

КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ И РАЗМЯГЧЕНИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Ю. А. Шаронов, М. В. Волькенштейн

В предыдущей работе [1] были описаны результаты, полученные при исследовании влияния отжига на размягчение некристаллизующихся стеклообразных полимеров. Было установлено существенное влияние отжига и скорости последующего нагревания на температурный ход теплоемкости — на появление максимума C_p , его высоту и положение. Цель настоящей работы состояла в детальном исследовании природы явлений, происходящих при отжиге и размягчении поливинилацетата (ПВА). Методика исследования описана в статье [1].

Модельная кинетическая теория стеклования и отжига, развитая Волькенштейном и Птицыным [2], дает качественное истолкование этих явлений, но не претендует на их количественное объяснение, так как не учитывает кооперативного характера движений частиц в конденсированной фазе. Кооперативность выражается в зависимости кинетических свойств любой данной частицы от состояния ее соседей. Птицын провел учет кооперативности, рассматривая отжиг стекол при постоянной температуре, и показал, что время релаксации τ таких величин, как удельный объем V или энталпия H , должно зависеть от степени отклонения этих величин от равновесных значений [3]. Именно этим обстоятельством объясняется то, что приближение к равновесию при одной и той же температуре происходит быстрее со стороны положительных отклонений от равновесия, чем со стороны отрицательных [4]. Готлиб и Птицын [5] усовершенствовали теорию отжига, применив к ней общие положения кинетики кооперативных процессов, разработанные ими совместно с одним из нас [6].

Мы провели экспериментальное исследование зависимости τ от $H - H_e$ (H_e — равновесные значения энталпии, определенные экстраполированием зависимости $H(T)$ при $T > T_c$ на область $T < T_c$). Как указано в [1], изменение энталпии в процессе отжига может быть определено по изменению общего количества тепла, сообщенного полимеру при последующем нагревании от температуры отжига до $T > T_c$ (T_c — температура размягчения). При $T > T_c$ $H = H_e$. Время релаксации определялось из соотношения

$$H - H_0 = (H_0 - H_e) e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где H_0 — начальное значение энталпии (при $t = 0$). Следовательно,

$$\frac{1}{\tau} = - \frac{d \ln (H - H_e)}{dt}. \quad (2)$$

В отсутствие кооперативности при постоянной температуре τ должно быть постоянным и, следовательно, $\ln(H - H_e)$ должен линейно зависеть от времени. Опыт дает криволинейную зависимость (рис. 1). τ определялось по углу наклона касательных к кривой $\ln(H - H_e) / (H_0 - H_e)$. Зависимость $\ln \tau$ от $H - H_e$ была исследована при температурах 21

и $29,5^\circ$ ($T_c \sim 40^\circ$) и оказалась в обоих случаях линейной, причем наклон прямых независим от температуры (рис. 2). Мы получили

$$\tau = \tau_e e^{-a(H - H_e)}, \quad (3)$$

где τ_e значение τ при $H = H_e$, а коэффициент a равен $7,83 \text{ кал}^{-1}\text{с}$. «Равновесное» время релаксации τ_e зависит от температуры. В интервале от 5 до 32° эта зависимость может быть представлена формулой

$$\tau_e = \tau_0 e^{-bT(\text{°C})}, \quad (4)$$

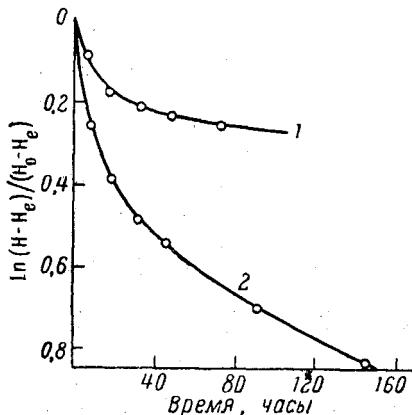


Рис. 1

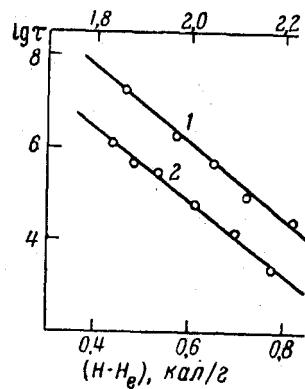


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость разности между неравновесным и равновесным значениями энталпии от времени отжига при температурах: 1 — 21° ; 2 — $29,5^\circ$

Рис. 2. Зависимость времени релаксации энталпии от разности неравновесных и равновесных значений энталпии при температурах: 1 — 21° ; 2 — 29° .

