

Таким образом, количественный учет побочных реакций может служить инструментом при исследовании кинетических характеристик процессов необратимой поликонденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Шариков Ю. В., Котлова Р. П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 9, с. 1934.
2. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978, с. 94.
3. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979, с. 66, 108.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
6.V.1983

УДК 541.64:536.7:539.3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО ЭЛАСТОМЕРА ПО ДАННЫМ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Бартенев Г. М., Лазоренко М. В.

Начиная с работы [1] под структурным стеклованием понимается переход из жидкого структурного состояния в твердое при охлаждении в отсутствие внешних силовых воздействий. Под механическим стеклованием понимается переход полимера из высокоэластического в твердое состояние при воздействии внешних механических сил. При заданной частоте деформации $v=const$ переход происходит при некоторой температуре T_α (температура механического стеклования), зависящей от частоты v .

Температура структурного стеклования T_c зависит от скорости охлаждения или нагревания полимера [2]. Структурное и механическое стеклование определяется одним и тем же явлением — сегментальной подвижностью в полимерах и соответствующим ему временем релаксации τ .

При температуре структурного стеклования, согласно работам [3–6]

$$\tau q = c_0 = kT_c^2/U_c, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; T_c — температура стеклования при скорости охлаждения $q=const$; U_c — энергия активации процесса структурного стеклования при T_c .

Температура механического стеклования T_α [2, 7] определяется по температурному положению максимума механических потерь в области стеклования (на спектре внутреннего трения) и соответствует условию

$$\omega\tau = 2\pi\nu\tau = c, \quad (2)$$

где $c \approx 10$ для процесса сегментальной релаксации, обозначаемой в релаксационной спектрометрии [7] как α -процесс релаксации.

Как известно, время релаксации τ подчиняется уравнению Больцмана — Аррениуса, в частности, для α -процесса

$$\tau = B_\alpha \exp(U/kT), \quad (3)$$

где, согласно работе [7], $B_a \sim 5 \cdot 10^{-12}$ с, а U (энергия активации) существенно зависит от температуры.

Цель данной работы — выяснение температурной зависимости $U(T)$ исходя из результатов механических и теплофизических измерений температуры стеклования. Такая попытка ранее принималась для ПВА [8], однако были получены противоречивые данные.

В данной работе исследовали бутадиен-метилстирольный сополимер СКМС-10, спитый в оптимуме вулканизации (2% S). Для дальнейшего важно следующее допущение, принятое нами. Время релаксации τ в процессах как структурного, так и механического стеклования является одним и тем же как по физическому смыслу (проявление молекулярной подвижности сегментов), так и по величине. Это допущение правомерно, поскольку в наших опытах температуру механического стеклования T_a определяли на крутильном маятнике при столь малых амплитудах, что они не влияли на время релаксации. Отсюда следует, что между v и q имеется вполне определенное соотношение. Из формул (1) и (2) следует

$$v = (q/2\pi) \cdot \frac{c}{c_0} \quad (4)$$

Температуру структурного стеклования, как обычно, определяли на дилатометре (линейном или объемном) при скорости нагревания 1–3 град/мин ($T_c = -74^\circ$). По нашим данным (рис. 1, кривая 1), при скорости нагревания 3,4 град/мин $T_c = -73^\circ$, что точно соответствует максимуму dC_p/dT (кривая 2). Это отвечает литературным данным, согласно которым для СКМС-10 $T_c = -74^\circ$ [9].

При этой температуре можно рассчитать соответствующую энергию активации по формуле

$$U = 2,3kT_c \lg \frac{c}{2\pi v B_a}, \quad (5)$$

полученной из уравнения (2) и (3), где v — эквивалентная частота, определяемая по формуле (4). Соответствующие результаты приведены в таблице.

Значение энергии активации процессов структурного и механического стеклования при различных условиях опыта (q — скорость нагревания)

Метод	v , Гц	T_c , К	U^* , кДж/моль
Тепловое расширение при $q = 2$ град/мин	$5,3 \cdot 10^{-3}$ ($c_0 = 7,5$ К)	199	52,3
Теплоемкость при $q = 3,4$ град/мин	$1,2 \cdot 10^{-2}$ ($c_0 = 7,6$ К)	200	51,2
Механические методы	0,7	208	46,1
Свободные крутильные колебания	2,0	212	45,2
	4,0	213	44,2
Метод Кувшинского — Сидоровича	50	225	42,0

* Рассчитаны по формуле (5) при $c = 10$.

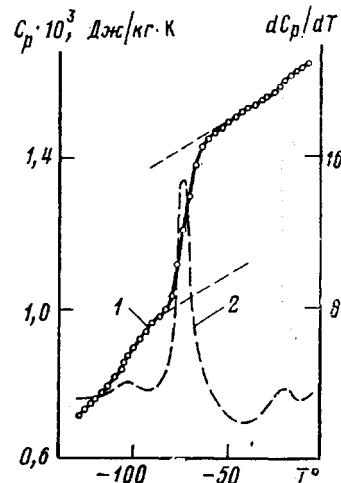


Рис. 1. Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p (1) и производной dC_p/dT (2) для СКМС-10 при скорости нагревания 3,4 град/мин

Спектр внутреннего трения СКМС-10 был получен на крутильном маятнике методом свободных затухающих колебаний. Главный максимум (α -максимум) механических потерь наблюдался при различных температурах в зависимости от частоты колебаний (таблица). Энергию активации рассчитывали по формуле (5). В таблице приведены также данные, заимст-

