

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III

№ 11

1961

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ НА ХОД ТЕПЛОЕМКОСТИ В ИНТЕРВАЛЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ

М. В. Волькенштейн, Ю. А. Шаронов

Введение

Как известно, стеклование низкомолекулярных жидкостей и полимеров и размягчение стекол представляют собой кинетические, релаксационные процессы, а не термодинамические, равновесные переходы [1—5].

Несколько лет назад в работе [6] была развита теория стеклования, построенная на основе простейшей кинетической модели, характеризуемой одним временем релаксации. Исследовалось поведение кинетических единиц, которые могут находиться в двух состояниях с различными энергиями, разделенных энергетическим барьером. Эта теория, выражаясь в математической форме представления, изложенные в работах [1—5], дает качественное объяснение основных явлений, наблюдавшихся при стекловании и размягчении стекол. Теорией непосредственно объясняется смещение температуры стеклования T_c при изменении скорости охлаждения, изломы на кривых зависимости энталпии и удельного объема от температуры, наличие максимума теплоемкости в точке размягчения и изменение его положения и высоты при изменении скорости нагревания. Теория дает описание гистерезисных явлений при стекловании, хорошо объясняет стеклование веществ с водородными связями [7]. На основе этой теории удалось рассмотреть особенности рассеяния света в стеклах [8, 9], а также новые явления, обнаруженные при исследовании стеклования методом люминесценции [5, 9—11] и поляриметрии [5, 9, 12].

Однако эта теория не дает количественного истолкования экспериментальных результатов. Попытка проанализировать с помощью простейшей модели данные Журкова и Левина, полученные ими при изучении теплоемкости [13], не увенчалась успехом: приблизительное количественное согласие теории и опыта получается лишь при совершенно неправдоподобных значениях энергий активации. Этому не приходится удивляться, так как теория не учитывает кооперативности процессов стеклования и размягчения, а также наличие спектра времен релаксации.

Мы поставили своей задачей получение точных количественных данных, непосредственно характеризующих динамику процессов стеклования и размягчения. Из кинетической теории вытекает, что отжиг существенно влияет на размягчение стекла. Поэтому мы считали необходимым детально исследовать это влияние. При длительном отжиге при температурах более низких, чем T_c , должно возникать изменение структуры аморфного вещества, в результате которого взаимодействие кинетических единиц увеличивается. Следовательно, кооперативный характер размягчения стекла должен быть тем более резко выражен, чем больше время отжига. Таким образом, соответствующие опыты могут дать информацию, необходимую для усовершенствования теории путем учета кооперативности процесса.

Для решения этих задач мы применили метод измерения неравновесной теплоемкости. Такой метод позволяет получать достаточно точные

результаты, характеризующие термическое поведение стекла. Ранее Журковым и Левиным [13] были получены интересные результаты, показывающие, что теплоемкость размягчаемого полимера имеет максимум в области размягчения, причем положение и высота этого максимума зависят от скорости нагревания. Однако в работе [13] никак не учитывался отжиг образца. Этим в значительной мере обесцениваются количественные выводы авторов. Общий качественный вывод о релаксационной природе процесса безусловно правилен и однозначно вытекает из опытов, проведенных в работе [13].

Методика эксперимента

Нами была разработана точная методика, подобная примененной в работе [13], но с некоторыми изменениями. Для того чтобы на тепловые эффекты, связанные с релаксационными свойствами вещества, не накладывались явления теплопроводности,

нужно было обеспечить безнерциональные условия опыта. Это достигалось тем, что концентрированный раствор полимера наносился на три медные проволоки. После улетучивания растворителя на проволоках оставался тонкий слой полимера. Одна проволока (Р_{НО} рис. 1 и 2) толщиной 0,14 мм и длиной около 98 м служила для нагревания образца, другие — толщиной 0,05 мм и длиной около 17 м



Рис. 1. Схема намотки проволоки на стержни

каждая — для измерения температуры и создания адиабатических условий опыта (R_T и R_{AO}). Нагревательная проволока наматывалась в один ряд на стержни с резьбой, расположенные на некотором расстоянии друг от друга (рис. 1).

