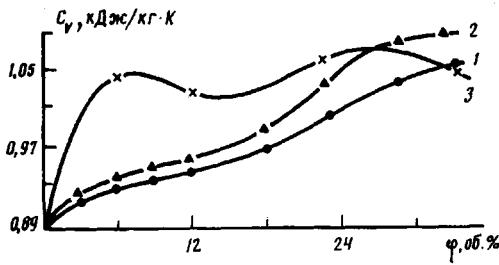
$$C_v \text{ п.с.} = N_1 k D_1 \left( \frac{\theta_D'}{T} \right) + 2N_1 k D_1 \left( \frac{\theta_D''}{T} \right) + N_2 k D \left( \frac{\theta_D'}{T} \right) + 2N_2 k D \left( \frac{\theta_D''}{T} \right), \quad (6)$$

где  $N_1$  – доля макромолекул ПВХ в переходном слое;  $N_2$  – доля макромолекул ПВБ в переходном слое;  $D_1 \left( \frac{\theta_D'}{T} \right)$ ,  $D_1 \left( \frac{\theta_D''}{T} \right)$ ,  $D_2 \left( \frac{\theta_D'}{T} \right)$ ,  $D_2 \left( \frac{\theta_D''}{T} \right)$  –

так называемые функции Дебая для ПВХ и ПВБ, находящихся в переходном слое.

Анализ полученных результатов по теплоемкости переходного слоя системы ПВХ – ПВБ (рисунок) показывает, что  $C_v \text{ п.с.}$  не является монотонной функцией концентрации ПВБ. На зависимости величины  $C_v \text{ п.с.}$  от  $\phi$  наблюдается максимум при  $\phi=23$  об. % ПВБ. При этом значения теплоемкости переходного слоя отличаются от значений теплоемкости ПВХ, ПВБ и системы ПВХ – ПВБ.

Проведем расчет теплоемкости системы, исходя из закона аддитивного вклада компонентов. Это оправдано тем, что свойства полимеров, как и любого вещества, должны слагаться из свойств первичных элементов их



Концентрационная зависимость теплоемкости изученных систем: 1 – ПВХ – ПВБ (эксперимент); 2 – ПВХ – ПВБ (теоретический расчет); 3 – теплоемкость переходного слоя

структуры [11]. Тогда теплоемкость системы равна

$$C = \varphi_{\text{п}} C_{\text{п}} + \varphi_{\text{в}} C_{\text{в}} + \varphi_{\text{п.с}} C_{\text{п.с}}, \quad (7)$$

где  $C_{\text{п}} = 0,89 \cdot 10^3$  Дж/кг·К – теплоемкость ПВХ;  $C_{\text{в}} = 1,40 \cdot 10^3$  Дж/кг·К – теплоемкость ПВБ;  $C_{\text{п.с}}$  – теплоемкость переходного слоя.

Рассчитанные значения теплоемкости системы близки к значениям из эксперимента (рисунок). Наибольшие расхождения между теоретическими расчетами и экспериментальными данными составляют  $\Delta C = 0,04$  кДж/кг·К для  $\varphi = 32$  об. % ПВБ в системе.

Зная значения коэффициента теплопроводности системы и переходного слоя [2] и имея значения теплоемкости, определим эффективные размеры микроблоков полимеров, принимающих участие в теплопереносе.

Не анализируя условия существования наиболее вероятных типов данных микроблоков, которые достаточно полно рассмотрены в работах [12, 13], будем считать, что время воздействия температурного поля на исследуемую систему  $t \leq \tau_i$ , где  $\tau_i$  – конечное время жизни исследуемых структур, что бы они собой не представляли. При этом теплоперенос обусловлен переносом энергии по цепи главных валентностей макромолекул, обменом энергии между атомами или группами атомов боковых ответвлений, а также между соседними макромолекулами.

Оценим, исходя из теплофизических свойств переходного слоя системы ПВХ – ПВБ, эффективные характеристики структуры наполненного аморфного полимера в зависимости от концентрации ПВБ. При анализе энергообмена в основу положены принцип обобщенной проводимости [3, 14] и результаты работы [15].

Используя уравнение теплового баланса, а также статистический характер распределения подсистем в объеме полимера и правило перехода от подсистемы к системе с эффективными характеристиками, получаем

$$\lambda = \frac{1}{3} C \rho v_i \left( l + \frac{a}{8} \right), \quad (8)$$

где  $C$  – теплоемкость системы;  $\rho$  – плотность;  $v_i$  – скорость продольных фононов;  $l$  – эффективная длина структурной подсистемы;  $a$  – поперечные размеры подсистемы, принимающие участие в теплопереносе.

