

УДК 541.64:536.7

**МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ЭНТАЛЬПИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ
ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ**

*Надежин Ю. С., Стадник В. П., Лукасов С. В.,
Сидорович А. В.*

Показано существование трех областей повышенного теплопоглощения у образцов ПС и ПВА, отожженных ниже T_c по сравнению с закаленными полимерами. Релаксация энталпии не может быть описана совокупностью экспоненциальных зависимостей. У растянутых образцов обнаружено превышение теплосодержания над максимально возможным при релаксационном процессе. В процессе отжига и растяжения при температуре ниже T_c происходят изменения, для описания которых необходимо привлечь представления о процессах нерелаксационного типа и предположить наличие нескольких типов надмолекулярной организации.

Рядом авторов были получены данные, указывающие на существование в аморфных гибкоцепных полимерах упорядоченных областей доменного типа [1]. Результаты малоуглового рентгеновского исследования типичных аморфных полимеров — ПВА, ПС и ПММА позволили установить существование в области ниже T_c крупных надмолекулярных образований [2]. Существенным условием их возникновения является длительный отжиг и вытяжка при температуре несколько ниже T_c .

С целью выяснения природы этих образований и подтверждения их существования другим независимым методом было предпринято калориметрическое исследование ПВА и ПС при переходе из твердого в высокоэластическое состояние после различного термического и механического воздействия.

Процесс отжига аморфных полимеров в области температур ниже T_c исследован многими авторами. Было установлено, что при отжиге возрастает плотность [3–6]. При нагревании отожженных образцов на термограммах при T_c был обнаружен пик теплопоглощения, отсутствующий у неотожженных образцов [7, 8]. В этих работах была исследована кинетика отжига динамической теплоемкости. Совокупность этих данных имитировала переход первого рода. Было показано [5], что кинетические зависимости изменения удельного объема при отжиге не могут быть описаны теорией с двумя параметрами, т. е. для полного описания процесса отжига необходимо введение дополнительных (структурных) параметров. В работах [7, 8] указывалось, что полученные экспериментальные данные могут быть объяснены только при учете кооперативных явлений. При изучении отжига аморфных поликарбоната [9] и ПС [10, 11] было показано, что релаксационные процессы сопровождаются структурными изменениями. Экспериментальные результаты, описанные в работах [9, 12], показывают, что изменение релаксирующих параметров (энталпии, удельного объема) при отжиге имеет сложный характер, и для их описания необходимо привлечение, по крайней мере, двух механизмов: быстрого и медленного. В работе [2] наблюдали возникновение регулярной надмолекулярной структуры у отожженных ниже T_c и растянутых на 5–30% ПВА и ПС. Наличие структурной упорядоченности должно проявиться на энергетическом уровне. Нами было изучено изменение микроскопической характеристики — средней флуктуации электронной плоскости и макроскопической — энталпии в процессе отжига. Полученные кинетические зависимости были сопоставлены между собой.

Исследование проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре DSC-1B с использованием толстых пленок ПВА и ПС (толщина 100 мкм). Образцы характеризовались унимодальным ММР. $M_w^{\text{ПС}} = 6 \cdot 10^5$, $M_w^{\text{ПВ}} = 1,2 \cdot 10^6$. Релаксацию энталпии определяли при следующих температурах отжига: $T_o = T_c - 5, -10, -15, -20, -25^\circ$. Перед отжигом для устранения влияния предыстории образцы нагревали до 170° в случае ПС и 70° в случае ПВА, выдерживали 10 мин и закаляли на поверхности льда в герметичной капсуле. Затем образцы отжигали при заданной температуре T_o в течение заданного времени t_o . Для отожженных образцов снимали кривые ДСК при нагревании от 30 до 170° в случае ПС и от 10 до 70° в случае ПВА со скоростью 8 град/мин. При максимальной температуре прогревания образцы выдерживали 10 мин и опять закаивали. Затем повторно снимали кривые ДСК. Изменение энталпии при отжиге ΔH определяли наложением кривой ДСК закаленного образца на кривую ДСК отожженного образца, причем учитывали изменение энталпии во всем исследуемом температурном интервале [12].

