

l-l – перехід в дисперсних полімерних системах термопласт-еластомер

На основі визначення питомої теплоємності та коефіцієнта теплопровідності для дисперсної полімерної системи термопласт-еластомер запропоновано методи, які забезпечують надійну фіксацію температури l-l- переходу в полімерах. Експериментально доведено дієвість запропонованих методів.

Особливості молекулярної структури полімерів (наявність довгих ланцюгових, розгалужених та сіткових молекул) діючи через надмолекулярну та топологічну структуру призводять до виникнення у високомолекулярних структурах трьох фізичних станів: склоподібного, високоеластичного та в'язкоплинного [1]. Дослідження властивостей полімерів у цих станах та зміни їх характеристик при переході із одного стану в інший (температур переходів, температурних інтервалів цих переходів та ін.) дозволяє отримувати інформацію про структуру цих систем та динаміку її зміни під дією різноманітних факторів (внесення наповнювачів, пластифікаторів, хімічного зшивання та ін.).

Ще одним із важливих переходів в невпорядкованій структурі полімерів слід вважати так званий перехід "рідина – рідина" або l-l-перехід, що проявляє себе вище T_c . l-l-перехід вказує на перетворення "рідини з фіксованою структурою" в дійсно рідкий стан. По суті, l-l-перехід є переходом із високоеластичного у в'язкоплинний стан [2].

Про існування такого переходу переконливо свідчать результати експериментальних досліджень [3 – 8]. Так за результатами рентгенодифракційних вимірювань, проведених на атактичному полістиролі, спостерігається значне зростання середньої відстані між ланцюгами макромолекули саме при температурі l-l-переходу (T_{ll}). [6]. За допомогою методу інфрачервоної спектроскопії фіксується особливо різке зниження міжмолекулярної рухливості у вузькому температурному інтервалі – по досягненню температури T_{ll} [7]. Саме з цієї температури починається різке зниження ступеня деполяризації флуоресценції, тобто локальної в'язкості флуоресцентних проб в полімері [3]. На перехід при T_{ll} до істинно рідкого стану також вказують результати дослідження методом парамагнітних зондів [8].

Набагато меншими в цьому плані є можливості теплофізичних методів. Дослідження з метою розширення можливостей теплофізичних методів у вивченні l-l-переходу в полімерах є науково актуальними та практично значимими.

Перехід із високоеластичного у в'язкоплинний стан, як відомо [1] пов'язаний із особливостями сегментального руху. Склевання або плавлення полімерного матеріалу є наслідком долання внутрішньомолекулярних та між-

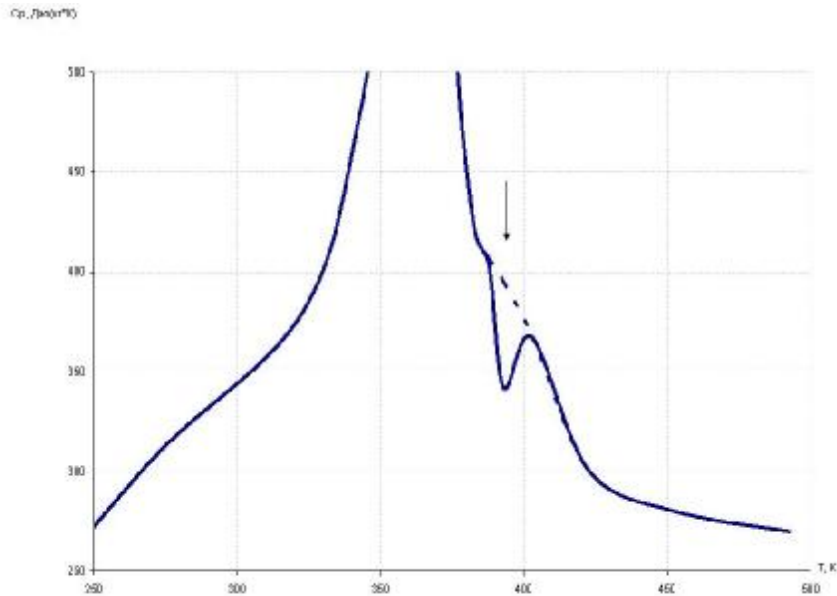


Рис.1. Температурна залежність питомої теплоємності ПЕВТ+40%ГК; стрілкою вказано *l-l*-перехід.

молекулярних бар'єрів. Врахування макромолекулярності полімеру та динамічного ближнього порядку приводить до висновку, що цей ближній порядок, існуючи у декількох зонах макромолекули, фактично закріплює їх взаємні положення тобто перешкоджає взаємному переміщенню макромолекул. Завдяки цьому полімер знаходиться у високоеластичному стані. Для переходу полімеру в істинний рідкий стан, що приводить до втрати пам'яті структури, необхідно подолати додаткові потенціальні бар'єри міжмолекулярної взаємодії. Тобто досягти температурного переходу із високоеластичного у в'язкоплинний стан. Саме можливість фіксації *l-l*-переходу означає отримання додаткової важливої інформації про структуру і властивості полімеру та динаміку її зміни під дією різноманітних факторів. Проте, *l-l*-перехід супроводжується незначними тепловими ефектами, що утруднює його фіксацію теплофізичними методами.

З метою розвитку можливостей калориметричного методу в плані дослідження *l-l*-переходу та динаміки зміни його характеристик під дією різноманітних впливів, нами запропоновано модернізацію вимірювальної комірки ДСК калориметра [9]. Завдяки особливості будови ДСК калориметра запропоновано два варіанти модернізації комірки: шляхом організації температурного поля комірки та шляхом часткового шунтування термобатарей. Вказана модернізація експериментально реалізована. Експериментальна перевірка на поліетилені високого тиску продемонструвала дієвість вказаної модернізації. Експериментально показано появу значних піків на термограмі ДСК калориметра при реалізації модернізації комірки в обох варіантах.