Анализ соотношения (8) показывает, что в случае  $a/8 \ll 1$  оно переобразует в известную формулу Дебая [16, 17]

$$\lambda = \frac{1}{3} C \rho v_i l \quad (9)$$

Учитывая, что эффективная длина структурной подсистемы в аморфном полимере в первом приближении совпадает со средним расстоянием между двумя соседними атомами ( $l \approx d$ ), которое в данном случае равно 1,54 Å [18], рассчитаем поперечные размеры микроблоков. Как следует из данных, представленных в табл. 1, величина  $a$  для системы ПВХ – ПВБ зависит не только от физико-химических свойств наполнителя, но и от его содержания в системе. По мере увеличения  $\varphi$  ПВБ в системе до 6 об. %

возрастает величина  $a$ , что свидетельствует о рассеивании теплового потока боковыми группами; в области 6–12 об.% ПВБ уменьшается величина  $a$  с минимумом в области  $\varphi=12$  об.%. Дальнейшее введение полимерного наполнителя приводит к возрастанию  $a$  и, следовательно, к значительному рассеиванию теплового потока. Полученные данные по эффективным размерам микроблоков достаточно хорошо согласуются с результатами современных теорий надмолекулярной организации аморфных полимеров [19].

Анализ размеров микроблоков ПВХ и ПВБ, находящихся в переходном слое, показывает, что они по своей величине превосходят соответственные размеры самой системы. По мере увеличения содержания ПВХ в переходном слое наблюдается уменьшение  $a$ . Это свидетельствует о том, что при достижении критической концентрации ПВХ в переходном слое ( $\varphi_{cr}=68$  об.%) при  $\varphi_a=32$  об.% ПВБ основной вклад в теплоперенос вносит теплообмен между структурными элементами ПВХ. Для микроблоков ПВБ в переходном слое характерно возрастание размеров  $a$  в интервале концентраций 12–23 об.% ПВХ. При этом характерно, что при концентрациях ПВБ 6 и 32 об.% эти величины значительно превосходят значения для ПВХ и системы в целом. Наименьшие размеры микроблоков наблюдаются при  $\varphi=12$  об.% ПВБ, которые соответственно для ПВБ, находящегося в переходном слое, составляют 6,4 Å. Рассматривая зависимость размеров микроблоков от концентрации наполнителя, следует отметить, что тепловой поток в переходном слое ПВХ терпит наименьшее рассеивание при  $\varphi=23$  об.% ПВБ.

Исследуем зависимость констант упругости структурных элементов полимерной системы от концентрации наполнителя. Для этого с учетом структурных особенностей ПВХ и ПВБ рассмотрим сложную решетку, образованную линейной цепью типа АВАВ..., в которой поочередно расположены два различных элемента с массами  $M_A$  и  $M_B$ , причем  $M_A < M_B$  [5]. При этом будем считать, что простая линейная решетка типа А образуется из групп  $\text{CH}_2 (M_A = 23,284969 \cdot 10^{-27} \text{ кг})$ , а типа В – из групп  $\text{CHCl} (M_B = 80,463721 \cdot 10^{-27} \text{ кг})$ . Если предположить, что структурные элементы связаны друг с другом квазиупругими силами с константой упругости  $\beta$ , а длина элементарной ячейки равна  $d$ , то решение секулярного уравнения типа

$$\left| \frac{M}{(M_j M_k)^{1/2}} \Phi_{jk} - M \omega^2 \delta_{jk} \right| = 0, \quad (10)$$

где  $\Phi_{jk}$  – потенциал взаимодействия между  $j$  и  $k$  элементами ( $\delta_{jk}=1$ , если  $j=k$  и 0, если  $j \neq k$ ), имеет вид для продольных колебаний

$$\omega(k) = \frac{\beta}{M_A M_B} [\{M_A + M_B \pm (M_A^2 + M_B^2 + 2M_A M_B \cos dk)^{1/2}\}]^{1/2} \quad (11)$$

Полагая, что  $\omega_D$  является максимальной частотой всего спектра (решетки А и В целиком колеблются относительно друг друга), получим

$$\omega_D = \sqrt{\frac{2\beta(M_A + M_B)}{M_A M_B}} \quad (12)$$

Откуда

$$\beta = \frac{(\omega_D)^2 M_A M_B}{2(M_A + M_B)} \quad (13)$$

Поскольку поперечные колебания обусловлены гибкостью цепи и осуществляются за счет деформации валентных углов, сила, возникающая при этом, подчиняется закону Гука [5]. Пусть константа упругости в этом случае равна  $\kappa$ . Тогда

$$\omega(k) = \left( \frac{16\kappa}{M} \right)^{1/2} \sin^2 \frac{kd}{2} \quad (14)$$

Полагая, что  $\omega_{\max} = \omega_D^t$ , получим

$$\omega_D^t = \sqrt{\frac{16\kappa}{M}} \quad (15)$$

Откуда

$$\kappa = \frac{(\omega_D^t)^2 M}{16} \quad (16)$$

Используя расчеты, согласно уравнениям (13) и (16), получим зависимость квазиупругих констант от степени наполнения ПВХ полимерной добавкой ПВБ. Анализ зависимости  $\beta$  от  $\phi$  и  $\kappa$  от  $\phi$  (табл. 1) показывает, что продольная квазиупругая константа при  $\phi=12$  об. % достигает максимального значения, поперечная мало изменяется в зависимости от концентрации ПВБ в системе. Следует отметить, что во всем диапазоне концентраций константы квазиупругого взаимодействия между группами  $\text{CH}_2-\text{CHCl}$  ниже, чем для исходного ПВХ.

