ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 6

УДК 541.64:536.6

© 1990 г. Н. А. Бордюк, О. М. Волошин, Б. П. Демьянюк, Ю. С. Липатов, Б. С. Колупаев

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Изучены теплофизические свойства ПВХ, наполненного отходами производства минеральных удобрений и фосфорной кислоты в виде высокодисперсного синтетического фосфогипса. На основании температурной и концентрационной зависимости вязкоупругих свойств композиций в дебаевском приближении проведен расчет удельной теплоемкости и фононной вязкости ПВХ-систем. Сделан вывод об эффективности использования фосфогипса в качестве наполнителя ПВХ.

Поиск доступных и в то же время эффективных наполнителей ПВХ имеет важное прикладное значение [1]. При этом особенно остро стоит вопрос использования фосфогипса (ФГ), представляющего собой отходы производства сернокислой переработки апатитов и (или) фосфоритов при получении минеральных удобрений и фосфорной кислоты. Принципиальный теоретический интерес представляют исследования влияния взаимодействия на границе раздела фаз полимер – наполнитель на дебаевский спектр и фононную вязкость гетерогенных полимерных систем.

Исследовали системы на основе ПВХ с $M=1{,}4\cdot10^5$ с константой Фикентчера 65, полученного суспензионной полимеризацией и очищенного переосаждением из раствора. В качестве наполнителей ПВХ использовали ФГ промышленного производства. Химический состав ФГ: 75–79% $CaSO_4\cdot2H_2O$; 18–22% H_2O (свободной); 0,97–1,8% P_2O_5; 0,8–1,0% F; 0–0,5% SiO_2. Преобладающий размер ФГ – кристаллы диаметром 10–40 мкм. Первоначально высокодисперсный ФГ высушивали при 373 К, а затем после механического смешивания получали композиции в режиме $T-p$ [2]. Температурную и концентрационную зависимость плотности ρ, вязкоупругих свойств (модуля продольной и сдвиговой волны, а также объемной деформации) на частоте 0,4 МГц, удельной теплоемкости C_p ПВХ-композиций определяли по методике работы [3].

Концентрационная зависимость ρ ПВХ-систем показывает, что уже при содержании ФГ 0,1–0,3 об.% экспериментальные значения ρ отклоняются от теоретических, рассчитанных по принципу аддитивного вклада компонентов (рис. 1). При этом на кривой зависимости ρ от содержания φ ФГ имеет место область «плато» при $\varphi\geqslant(3-5)$ об.%. Интенсивный рост ρ материала наблюдается при содержании наполнителя >20 об.% ФГ. Характер температурной зависимости ρ ПВХ-композиций показывает, что выше температуры стеклования T_c для наполненных систем изменение плотности с температурой имеет тенденцию к возрастанию по сравнению с исходным ПВХ. Это свидетельствует о наличии взаимодействия между ФГ и ПВХ.

Изменение плотности упаковки структурных элементов ПВХ находит свое проявление в вязкоупругих свойствах композиций. Наиболее интенсивно изменяются действительная и мнимая части модуля продольной E' и сдвиговой μ' волн, а также модуля объемной деформации k' при содержании наполнителя 0,1–0,5 об.%. Аналогично E' и μ' изменяется скорость распространения ультразвука v_l и v_t в ПВХ-системах, поскольку они зависят от величины внутри- и межмолекулярного взаимодействия, плотности упаковки, упорядоченности расположения макромолекул [4]. Зна-