Расстояние между витками проволоки (0,3 мм) задавалось шагом резьбы стержней. Между витками нагревательной проволоки помещались витки двух других проволок. После многократного нанесения раствора на проволоках образовывался слой полимера толщиной 0,15—0,20 мм, который склеивал проволоки в единую ленту. Остатки растворителя удалялись высушиванием в течение нескольких суток в вакуумной сушилке при температуре выше температуры размягчения полимера T_C на 30—40°. Затем нагретая лента скатывалась в катушку, которая подвешивалась на молибденовых вводах в вакуумной колбе. В приготовленном таким способом образце тепловое равновесие устанавливалось за доли секунды при скорости нагревания 0,5 град/мин. Измерения проводились при давлении порядка 5·10⁻⁵ мм рт. ст., чем обеспечивались малые тепловые потери вследствие теплопроводности воздуха.

Для сведения к минимуму тепловых потерь за счет лучеспусканья катушка окружалась экраном из тонкой никелированной алюминиевой фольги. На экран наматывалась проволока для нагрева R_{НЭ} и две обмотки R_{AЭ1} и R_{AЭ2} из тонкой медной проволоки, служащие для создания адиабатических условий опыта (рис. 2). В цепь нагрева экрана помимо нагревательной обмотки входят два реостата R₁ и R₂, сопротивления которых подбирались так, чтобы скорость нагревания экрана была несколько меньше, чем скорость нагревания образца. Во время опыта температура экрана автоматически следовала за температурой образца с точностью не ниже 0,03°. Это достигалось с помощью тиристорного реле (IV) и мостовой схемы (I, рис. 2) с зеркальным гальванометром в диагонали моста. Два плеча моста были образованы сопротивлениями R_{AO} и R_{AЭ1}, а два других — переменными сопротивлениями R₃ и R₄, с помощью которых мост балансировался, когда температуры образца и экрана были равны. Датчиком тиристорного реле служило фотосопротивление ФСК-2. При одинаковой температуре экрана и образца мост сбалансирован, зайчик гальванометра попадает на фотосопротивление, реле выключено и в цепь нагрева экрана включены оба реостата R₁ и R₂. При изменении температуры образца балансировка моста нарушается, зайчик отклоняется, сопротивление датчика изменяется и включается реле, которое замыкает реостат R₁, увеличивая тем самым скорость нагрева экрана на то время, пока температура экрана не достигнет температуры образца.

Для того чтобы температура экрана плавно следовала за температурой образца особенно при температурах, сильно отличающихся от комнатной, вакуумная колба помещалась в электропечь. Печка имела обмотку из тонкой медной проволоки R_{НП}, образующую с обмоткой R_{AЭ2} экрана плечи моста II, который вместе с тиристорным реле V поддерживал температуру печки во время опыта ниже температуры экрана на 1—2°.

Эта же мостовая схема с тиристорным реле использовалась для поддержания по-

стоянной температуры отжига образца. Температура отжига задавалась переменным сопротивлением R_0 , которое включалось в мостовую схему вместо обмотки экрана на R_{A22} .

Охлаждение образца от температуры, превышавшей T_c , до температуры отжига осуществлялось за счет теплообмена с окружающей средой. Скорость охлаждения варьировалась изменением условий теплообмена путем изменения давления в колбе. При охлаждении образца с большими скоростями поверхность колбы охлаждалась жидким азотом. Скорости охлаждения варьировались в пределах от 0,1 град/мин до 6 град/мин.