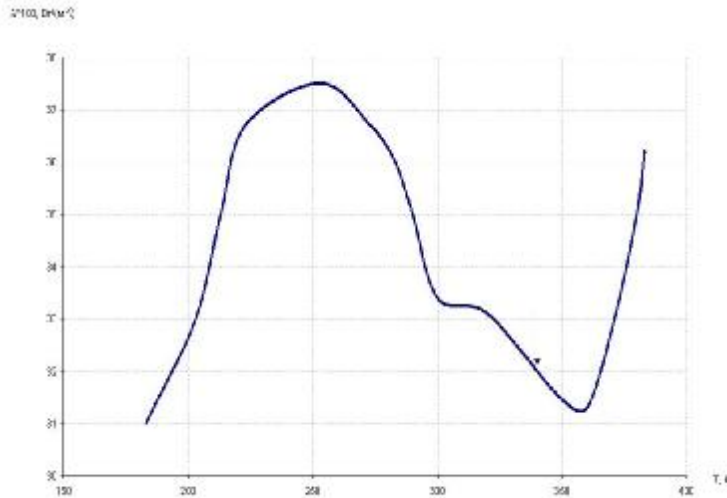


Рис.2. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності системи ПЕВТ+40%ГК; стрілкою вказано *l-l*-перехід.

На рис.1 подано калориметричну криву, отриману для зразку ПЕВТ+40%ГК серії ПЕВТ наповненого гумовою крихтою (ГК). Пунктиром показано вигляд калориметричної кривої, отриманої при використанні стандартної комірки ДКК калориметра. Як бачимо, використання стандартної комірки не викликає появу значного рефлексу плавлення. Використання запропонованої конструкції комірки забезпечує фіксацію потужних рефлексів в розплаві.

Також зроблено припущення, що експериментально підтвердилось, про можливість використання λ -калориметра для спостереження *l-l*-переходу у полімерах. Наявність у λ -калориметрі теплоприймача, який спирається на верхню частину досліджуваного зразка, дозволяє припустити, що при переході зразка у в'язкоплинний стан теплоприймач власною вагою стисне зразок. При цьому зразок почне витікати з-під теплоприймача. Зменшення товщини зразка призведе до зменшення його теплового опору, що відобразиться на термограмі у вигляді рефлексу, що відповідатиме температурі T_{ll} .

Про підтвердження висунутої гіпотези свідчать результати експериментальних досліджень проведених за допомогою λ -калориметра ИТ- λ 400. Проведені дослідження концентраційного ряду системи ПЕВТ-ГК. На рис.2. представлено характерну криву температурної залежності коефіцієнта теплопровідності дисперсної полімерної системи ПЕВТ+40%ГК.

Використання серійного λ -калориметра та модернізованої комірки ДСК-калориметра для дослідження *l-l*-переходу забезпечує достатньо високу чутливість такого роду вимірювань. Це дає додаткову інформацію про структуру системи та динаміку її зміни, що розширює можливості теплофізичних методів дослідження. Запропоновані методи забезпечують надійну фіксацію температури переходу полімеру у в'язкоплинний стан. Це необхідно враховувати, наприклад, при переробці полімерних матеріалів шляхом екструзії, методом пресування та ін. Забезпечення експериментального дослідження *l-l*-переходу від-

криває додаткові можливості аналізу реологічної поведінки полімерних розплавів, структури та динаміки її зміни при внесенні різного роду наповнювачів теплофізичними методами.

Література:

1. *Бартнев Г.М., Бартнева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия. – 1992. – 384 с.
2. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 256с.
3. *Boyer R.* // Journal of Macromolecular Science. B. Physics. – 1980. – V.18, №5. – P.461-553; 563-651.
4. *Лобанов А.М., Френкель С.Я.* // Высокомолекулярные соединения. – 1980. – Т.22, №5. – С.1045-1055.
5. *Enns J., Boyer R.* // Order in the Amorphous State of Polymers. / N.Y.: Plenum. – 1987. – P. 221-249.
6. *Hatakeyama T.* // Journal of Macromolecular Science. B. Physics. – 1982. – V. 21, №2. – P. 299-305.
7. *Берштейн В.А., Петкевич М.З., Разгуляева Л.Г., Степанов В.А.* // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Т. 20, №12. – С. 2681 – 2687.
8. *Axelsson D., Mandelkern L.* // Journal of polymer science. Polymer physics edition. – 1978. – V. 16. №6. – P.1135-1139.
9. *Кирилов Д.В., Левченко В.В., Янчевський Л.К., Сичкар Т.Г., Шут М.І.* Калориметрична комірка для дослідження переходу із високо еластичного у в'язкоплинний стан (*l-l*-перехід) у полімерах // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету. – Випуск 12. – Рівне: РДГУ, 2007. – С. 89-91.

Kirilov D.V., Sichkar T.G., Yanchevskiy L.K.

l-l transition in thermoplast-elastomer disperse polymer system

SUMMARY

Methods of dependable polymer l-l transition temperature fixation based on heat capacity and heat conductivity coefficient determination for the thermoplast-elastomer disperse polymer system have been proposed. Suggested methods efficacy have been experimentally demonstrated.

Кирилов Д.В., Сичкар Т.Г., Янчевский Л.К.

l-l-переход в дисперсных полимерных системах термопласт-эластомер

АНОТАЦИЯ

На основе определения удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности для дисперсной полимерной системы термопласт-эластомер предложены методы, которые обеспечивают надежную фиксацию температуры l-l перехода в полимерах. Экспериментально доказано действенность предложенных методов.