Из калориметрических измерений нами был получен известный результат, ка-сающийся влияния отжига на кривую температурного хода теплоемкости [7, 8], наблюдавшегося также по дилатометрическим измерениям [6] при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое – появление максимума после отжига. Температура стеклования ПВА вследствие высокой скорости нагревания, использованной в опытах методом ДСК (6 град/мин), составила $55-57^\circ$ при определении ее по средней точке подъема кривой термограммы. В работе [13] при изучении зависимости температуры максимума эндотермограммы с помощью микрокалориметра ДСК показано, что увеличение скорости нагревания от 1,5 до 50 град/мин вызывает смещение положения максимума на $15-20^\circ$, что совпадает с нашими данными.

Значение T_c , определенное из линейно-дилатометрических измерений, проведенных нами при скорости нагревания 1 град/мин, составило $36-50^\circ$. Такое же значение T_c было установлено из данных термомеханических измерений при напряжениях растяжения 0,5–1 Па.

Было обнаружено, что в общем случае на кривых ДСК наблюдаются три области повышенного теплопоглощения у отожженных образцов по сравнению с закаленными: широкая низкотемпературная область на 30° ниже T_c и два четких пика при температурах на $5-10^\circ$ выше T_c (рис. 1). Вклад низкотемпературного поглощения в суммарное значение энталпии не превышает 10%, в связи с чем предметом изучения была область температур на $5-10^\circ$ выше T_c , т. е. область существования дублета энталпии при переходе в высокоэластическое равновесное состояние. Два пика теплопоглощения в области T_c наблюдали на кривых ДСК при $T_o = -T_c - 10^\circ$ и $T_c - 15^\circ$ у ПС и ПВА. При более низких T_o два пика не разрешалось. Лучшее разрешение было при $T_o = T_c - 10^\circ$. На рис. 1 показаны кривые ДСК для ПС, отжигавшегося при $T_o = T_c - 10^\circ$. Температурное положение максимума высокотемпературного пика при увеличении t_o остается постоянным, в то время как низкотемпературный пик по мере отжига сдвигается в область высоких температур и при $t_o = 12$ ч сливаются с высокотемпературным пиком.

Существование двух пиков теплопоглощения при разной временной зависимости температурного положения этих пиков свидетельствует о том, что эти пики относятся к различным процессам. Два пика наблюдались также при исследовании толстых пленок поликарбоната [9] и ПС [10, 11]. Авторы полагают, что два пика обусловлены существованием различных стеклообразных состояний в аморфной фазе. Низкотемпературный переход обусловлен движением мобильной структуры с малым временем релаксации, а высокотемпературный обусловлен хорошо упакованными жесткими структурными элементами. В наших экспериментах на кривых ДСК наблюдаются три области, в которых теплосодержание закаленного и отожженного образцов отличаются. Кроме двух описанных пиков существует менее четко выраженная низкотемпературная область, простирающаяся на 30° ниже T_c . Ее вклад в суммарное ΔH достигает 10%.

При изучении кинетики отжига нами были получены зависимости изменения энталпии от t_o при разных температурах (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при $T_o = T_c - 5^\circ$ разностная энталпия ΔH быстро выходит на насыщение. При более низких T_o на зависимостях после начального возрастания имеется линейный участок. Только при $T_o = T_c - 5^\circ$ кривые релаксации энталпии описываются уравнением, предусматривающим су-