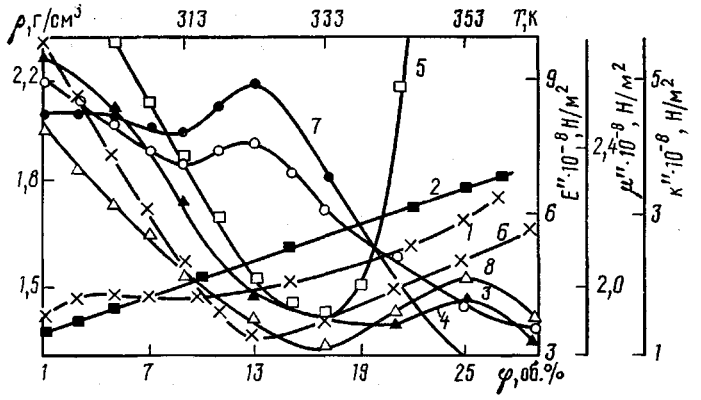

Рис. 1. Концентрационная и температурная зависимости ρ(φ) (*1*, *2*), $E''(T)$ (*3*, *4*), $\mu''(T)$ (*5*, *6*), $k''(T)$ (*7*, *8*) для ПВХ (*3*, *5*, *7*) и ПВХ+3% ФГ (*4*, *6*, *8*). Для зависимости ρ(φ) представлены экспериментальная (*1*) и теоретическая зависимости (*2*)

чения коэффициента поглощения продольной α_l и сдвиговой волн α_t, как и E'' и μ'' (рис. 1), определяются в основном молекулярной подвижностью. Минимальные значения E'' и μ'' в ПВХ-композициях наблюдаются лишь при содержании ФГ 0,5—1,0 об.%. Это свидетельствует о снижении подвижности как участков макромолекул, так и надмолекулярных образований. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя возрастают диссипативные потери энергии.

Экспериментально определенные температурные коэффициенты величин E', μ', k' ПВХ-систем при φ=const несколько больше, чем для исходного ПВХ, особенно в области $T>T_c$. С учетом того что внутренняя энергия ПВХ-композиций зависит от целого ряда факторов [5], основным из которых является сродство полимера к поверхности наполнителя, исследуем механизм продольной, объемной и сдвиговой деформации композиции. Для этого определим распределение времен релаксации для сдвигового и объемного релаксационных процессов. Как следует из данных, представленных на рис. 1, с повышением температуры изменяется величина и вид температурной зависимости μ'' и k''. При этом минимум величины μ'' в области, например, 3 об.% содержания ФГ по отношению к исходному ПВХ смещается в сторону более низких температур на 10°, а максимум величины k'' соответственно на 20°. Значения модулей показывают, что для наполненных систем, как и для исходного ПВХ, величина μ'' сравнима по величине с k''. Кроме того, процесс диссипации, связанный с объемной деформацией, имеет место во всей области рассмотренных содержаний ФГ в системе.

Определим распределения времен релаксации для объемного и сдвигового релаксационных процессов, согласно соотношениям [6]

$$I(\mu')=\mu'/\mu_\infty,\ I(\mu'')=\mu''/\mu_\infty$$
$$I(k')=(k'-k_0)/(k_\infty-k_0),\ I(k'')=k''/(k_\infty-k_0),$$

где μ_∞ и k_∞ — соответственно модули в стеклообразном состоянии. Установлено, что $I(\mu')\neq I(k')\neq\frac{1}{2}$; $I(\mu'')\neq I(k'')<{}^1/_2$. Следовательно, в рассмотренной области содержаний ФГ ($0<\varphi<25$ об.%) механизм объемной и сдвиговой деформации различен. Понижение температуры максимумов μ'' и k'' на различную величину дает основание предположить существование различий макроскопической деформации исходного ПВХ и композиций на его основе. Видимо, значительная полярность макромолекул ПВХ обусловливает возможность возникновения диполь-дипольного взаимодействия между структурными элементами системы, что оказывает заметное взаимное влияние на их подвижность под действием границы раздела фаз ПВХ — ФГ.