Цифры на оси абсцисс вверху относятся к отжигу при 21° , внизу — при $29,5^\circ$

где $\tau_0 = 2,0 \cdot 10^{21}$ часов, $b = 1,32 \text{ град}^{-1}$. Полученные из опыта и вычисленные по формулам (3) и (4) τ для разных T и $H - H_e$ приведены в таблице.

Сравнение опытных и вычисленных по формулам (3) и (4) значений времени релаксации τ (в часах)

$t^\circ, \text{ С}$	$H - H_e, \text{ кал/с}$	$\ln \tau$		$t^\circ, \text{ С}$	$H - H_e, \text{ кал/с}$	$\ln \tau$		$\ln \tau_e$
		найдено	вычислено			найдено	вычислено	
29,5	0,780	3,37	3,94	21,0	1,862	7,27	6,70	21,28
29,5	0,702	4,12	4,55	21,0	5,0	4,462	6,99	42,4
29,5	0,615	4,74	5,14	21,0	16,5	2,646	6,63	27,22
29,5	0,536	5,41	5,85	21,0	21,0	1,972	5,96	21,28
29,5	0,485	5,70	6,15	21,0	26,2	1,175	5,09	14,54
29,5	0,435	6,10	6,54	21,0	28,0	0,935	4,88	13,04
21,0	2,224	4,40	3,87	21,28	29,5	0,771	4,90	10,05
21,0	2,126	4,94	4,63	21,28	30,6	0,487	4,68	9,61
21,0	2,052	5,71	5,21	21,28	32,6	0,331	3,63	3,38
21,0	1,972	6,27	5,84	21,28	—	—	—	5,97

В уравнении (4) можно перейти от температурной зависимости к зависимости τ_e от равновесных значений энталпии H_e . H_e в исследованном интервале линейно зависит от температуры:

$$T = \frac{H_e - H'_e}{c}, \quad (5)$$

где H'_e — константа. Из (3) и (4) следует:

$$\tau = \tau_0 e^{bH'_e/c} e^{-(b/c)H_e} e^{-a(H-H_e)}. \quad (6)$$

Если бы энталпия была единственным параметром, определяющим поведение стекла, то должно было бы соблюдаться соотношение

$$\tau = \tau_0 e^{-a' H}, \quad (7)$$

где τ_0 не зависит от T и, следовательно, от H_e . Это имеет место, если в (6)

$$b/c = a = a'. \quad (8)$$

В нашем случае $c = 0,47$ кал/г·град и $b/c = 2,8$ г/кал и (8) не соблюдается. Мы видим, что в области $T < T_c$ релаксационное поведение стекла зависит не только от H , но и от независимой переменной H_e (или $H - H_e$).

Следует отметить, что при нахождении количественной зависимости τ от T и $H - H_e$ в форме (3), (4) τ определялось из опытов, которые проводили в одном и том же режиме предварительного охлаждения, отжига и нагревания. Образец вначале нагревали до $T > T_c$, затем охлаждали с одной и той же скоростью до температуры отжига, отжигали и нагревали со скоростью 0,5 град/мин. Если бы при любом режиме релаксационные свойства однозначно определялись величинами T_e и $H - H_e$, то можно было бы ожидать однозначной зависимости между высотой максимума на кривой $C_p(T)$ и значением $H - H_e$, определенным для любых условий опыта при одной и той же температуре. На рис. 3 представлена зависимость высоты максимума $C_p(T)$ от значения $H - H_e$, измеренного при 32° при разных временах и температурах отжига и при разных скоростях предварительного охлаждения. Скорость нагревания была одинаковой и равнялась 0,5 град/мин. Экспериментальные точки располагаются вблизи единой кривой, однако в области малых $H - H_e$ имеется значительный разброс точек; особенно выпадают из общего хода кривой точки, обозначенные крестиками и соответствующие последовательному отжигу при двух разных температурах. Ковач [7], исследовавший релаксацию удельного объема, показал, что кинетика приближения к равновесию при постоянной температуре и одинаковых отклонениях удельного объема от равновесных значений зависит от пути достижения этого состояния, т. е. от предыстории образца. В нашем исследовании предыстория для всех образцов была одинаковой и мы этих явлений не наблюдали. Отметим, что Кувшинский и Сидорович [8], исследовавшие релаксацию удельного объема ПВА и атактического полистирола в процессе отжига при постоянной температуре, наблюдали зависимость τ от T и от разности $V - V_e$ неравновесного и равновесного объема, подобную найденной нами зависимости τ от T и $H - H_e$.