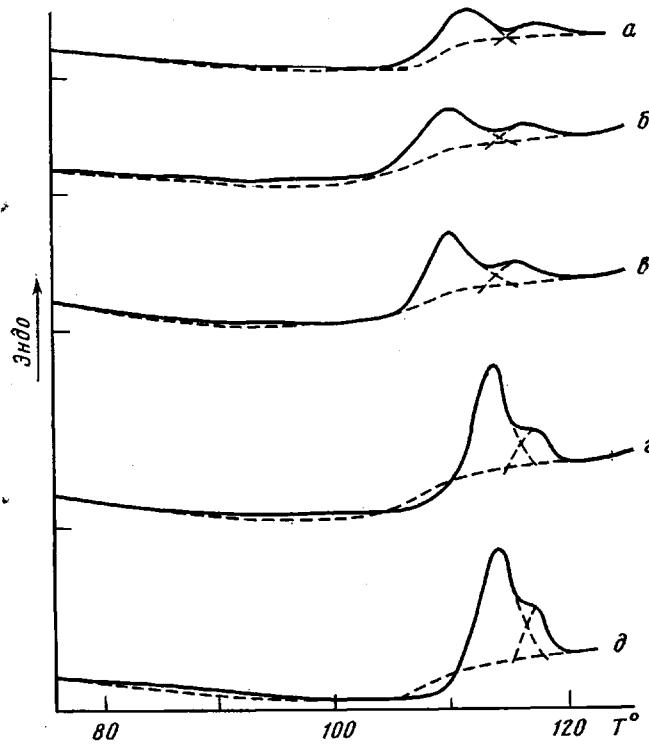


Рис. 1. Кривые ДСК для образцов ПС, отожженных при $T_c = 10^\circ$ в течение 1 (а), 3 (б), 6 (в), 9 (г) и 12 ч (д)

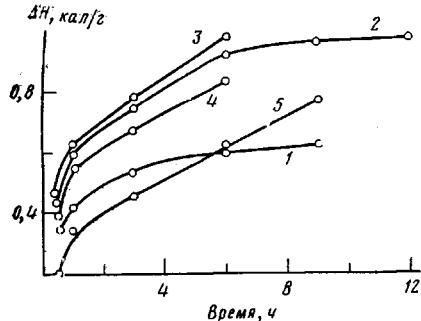


Рис. 2. Изменение энталпии от времени отжига при температурах, лежащих на 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4) или 25° (5) ниже температуры стеклования

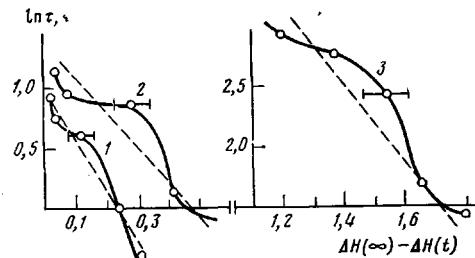


Рис. 3. Зависимости $\ln \tau$ от разности $\Delta H(\infty) - \Delta H(t)$ для образцов, отожженных на 5 (1), 10 (2) и 25° (3) ниже температуры стеклования

ществование спектра времен релаксации [14]

$$\frac{\Delta H(t) - \Delta H(\infty)}{\Delta H(0) - \Delta H(\infty)} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right],$$

где $\Delta H(t)$ — энталпия после отжига в течение времени t ; $\Delta H(0)$ — энталпия в нулевой момент времени; $\Delta H(\infty)$ — равновесное значение энталпии; β — параметр.

Для описания процесса релаксации энталпии при заданной температуре использовали простую экспоненциальную зависимость с одним временем релаксации, предложенную в работе [7]

$$\Delta H(t) = \Delta H(\infty) [1 - \exp(-t/\tau)],$$

где τ — время релаксации.

На рис. 3 изображены зависимости $\ln \tau$ от $\Delta H(\infty) - \Delta H(t)$. Видно, что по мере приближения к равновесию времена релаксации увеличиваются по сложному закону, который не может быть описан экспоненциальной зависимостью.

Существование на термограммах трех областей, имеющих различную зависимость от T_o и t_o , а также то, что кинетика отжига не подчиняется кинетической теории, свидетельствует о том, что отожженные аморфные ПС и ПВА нельзя считать структурно-гомогенной системой. Для описания экспериментальных данных необходимо предположить несколько типов надмолекулярной организации, возникающих в процессе отжига. Ими могут быть надмолекулярные образования, описанные в работе [2].

Было проведено исследование растянутых образцов, поскольку регулярная надмолекулярная структура регистрируется по малоугловым рентгенограммам только после растяжения образцов. Образцы отжигали по описанной методике, затем растягивали на 10% и сразу же после этого измеряли кривые ДСК. Оказалось, что кинетические зависимости $\Delta H(t)$ растянутых и нерастянутых образцов совпадают.