Для измерения температуры образца использовалась третья мостовая схема (рис. 2, III) с сопротивлением измерительной обмотки образца R_T в одном из плечей и зеркальным гальванометром ГЗС-47 в диагонали моста. Температура отсчитывалась по отклонению зайчика гальванометра. Через каждые 10° мост балансировался включением

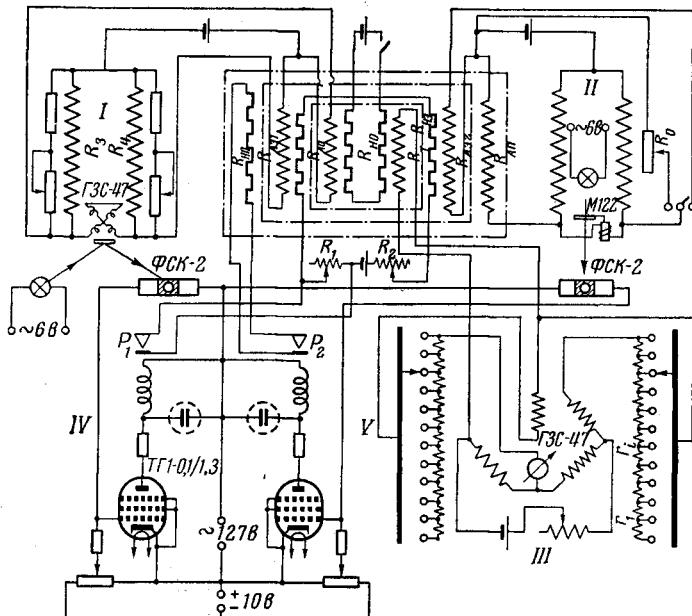


Рис. 2. Схема электрической части установки

добавочных сопротивлений r_i . Одновременно при помощи того же переключателя изменялось сопротивление в цепи гальванометра таким образом, чтобы отклонению зайчика на всю шкалу соответствовало изменение температуры образца на 10°. Температура образца измерялась таким образом в интервале от 0 до 120° с относительной точностью 0,01°.

Суммарная теплоемкость полимера и медной проволоки вычислялась по формуле:

$$C = 0,239u^2 / Rt,$$

где u — напряжение батареи нагрева; R — среднее сопротивление нагревательной проволоки в температурном интервале измерения; t — время, необходимое для нагревания на один градус. Измерения производились через 0,5°, а в интервале размягчения через 0,25°. Теплоемкость полимера определялась по разности теплоемкости системы полимер + медная проволока и теплоемкости медной проволоки.

Мы исследовали образцы переосажденного поливинилацетата (ПВА) и полистирола (ПС) с молекулярным весом порядка 10⁶.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты приведены на рис. 3—7. Кривые теплоемкости на рис. 3 соответствуют разным скоростям нагревания при одном и том же времени отжига (1 сутки) при температуре 21°. Отметим, что задавалась постоянная скорость подачи тепла, а не скорость повышения температуры, которая менялась во время опыта. Однако при данной скорости подачи тепла скорости изменения температуры в застеклованном

и жидким состояниях были постоянными. В дальнейшем будет указываться скорость нагревания выше температуры размягчения. Кривые $C_p(T)$ проходят через максимум в интервале размягчения, причем температура, соответствующая максимуму, и его величина растут с ростом скорости нагревания.

Естественно думать, что отжиг должен существенно влиять на вид кривой $C_p(T)$. Ниже T_c времена релаксации измеряются десятками часов, поэтому при продолжительном отжиге состояние стекла может изменяться, приближаясь к равновесному. При

последующем быстром нагревании может возникнуть максимум C_p . Напротив, если не проводить отжига, но быстро охладить, а затем нагревать образец, максимума может и не быть. В работе [13] также исследовался ПВА. Образец фактически подвергался отжигу в промежутках между опытами при комнатной температуре, немногим более низкой, чем T_c . Именно этим обстоятельством объясняются наблюдавшиеся максимумы. В самом деле, как показано на рис. 4, при нагревании застеклованного образца с разными скоростями сразу же после охлаждения со скоростью 6 град/мин максимум фактически отсутствует (кривая 4).