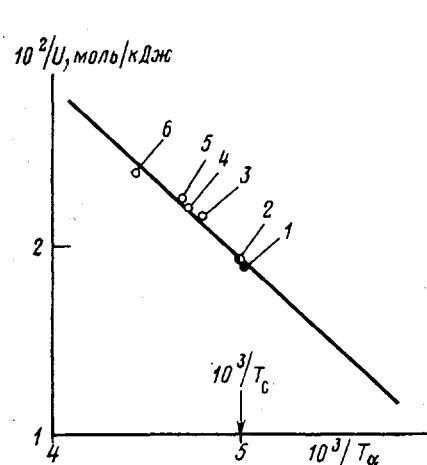


Рис. 2

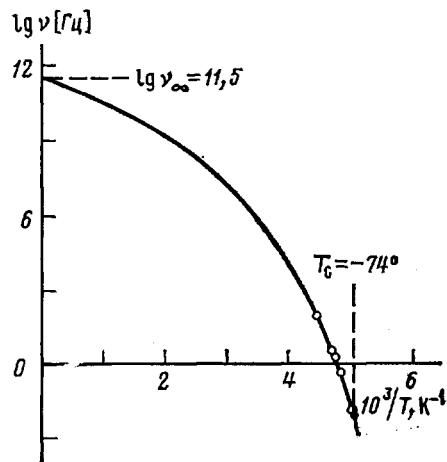


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между обратной величиной энергии активации и обратной температурой перехода T_α для эластомера СКМС-10 при различных методах измерения: 1 – тепловое расширение, 2 – теплоемкость, 3–6 – спектры внутреннего трения при разных частотах

Рис. 3. Зависимость между частотой и температурой стеклования эластомера СКМС-10

вованные из работы [10], полученные для СКМС-10 на маятниковом эластометре Кувшинского и Сидоровича.

Уравнение для энергии активации (Фульчера – Таммана – Фогеля)

$$U = U_\infty / \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (6)$$

эквивалентно уравнению Вильямса – Ланделла – Ферри [11].

Согласно работе [11], фактор температурного сдвига времени релаксации α -процесса

$$\lg a(T) = - \frac{C_1(T - T_c)}{T - (T_c - C_2)}, \quad (7)$$

где T_c – температура структурного стеклования, а константы $C_1=17,4$ и $C_2=51,6$ К характерны для большинства полимеров. Постоянные в уравнении (6)

$$U_\infty = 2,3kC_1C_2, \quad T_0 = T_c - C_2 \quad (8)$$

Для определения из экспериментальных данных U_∞ и T_0 удобно представить уравнение (6) в виде

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_\infty} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (9)$$

Как видно (рис. 2), данные, полученные для исследуемого полимера, хорошо согласуются с уравнением (9). Отсюда следует, что $T_0=139$ К ($C_2=-60$ К) и $U_\infty=15,7$ кДж/моль, тогда как из формулы (8) для указанных выше величин C_1 и C_2 значение $U_\infty=17,0$ кДж/моль. Для эластомеров СКИ-3 и СКД, по данным механических методов [12], $U_\infty=16,7$ кДж/моль ($C_2=50$ К для СКИ-3 и $C_2=57$ К для СКД).

Из полученных результатов следует, что величины времен релаксации процесса сегментальной подвижности и энергии активации являются одинаковыми и теми же при теплофизических и механических измерениях, а эквивалентные частоты и скорости нагревания — охлаждения можно рассчитывать по формуле (4). К этому можно добавить, что температуры стеклования, измеренные при одинаковых частотах в механическом и электрическом полях, совпадают [13].

При исследовании диэлектрических потерь в полимерах обычно строят графики зависимости $\lg \nu - 1/T$ [14], которые аналитически выражаются следующим образом:

$$\lg \nu = \lg \frac{c}{2\pi B_a} - \frac{U_\infty}{2.3k(T-T_0)} \quad (10)$$

Здесь ν — частота, отвечающая положению максимума диэлектрических потерь. График зависимости по уравнению (10) для СКМС-10 представлен на рис. 3. При $T \rightarrow \infty$, $\nu \rightarrow \nu_0 = c/2\pi B_a = 3 \cdot 10^{11}$ Гц.

Следовательно, можно считать, что температурные зависимости энергии активации и времени релаксации для сегментальной подвижности не зависят от метода исследований. Этот результат вносит большую ясность в природу процесса стеклования по сравнению с работой [8], где при использовании различных методов получали разные значения температуры стеклования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Докл. АН СССР, 1956, т. 110, № 3, с. 805.
2. Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966.
3. Бартенев Г. М. Докл. АН СССР, 1951, т. 76, № 1, с. 227.
4. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. Ж. техн. физики, 1956, т. 26, № 10, с. 2204.
5. Bartenev G. M., Rasumovskaya I. V., Sanditov D. S., Lukyanov I. A., J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 2147.
6. Mavroyannakis E. G. Polymer Letters, 1982, v. 20, № 8, p. 551.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
8. Sobotta J., Donth E. Plaste und Kautschuk, 1982, B. 29, № 11, S. 660.
9. Бартенев Г. М., Воеводская М. В. Каучук и резина, 1966, № 3, с. 25.
10. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 3.
11. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963.
12. Бартенев Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 350.
13. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б. И. 2-е изд. Л.: Химия, 1977.
14. Михайлов Г. П., Борисова Т. И. Успехи химии, 1961, т. 30, № 7, с. 897.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18.V.1983

Киевский государственный
педагогический институт

УДК 541.64:539(2+3)

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ ПРИ ЕГО ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТАЖКЕ

Прокопчук Н. Р.

Ориентационная вытяжка является основным технологическим приемом упрочнения полимерных пленок и волокон, широко используемым в исследовательской и производственной практике. Поэтому исследование ее механизма наряду с большим научным интересом имеет важное при-