Важно было установить, отличается ли теплосодержание растянутого и нерастянутого образцов. Для этого были исследованы две серии по 10 образцов ПВА. Температура отжига была выбрана $T_o = T_c - 15^\circ$ из тех соображений, что, во-первых, при этой T_o хорошо разрешаются три области поглощения на термограммах; во-вторых, при этой T_o изменения надмолекулярного строения происходят достаточно быстро; в-третьих, так как при $T_o = T_c - 15^\circ$ значение $\Delta H(\infty)$ достаточно велико для того, чтобы достоверно судить об отклонении $\Delta H(t)$ от $\Delta H(\infty)$. Значения $\Delta H(\infty)$ вычисляли по площади, полученной между термограммой закаленного образца и прямой, полученной экстраполяцией температурной зависимости теплоемкости в высокоэластическом состоянии до T_o . Величина $\Delta H(\infty)$ соответствует максимальному значению теплового эффекта в случае релаксационного процесса. В нашем случае $\Delta H(\infty) = 1,21 \pm 0,05$ кал/г. Первую серию образцов отжигали при $T_c - 15^\circ$ в течение 30 сут в нерастянутом состоянии. Для исходных образцов $\Delta H_n = 1,15 \pm 0,05$ кал/г теплосодержание достигло равновесного значения. Вторую серию образцов отжигали при $T_c - 15^\circ$ в течение 24 ч, затем образцы были растянуты на 10% и отжигали еще 29 сут. Для них $\Delta H_p = 1,38 \pm 0,08$ кал/г. Разница в ΔH_p и ΔH_n образцов и то, что $\Delta H_p > \Delta H(\infty)$, свидетельствует о том, что при отжиге и растяжении происходит изменение теплосодержания образцов. Это изменение не может быть описано релаксационной теорией. Разность теплосодержания растянутого и нерастянутого образцов $\Delta H_p - \Delta H_n = -0,1 - 0,4$ кал/г может быть отнесена к плавлению регулярных надмолекулярных образований, регистрируемых в малоугловых рентгенограммах. С учетом их объемной доли $V_b \sim 10\%$, энталпия плавления $\Delta H_{пл} = -1 - 4$ кал/г. Это значение $\Delta H_{пл}$ типично для плавления нематической мезофазы низкомолекулярных жидкокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1153.
2. Sidorovich A. V., Nadezhin Yu. S. J. Macromolec. Sci. Phys., 1979, B, 16, № 1, S. 35.
3. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В. В кн.: Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970, с. 130.
4. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В. В кн. Стеклообразное состояние. Л.: Наука, 1971, с. 41.
5. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В. Физика твердого тела, 1964, т. 6, № 3, с. 888.
6. Кувшинский Е. В., Сидорович А. В. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 12, с. 3403.
7. Шаронов Ю. А., Волькенштейн М. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 4, с. 917.
8. Шаронов Ю. А., Волькенштейн М. В. Физика твердого тела, 1963, т. 5, № 2, с. 590.
9. Geil P. H. Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 1, p. 35.
10. Hatakeyama T., Kanetsuna H. Kobunshi Kagaku, 1969, v. 26, № 1, p. 68.
11. Hatakeyama T., Ogawa S. Kobunski Kagaku, 1968, v. 25, № 2, p. 563.
12. Берштейн В. А., Егоров В. М., Разгуляева Л. Г., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2278.

13. *Wrasidlo W., Stille J. K.* Macromolecules, 1976, V. 9, № 2, S. 505.
14. *Мазурин О. В.* Стеклование и стабилизация неорганических стекол. Л.: Наука, 1978.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1981

MULTIPLICITY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE
OF THE ENTHALPY OF AMORPHOUS POLYMERS IN THE REGION
OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE

Nadezhin Yu.S., Stadnik V. P., Lukasov S. V., Sidorovich A. V.

S u m m a r y

The existence of three regions of elevated heat absorption of PS and PVA samples annealed below T_g comparing with quenched polymers has been shown. The relaxation of enthalpy cannot be described by the set of exponential dependences. For stretched samples the heat content exceeding the maximal possible one for relaxational process was found. During annealing and stretching at temperatures below T_g some changes proceed which can be described only with the aid of concepts of non-relaxational processes and assumption about the existence of several types of supermolecular organization.