Энтальпия стекла H стремится при отжиге к равновесному значению. Она равновесна при $T > T_c$. Поэтому в интервале размягчения изменение

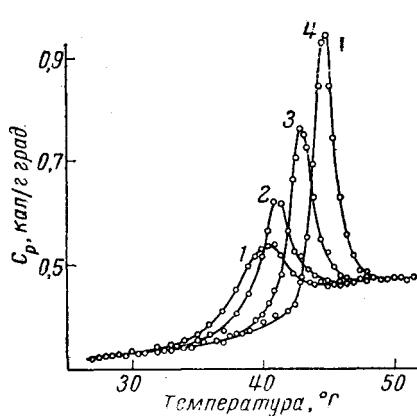
Рис. 3. Зависимость высоты и положения максимума теплоемкости поливинилацетата скорости нагревания при одном и том же времени отжига:

1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1,4; 4 — 2,8 град/мин.
Время отжига 1 сутки при 20,5°

H должно зависеть от времени отжига (см. далее рис. 5). В работе [13] указывается, что это изменение во всех опытах с ПВА одинаково. По-видимому, этот результат объясняется малыми различиями во временах фактически проводившегося отжига в различных опытах.

Мы провели подробное исследование влияния отжига на $C_p(T)$ и $H(T)$. На рис. 4 показана зависимость $C_p(T)$, а на рис. 5 — зависимость $H(T)$ для разных времен отжига при одной и той же температуре 21°. Скорость предварительного охлаждения была также 6 град/мин. Нагревание после отжига в этих опытах производилось с одинаковой скоростью 0,5 град/мин. (такой же, как для кривой 1 на рис. 4). Изменение энтальпии в процессе отжига оценивалось по изменению общего количества тепла, сообщенного полимеру при последующем нагревании от температуры отжига до температуры, превышающей T_c . Оказывается, что величина максимума на кривой $C_p(T)$ примерно линейно растет с увеличением времени отжига. Рис. 5 показывает, что энтальпия действительно стремится к равновесному значению при отжиге.

Как это следует из очевидных физических соображений и из кинетической теории стеклования [6], стекло может прийти в состояние с энтальпией H_0 при $T_0 < T_c$ двумя способами. Во-первых, при охлаждении от $T > T_c$ до T_0 со скоростью q_1 и при последующем отжиге при T_0 и, во-вторых, при охлаждении с некоторой другой скоростью $|q_2| < |q_1|$ без отжига (рис. 6). На рис. 5 показано влияние скорости охлаждения на $H(T)$ в опытах без отжига. Нагревание производилось со скоростью 0,5 град/мин. Из рис. 5 (кривая 3) следует, что охлаждение от $T > T_c$ до 21° со скоростью 0,2 град/мин без отжига эквивалентно охлаждению со скоростью 6 град/мин с последующим отжигом при этой же температуре в течение 17 часов.