Анализируя полученные значения для ПВХ и ПВБ, находящихся в переходном слое, следует отметить немонотонный характер изменения  $\beta$  и  $\kappa$  с ярко выраженным их максимумом при  $\phi=12$  об. % ПВБ. Причем значения  $\beta$  для ПВХ в переходном слое несколько выше, чем в исходном ПВХ. Сравнение квазиупругих констант поперечного взаимодействия структурных единиц системы показывает, что в случае взаимодействия типа  $\text{H}-\text{H}(\kappa_1)$  и  $\text{H}-\text{Cl}(\kappa_2)$  значение  $\kappa_1 < \kappa_2$  (табл. 2).

С учетом того что сила взаимодействия между атомами вдоль главной цепи макромолекул равна  $F=\beta x$ , энергия квазиупругой составляющей в продольном направлении будет равна  $U_1=\beta x_1^2/2$ , а в поперечном —  $U_2=\kappa x_2^2/2$ . Полагая, что  $x \approx d$ , т. е. расстояние между атомами связи  $\text{C}-\text{C}$   $d=1,54 \text{ \AA}$ , а для  $\text{H}-\text{H}$  и соответственно  $\text{H}-\text{Cl}$  1,08 и 1,78  $\text{\AA}$ , определим энергию  $U_1$  и  $U_2$ . Как показывают расчеты, составляющая  $U_2$  энергии взаимодействия незначительна по величине и составляет 0,39 кДж/моль. Учитывая наличие теплового движения структурных элементов, определим величину его энергии согласно соотношению  $U_0 = \frac{i}{2} kT$ . Тогда полная

энергия взаимодействующих элементов структуры равна

$$U = U_0 + U_1 + U_2 = \frac{i}{2} kT + \frac{\beta x_1^2}{2} + \frac{\kappa x_2^2}{2} \quad (17)$$

Полученные результаты (табл. 1) показывают, что величина полной энергии системы, согласно уравнению (17), является функцией концентрации наполнителя в системе и при  $\phi=12$  об. % ПВБ значение  $U$  максимально. При этом энергия взаимодействия между структурными элементами ПВХ, находящихся в переходном слое, несколько выше, чем в ПВБ.

Таким образом, на основании комплексного исследования вязкоупругих, теплофизических свойств композиции ПВХ — ПВБ, ее переходных слоев и энергии взаимодействия между структурными элементами можно прогнозировать оптимальное содержание ( $\phi=12$  об. % ПВБ) компонентов системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. С. 260.
- Липатов Ю. С., Колупаев Б. С., Демьянюк Б. П., Муха Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2038.
- Колупаев Б. С., Бордюк Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1499.
- Колупаев Б. С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем/Под ред. Френкеля С. Я. Львов, 1980. С. 204.
- Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М., 1972. С. 236.
- Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Мозжухин Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 103.
- Сагалаев Г. В., Симонов-Емельянов И. Д., Бабанов Л. И. // Пласт. массы. 1974. № 2. С. 51.
- Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 3.
- Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М.. 1976. 472 с.

10. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
11. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1977. С. 303.
12. Бартенев Г. М. // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., 1981. № 2. С. 174.
13. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 394.
14. Дульнов Г. А., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л., 1974. С. 309.
15. Колупаев Б. С., Бордюк Н. А., Липатов Ю. С. Композиционные полимерные материалы. 1983. № 19. С. 3.
16. Дебай П. Избранные труды. Л., 1987. С. 559.
17. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М., 1976. С. 216.
18. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. С. 494.
19. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М., 1978. С. 311.

Ровенский государственный педагогический институт  
им. Д. З. Мануйльского

Поступила в редакцию  
28.03.89

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

S. N. Ivanishchuk, N. A. Bordyuk, Yu. S. Lipatov, B. S. Kolupaev

**VISCOELASTIC AND THERMAL PROPERTIES OF TRANSITIONAL  
LAYERS OF POLYVINYL CHLORIDE SYSTEMS MODIFIED  
WITH POLYVINYL BUTYRAL**

**S u m m a r y**

Properties of transitional layers of PVC – polyvinylbutyral compositions have been determined from the complex study of their viscoelastic and thermal properties. The energy of interaction between structural elements of a matrix of systems and transitional layers and the relaxation spectrum were calculated. The optimal content of polyvinylbutyral in a composition was determined.