Используя теорию излучения Планка [7], в дебаевском приближении оценим степень подвижности структурных единиц полимерной матрицы композиции с учетом того, что количество колебаний, приходящихся на интервал df, составляет

$$z(f)=4\pi V_0\left(\frac{2}{v_t^3}+\frac{1}{v_l^3}\right)f^2\,ds \qquad (1)$$

и ограничивающая частота Дебая $\omega_д$ равна

$$\omega_д=\left[\frac{18\pi^2 N v_l^3 v_t^3}{V(v_t^3+2v_l^3)}\right]^{1/3}. \qquad (2)$$

Поскольку поглощение звуковых волн, распространяющихся в ПВХ-системе, в расчете на полимер определяется в основном двумя тепловыми эффектами [8], вычислим фононную вязкость и ее влияние на диссипацию энергии в композиции. С учетом того, что время релаксации τ между горячими и холодными фононами определяется в основном теми же процессами, что и при теплопроводности ПВХ-композиции, используем для расчета их теплофизических свойств отношение Дебая [7]

$$\lambda=\frac{1}{3}C_v\bar{v}\bar{l} \quad \text{или} \quad \bar{l}=\frac{3\lambda}{C_v\bar{v}} \qquad (3)$$

Тогда эквивалентная сдвиговая вязкость фононного газа определяется как

$$\eta=\frac{E_0\bar{\tau}}{3}=\frac{E_0}{C_v}\frac{\lambda}{\bar{v}^2}, \qquad (4)$$

где λ — теплопроводность; C_v — удельная объемная теплоемкость; E_0 — полная тепловая энергия этого объема; $\bar{v}$ — средневзвешенное значение скорости поперечных и продольных волн, в данном случае

$$\bar{v}=v_t\left[\frac{3}{2+\left(\frac{v_t}{v_l}\right)^3}\right]^{1/3} \qquad (5)$$

Так как фононная вязкость может действовать непосредственно на акустическую волну, преобразуя ее энергию в тепловую энергию фононов, определим ее вклад в величину поглощения сдвиговой волны согласно соотношению

$$\alpha_{0t}=\frac{\omega^2\eta}{2\rho v_t^3} \qquad (6)$$

Как показывают расчеты, величина η, как и α_{0t}, по мере увеличения температуры имеет тенденцию к возрастанию. Однако, используя значения фононной вязкости, нельзя объяснить полную величину диссипации энергии сдвиговых волн. Следует обратить внимание на то, что в выражении для фононной вязкости (4) все величины, исключая $\bar{v}$, измерены при частоте тепловых волн. Скорость измеряли на ультразвуковых частотах 0,4 МГц. Следовательно, если принять, что при 293 К имеется увеличение скорости в области между 0,4 МГц и $f=\frac{kT}{h}=6\cdot10^{12}$ Гц, то за счет фононной вязкости будет наблюдаться полное поглощение сдвиговой ультразвуковой волны.

Поскольку в рассмотренном случае длина волны теплового фонона гораздо меньше длины ультразвуковой волны, можно считать, что фононы распространяются в однородной среде, деформация которой модулируется ультразвуковой волной. Если и далее предположить, что внутренняя энергия ПВХ-системы по мере повышения температурной области исследования или содержания высокодисперсного наполнителя определяется функцией Дебая, тогда в случае трехмерной решетки соотношение для расчета