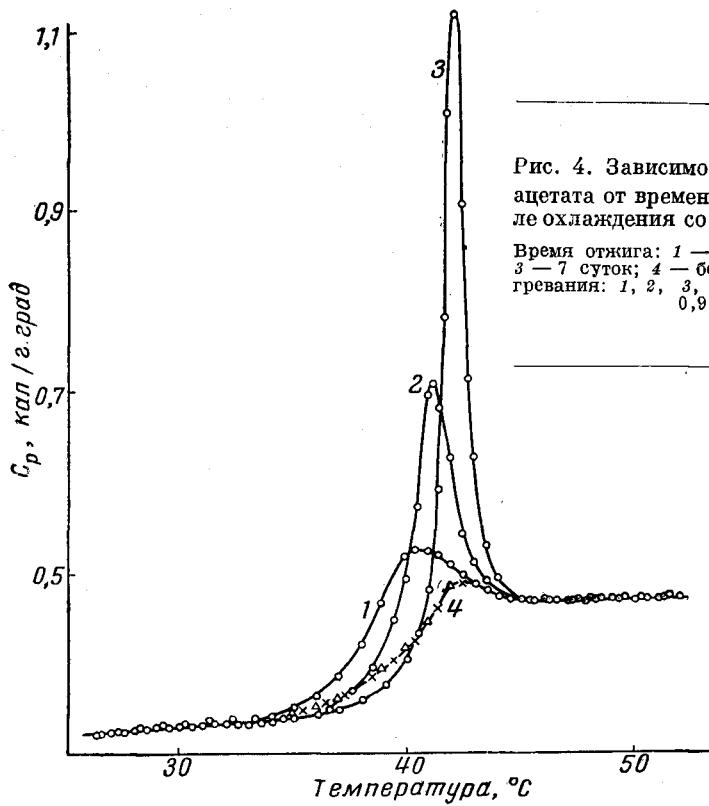


Рис. 4

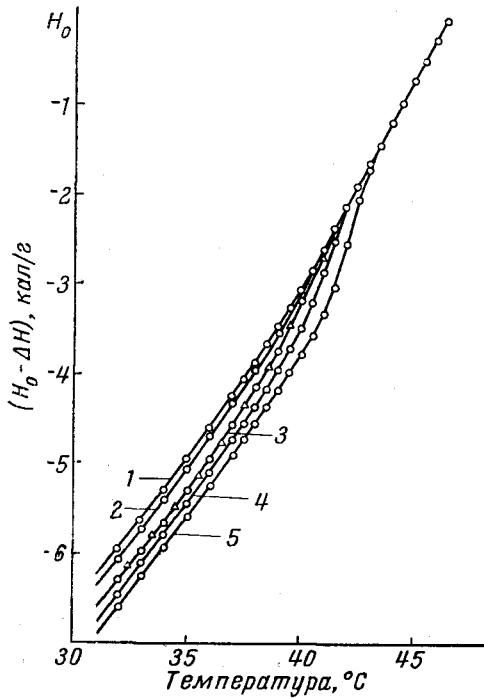


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $C_p(T)$ поливинил-
акетата от времени отжига при 21° по-
сле охлаждения со скоростью 6 град/мин.
Время отжига: 1 — 17 часов; 2 — 2 суток;
3 — 7 суток; 4 — без отжига. Скорость на-
гревания: 1, 2, 3, Δ — 0,5 град/мин, \times —
0,9 град/мин

Рис. 5. Зависимость температурного
хода энталпии поливинилацетата от
времени отжига и скорости охлаждения:

1, 2 Δ — нагревание без отжига после охлаж-
дения со скоростью 6 град/мин, 2,7 град/мин
и 0,2 град/мин, соответственно; 3, 4, 5 — от-
жиг при 21° 17 часов, 2 суток и 7 суток, соот-
ветственно, после охлаждения со скоростью
6 град/мин. Скорость нагревания 0,5 град/мин
для всех кривых;

Рис. 6. Схема зависимости температур-
ного хода энталпии от скорости охлаж-
дения и времени отжига

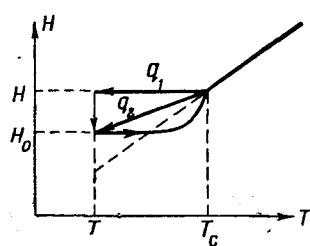


Рис. 6

Аналогичные результаты по влиянию отжига на $C_p(T)$ и $H(T)$ получены при исследовании полистирола (рис. 7).

Таким образом, нашими опытами установлено весьма существенное влияние отжига на термические свойства (C_p и H) полимерных стекол. Получены количественные данные, характеризующие это влияние. Теоретический анализ полученных результатов, требующий учета кооперативности соответствующих процессов, будет дан в следующей работе.