В работе [1] были приведены кривые $C_p(T)$ для ПВА, полученные при различных временах отжига. Мы продолжили эти измерения, проведя их в условиях весьма длительного отжига — 1, 8 и 40 суток. Дальнейшее увеличение времени отжига приводит к чрезвычайно большому увеличению высоты максимума C_p и к некоторому его смещению в область более

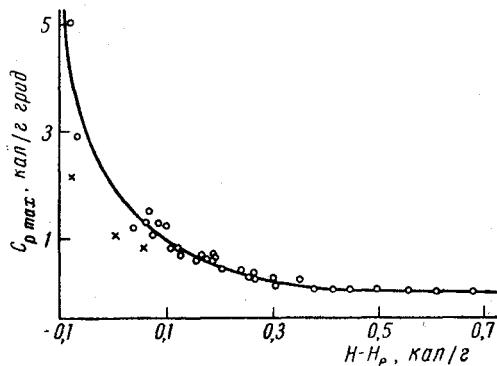


Рис. 3. Зависимость максимума на кривой $C_p(T)$ от разности между неравновесным и равновесным значениями энталпии, определенной при 32°

высоких температур (рис. 4). Все данные получены при скорости нагревания 0,5 град/мин. При времени отжига, равном 40 суткам, теплоемкость в максимуме практически бесконечна. Интегрирование $C_p(T)$ дает зависимость энталпии от температуры, представленную на рис. 5. Мы видим, что при очень длительном отжиге энталпия практически испытывает разрыв при $T = T_c$ и зависимость $H(T)$ оказывается совершенно подобной зависимости, соответствующей фазовому переходу первого рода — например, плавлению кристалла.

Необходимо подчеркнуть, что исследуемый нами ПВА аморфен. Для проверки были сняты рентгенограммы исследованного образца, подвергнутого длительному отжигу более 40 суток. На рентгенограммах наблюдается только аморфное гало.

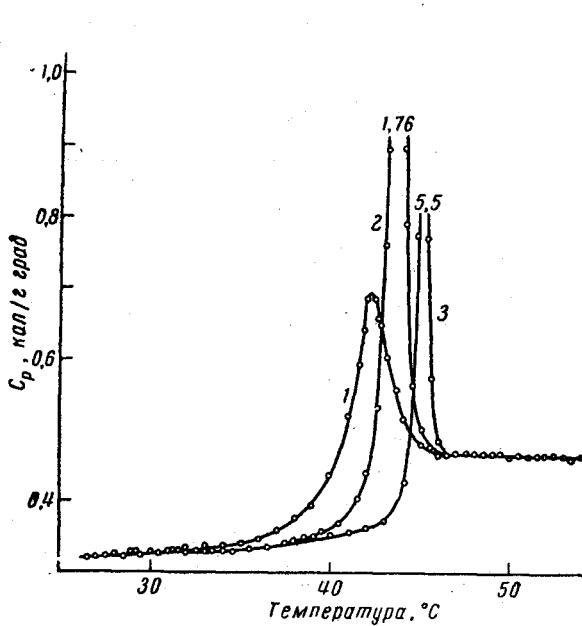


Рис. 4

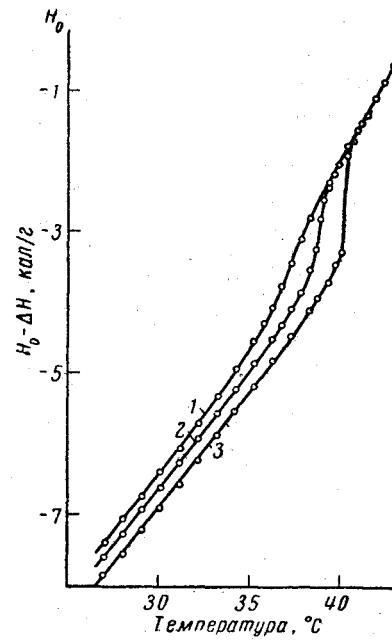


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость теплоемкости ПВА от температуры при нагревании со скоростью 0,5 град/мин после отжига при температуре 21°:

1 — отжиг 1 сутки; 2 — отжиг 8 суток; 3 — отжиг 40 суток. Цифры у кривых указывают максимальное значение теплоемкости

Рис. 5. Зависимость энталпии ПВА от температуры при режимах нагревания и отжига, указанных на рис. 4

Таким образом, нам удалось наблюдать переход в аморфном полимере, имитирующий фазовый переход первого рода. Этот факт можно считать прямым доказательством кооперативного характера движений частиц в конденсированном состоянии. Как известно, разрывы в значениях основных термодинамических величин при низкой температуре могут быть объяснены только при учете кооперативности (см. например [9]). Очевидно, что наблюдаемый нами разрыв $\Delta H = 1,5$ кал/г характеризует не термодинамический переход, а кинетику процесса, так как величина, скорость и положение перехода зависят от времени отжига и скорости нагревания. В то же время наблюдаемый ход $H(T)$, по-видимому, отражает изменение ближнего порядка, возникающее при длительном отжиге.

При нагревании ПВА, отожженного в течение 40 суток, наблюдается аномальное изменение температуры в интервале перехода. Температура образца, нагреваемого в условиях постоянной подачи тепла ($0,23 \text{ кал/г} \cdot \text{мин}$), вначале растет, а затем, в области максимума C_p , убывает и далее возрастает снова (рис. 6). Понижение температуры можно объяснить тем, что при некотором ее значении происходит кооперативное увеличение подвижности в системе и, следовательно, уменьшение времени релаксации. Этот процесс имеет, как всегда, характер обратной связи [10] и протекает лавинообразно. Кривые $H(T)$ на рис. 5 в области размягчения представляют приближение к равновесию со стороны $H - H_e < 0$. Уменьшение температуры на кривой рис. 6 показывает, что T убывает при приближении H к H_e , если $H - H_e < 0$, в соответствии с формулой (3).

Мы благодарим Е. В. Кувшинского за ценные замечания.

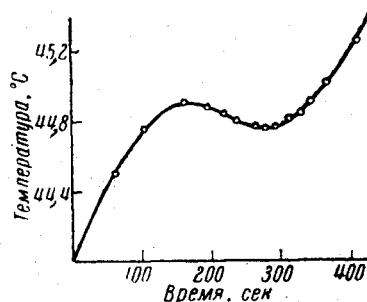


Рис. 6. Зависимость температуры от времени в интервале размягчения ПВА, отожженного 40 суток

Выходы

Методом динамической теплоемкости исследованы релаксационные свойства поливинилацетата. Показано, что в этих свойствах полимера в стеклообразном состоянии проявляется кооперативный характер подвижности макромолекул. Изучено влияние длительного отжига на размягчение полимера. Установлено, что при очень длительном отжиге размягчение некристаллизующегося аморфного полимера имитирует фазовый переход первого рода.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Ю. А. Шаронов, Высокомолек. соед., 3, 1739, 1962.
2. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 25, 2204, 1956.
3. О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 103, 1045, 1955.
4. R. O. Davis, G. O. Jones, Proc. Roy. Soc., A 217, 26, 1953.
5. Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын, Физика твердого тела, 3, 3383, 1961.
6. М. В. Волькенштейн и др., Физика твердого тела, 3, 420, 1961.
7. A. J. Kovacs, J. Polymer Sci., 30, 131, 1958.
8. А. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Тезисы VI научной конференции института высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград, 1959.
9. Н. Террэглей, Changes of State, London, 1956.
10. М. В. Волькенштейн, Биофизика, 6, 257, 1961.

CO-OPERATIVE EFFECTS IN THE ANNEALING AND SOFTENING OF POLYVINYLACETATE

Yu. A. Sharonov, M. V. Volkenshtein

Суммарный

The relaxation properties of polyvinylacetate have been investigated by the dynamic heat capacity method. It has been shown that the co-operative character of the mobility of macromolecules is manifested in these properties of the polymer in the glassy state. At temperatures below the glass transition point the relaxation time is to a first approximation exponentially dependent upon the temperature and the degree of deviation of enthalpy from the equilibrium values. The effect of prolonged annealing upon the softening of PVA has been investigated. It has been found that for very long annealing times the softening of the non-crystallizing polymer imitates first order phase transitions.