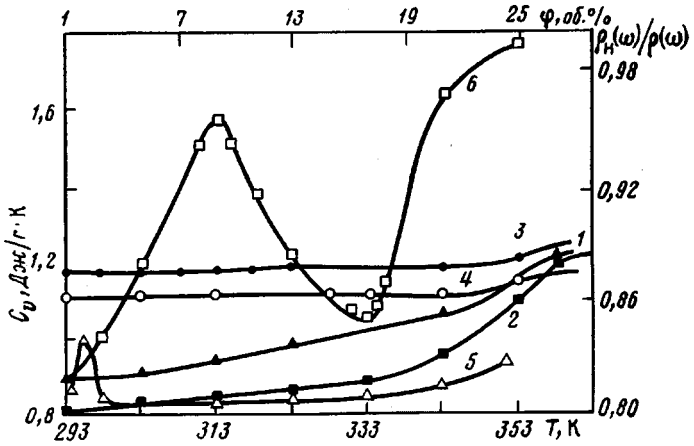

Рис. 2. Температурная (*1–4*) и концентрационная (*5*) зависимости C_v и $\frac{\rho_н(\omega)}{\rho(\omega)}$ (*6*) для чистого ПВХ (*1*, *3*) и ПВХ+3% ФГ (*2*, *4*), ПВХ+ФГ (*5*). Кривые *3* и *4* отвечают теоретическим зависимостям

удельной теплоемкости имеет вид [7]

$$C_v=3NkD_3\left(\frac{\theta_д}{T}\right), \tag{7}$$

где N — количество структурных элементов ПВХ; $D_3\left(\frac{\theta_д}{T}\right)$ — трехмерная функция Дебая; $\theta_д$ — температура Дебая, величину которой рассчитывали исходя из вязкоупругих свойств композиции.

Как следует из данных, представленных на рис. 2, в области 290—390 К $C_{v\,эксп}$ ПВХ и его систем существенно отличаются от расчетов, выполненных согласно соотношению (7) с учетом [9]

$$C_{v\,эксп}=C_p-\beta^2TV/\varkappa$$

Как показали расчеты, по мере повышения температуры $\theta_д$ и $\omega_д$ имеют тенденцию к уменьшению, и в области 290—390 К ожидаемого постоянства $\theta_д(T)$ не наблюдается.

Учитывая недостатки теории Дебая [7], разобьем плотность спектрального распределения ПВХ и его систем на две составляющие

$$\rho(\omega)=\rho_l(\omega)+2\rho_t(\omega), \tag{8}$$

где $\rho_l(\omega)=\frac{V}{2\pi^2v_l^3}\omega^2$ и $\rho_t(\omega)=\frac{V}{2\pi^2v_t^3}\omega^2$. Тогда

$$C_v=NkD\left(\frac{\theta_д^l}{T}\right)+2NkD\left(\frac{\theta_д^t}{T}\right), \tag{9}$$

где $\theta_д^l=\frac{\hbar(6\pi^2N)^{1/3}v_l}{kV^{1/3}}$, $\theta_д^t=\frac{\hbar(6\pi^2N)^{1/3}v_t}{kV^{1/3}}$

определяли исходя из температурной и концентрационной зависимости скорости распространения продольной и сдвиговой волн в среде.

Проведенные расчеты показывают, что по мере повышения температуры $\theta_д^l$, $\theta_д^t$ ПВХ-систем, как и соответствующие ограничивающие частоты ($\omega_д^l$ и $\theta_д^t$), имеют тенденцию к уменьшению. При этом характерно, что во всем исследованном диапазоне температур $\omega_д^t<\omega_д<\omega_д^l$. Это означает, что степеням свободы структурных элементов ПВХ отвечает больший интервал частот, чем в теории Дебая. Сопоставление расчетных значений ограничивающих частот с истинным спектром ПВХ [10] показало, что

значения $\omega_д^l$ близки к спектру регулярной синдиотактической цепи ($1{,}809\cdot10^{13}$ и $1{,}907\cdot10^{13}$ Гц), а значения $\omega_д^t$ — к спектру деформации скелетной цепи ($1{,}281\cdot10^{13}$ Гц). По мере повышения температуры наблюдается более интенсивное уменьшение $\omega_д^t$ ПВХ-композиций по сравнению с $\omega_д^l$, что свидетельствует об уменьшении межмолекулярного взаимодействия в системе. Для характеристической температуры Дебая во всем исследованном температурном интервале также выполняется условие $\theta_д^t<\theta_д<\theta_д^l$, и при $\geqslant$290 К температурная зависимость характеристических температур имеет тенденцию к уменьшению.