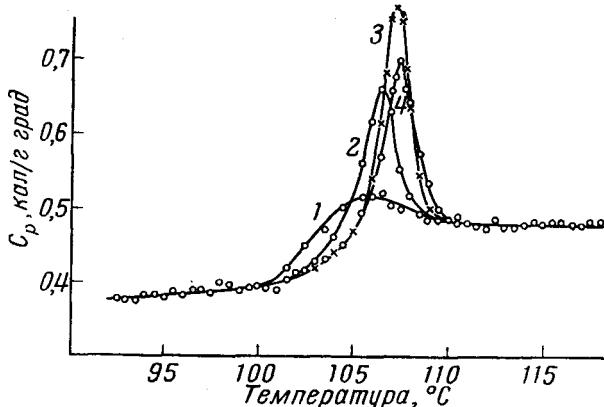


Рис. 7. Зависимость $C_p(T)$ полистирола:

1, 2, 3 — отжиг при 95° 1 час, 10 часов и 2 суток, соответственно.
Скорость нагревания 0,6 град/мин; 4 — отжиг 10 часов при 95° ,
скорость нагревания 1,5 град/мин.

Необходимо указать, что сходные результаты получены в работе Сидоровича и Кувшинского, исследовавших влияние отжига на температурный ход удельного объема полистирола при нагревании [14].

Выводы

Методом динамической теплоемкости исследовано размягчение некристаллизующихся стеклообразных полимеров — поливинилацетата и полистирола. Установлено, что температурный ход теплоемкости существенно зависит от: 1) скорости нагревания, 2) отжига при температурах ниже температуры стеклования, 3) скорости предварительного охлаждения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
2. R. Davies, G. Jones, Advances in Physics, 2, 370, 1953.
3. W. Katzman, Chem. Revs., 43, 219, 1948.
4. G. Jones, Glass, Methuen.
5. М. В. Волькенштейн, Тр. III. Всесоюзн. совещ. по стеклообразному состоянию, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
6. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 26, 2204, 1956.
7. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Труды X Всесоюзн. конф. по спектроскопии, Изд. Львовск. Ун-та, 1957.
8. М. В. Волькенштейн, Докл. АН СССР, 116, 207, 1957.
9. М. В. Волькенштейн, Оптические свойства вещества в стеклообразном состоянии. Сб. Тр. памяти акад. Г. С. Ландсберга, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
10. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Разговорова, Оптика и спектроскопия, 4, 414, 1958.
11. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Разговорова, Оптика и спектроскопия, 7, 505, 1959.

12. И. А. Б о л о т и н а, Труды III Всесоюзн. совещ. по стеклообразному состоянию, Изд. АН СССР, М.-Л., 1960.
13. С. Н. Ж у р к о в, Б. Я. Л е в и н, Сб. работ, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, М.-Л., 1950, стр. 260.
14. А. В. С и д о р о в и ч, Е. В. К у в ш и н с к и й, Заводск. лабор., 1959, № 9, 1124.

EFFECT OF ANNEALING OF POLYMER GLASSES ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HEAT CAPACITY IN THE SOFTENING RANGE

M. V. Volkenshtein, Yu. A. Sharonov

S u m m a r y

A set-up has been devised for investigating the change with temperature of the heat capacity of polymers at heating rate up to 3 degrees/min. The relation between the temperature dependence of the heat capacity and enthalpy of polyvinylacetate and polystyrene of molecular weight ca. 10^6 and the heating rate and annealing time at 15—20° below the softening temperature T_s has been determined. The $c_p(T)$ curve passes through a maximum in the softening region. The size and position of the maximum depend upon the heating rate and annealing time. The maximum is almost absent on heating after quick cooling without annealing. The enthalpy of the glass changes during annealing, tending to an equilibrium value. The dependence of the temperature function of heat capacity and enthalpy upon the rate of preliminary cooling has been determined for polyvinylacetate on heating without annealing. The results are qualitatively explainable by the kinetic theory of vitrification.