Следует отметить, что значения $\omega_д^l$ и $\omega_д^t$ наполненного ПВХ несколько выше, чем у исходного полимера. Проведенные расчеты показывают, что их значения зависят от объемного содержания ФГ в композиции. Так, в области концентраций наполнителя 0,5—1 об.% наблюдается максимальное значение спектра продольных частот $\omega_д^l$, значения $\omega_д^t$ возрастают в диапазоне концентраций 2—20 об.%, достигая максимума при $\varphi=20$ об.%. Зная $\omega_д^l$ и $\omega_д^t$, можно определить характеристические температуры для любого содержания ФГ в системе. Характерно, что по мере увеличения содержания наполнителя в ПВХ-системе изменяется дебаевская температура. В области концентраций наполнителя 0,3—20 об.% наблюдается рост температуры Дебая.

Наиболее существенно $\theta_д$ изменяется в области концентрации наполнителя 0,5—1 и 5—10 об.%, а в диапазоне 1—5 об.% $\theta_д$=const. Изменение $\theta_д^l$ для 10—20 об.% ФГ составляет 18 К. Анализ зависимости $\theta_д^t$ от φ показывает, что при концентрации ФГ 0,3—0,5 об.% ее величина уменьшается, и при 10—20 об.% ФГ изменения $\theta_д^t$ составляют 23 К.

Расчет дебаевского спектра с учетом соотношения (8) для трехмерного упругого континуума для исходного ПВХ и его систем (рис. 2) показал, что по сравнению с истинным спектром ПВХ спектр гетерогенной ПВХ-композиции несколько обеднен. Такое уменьшение количества степеней свободы проявляется в уменьшенном по сравнению с исходным ПВХ значении величины C_v композиционного материала (рис. 2) при T=const.

Анализ характера изменения $\theta_д^l$ и $\theta_д^t$ в зависимости от φ показал, что между E' и $\theta_д^l$, μ' и $\theta_д^t$ композиций наблюдается корреляционная взаимосвязь. С помощью метода наименьших квадратов установлено, что она имеет вид

$$E'=32{,}65\cdot10^4(\theta_д^l)^2-8\cdot10^6\theta_д^l-0{,}14\cdot10^9 \qquad (10)$$

$$\mu'=-0{,}2\cdot10^6(\theta_д^t)^2+3{,}6\cdot10^7\theta_д^t \qquad (11)$$

Таким образом, с помощью высокодисперсного ФГ можно направленно регулировать вязкоупругие и теплофизические свойства ПВХ-композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Т. 1/Под ред. Липатова Ю. С. Киев, 1986. 376 с.
2. *Колупаев Б. С.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 223.
3. *Колупаев Б. С.* Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем/Под ред. и с доп. Френкеля С. Я. Львов, 1980. 204 с.
4. *Липатов Ю. С., Бордюк Н. А., Волошин О. М., Колупаев Б. С.* // Пласт. массы. 1988. № 8. С. 30.
5. *Колупаев Б. С., Бордюк Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1499.
6. *Kono R.* // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. P. 1560.
7. *Дебай П.* Избранные труды. Л., 1987. 559 с.
8. *Годовский Ю. К.* Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
9. *Годовский Ю. К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976. 216 с.
10. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М., 1976. 472 с.

Ровенский государственный педагогический институт им. Д. З. Мануильского

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 28.03.89

N. A. Bordyuk, O. M. Voloshin, B. P. Dem'yanyuk, Yu. S. Lipatov, B. S. Kolupaev

THERMAL PROPERTIES OF MODIFIED POLYVINYL CHLORIDE

Summary

Thermal properties of PVC filled with waste of fertilizers production and phosphoric acid in a form of high-dispersed synthetic phosphogypsum have been studied. The specific heat capacity and phonon viscosity of PVC systems were calculated from temperature and concentrational dependences of viscoelastic properties of compositions in Deby approximation. The efficiency of usage of phosphogypsum as a filler of PVC was concluded.