

## КИНЕТИКА ЭНТАЛЬПИЙНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ПРИ СТЕКЛОВАНИИ ВЫСОКОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Привалко В. П., Липатов Ю. С., Демченко С. С.,  
Титов Г. В.

В предыдущей работе [1] на основании анализа результатов исследования теплот взаимодействия с растворителем наполненных аэросилом образцов ПС был сделан вывод о том, что насыщение межфазных взаимодействий при образовании граничного слоя сопровождается переходом макромолекул в более выпрямленную (по сравнению с ненаполненным образцом) конформацию. В данной работе сделана попытка оценить влияние этого эффекта на кинетику релаксации энталпии при стекловании полимера.

Исследовали образцы нефракционированного атактического полистирола ПС-2 и ПС-10 (соответственно с  $M=2 \cdot 10^5$  и  $10 \cdot 10^5$ ), выделенные из разбавленных растворов в бензole (б-ПС) или циклогексане (ц-ПС). Содержание немодифицированного аэросила в образцах *w* изменяли от 0 до 30 вес. ч.

Теплоемкость в температурном интервале 303–453 К измеряли с относительной погрешностью 2,5% с помощью микрокалориметра ДСМ-2М. Каждый образец предварительно выдерживали в ячейке микрокалориметра при 453 К в течение 5 мин, охлаждали при одной из шести постоянных скоростей в диапазоне 0,5–16 град/мин до 303 К и после выдержки в течение 5 мин повторно нагревали со скоростью 16 град/мин. Результаты измерений анализировали с помощью соотношения [2, 3]

$$T_f(T) = T_1 + \int_{T_1}^T \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \int_{T'}^T dT'' / q\tau \right)^{\beta} \right] \right\} dT', \quad (1)$$

( $\tau = A \exp \{(X\Delta E/RT) + [(1-X)\Delta E/RT_f]\}$  – время релаксации;  $\Delta E$  – соответствующая энергия активации;  $0 < X < 1$  – параметр нелинейности процесса;  $0 < \beta < 1$  – феноменологический параметр ширины спектра времен релаксации;  $q$  – скорость нагревания или охлаждения;  $T_1 \gg T_c$  – произвольно выбранная температура в области существования равновесного расплава, намного превышающая температуру стеклования  $T_c$  (в наших экспериментах  $T_1=453$  К);  $T_f$  – «условная» температура [2, 3];  $r$  – газовая постоянная;  $a$  – подгоночный коэффициент), а величина дискретов квантования по температуре  $dT'$  и  $dT''$  определяется требующейся точностью аппроксимации экспериментальных кривых приведенной теплоемкости

$$\frac{dT_f}{dT} \Big|_T = \frac{(C - C_c)|_T}{(C_f - C_c)|_{T_f}}$$

( $C_1$ ,  $C$  и  $C_c$  – значения теплоемкости в равновесном расплаве, в интервале стеклования и в стеклообразном состоянии соответственно) теоретическими кривыми, рассчитанными с помощью уравнения (1). Методика обработки первичных экспериментальных данных для определения оптимальных значений параметров уравнения (1) с помощью ЦВМ ЕС-1033 детально описана в предыдущей работе [4].

В таблице приведены значения кинетических параметров процесса энталпийной релаксации при стекловании исследованных полимеров, полученные усреднением соответствующих индивидуальных значений для 5–6 режимов предварительного охлаждения каждого образца. На рис. 1 в качестве примера показаны экспериментальные и рассчитанные по уравнению (1) кривые температурной зависимости приведенной (безразмерной) теплоемкости  $dT_f/dT$  для некоторых образцов. Наблюдается вполне удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом во всем температурном интервале измерений, за исключением высокотемпературной (спадающей) ветви релаксационного пика, где отклонение экспериментальных точек обусловлено тепловой инерционностью прибора.

Как видно из таблицы, численные значения параметра  $\ln A$  изменяются симбатно, а параметра  $\beta$  – антибатно величине отношения  $\Delta E/R$ .

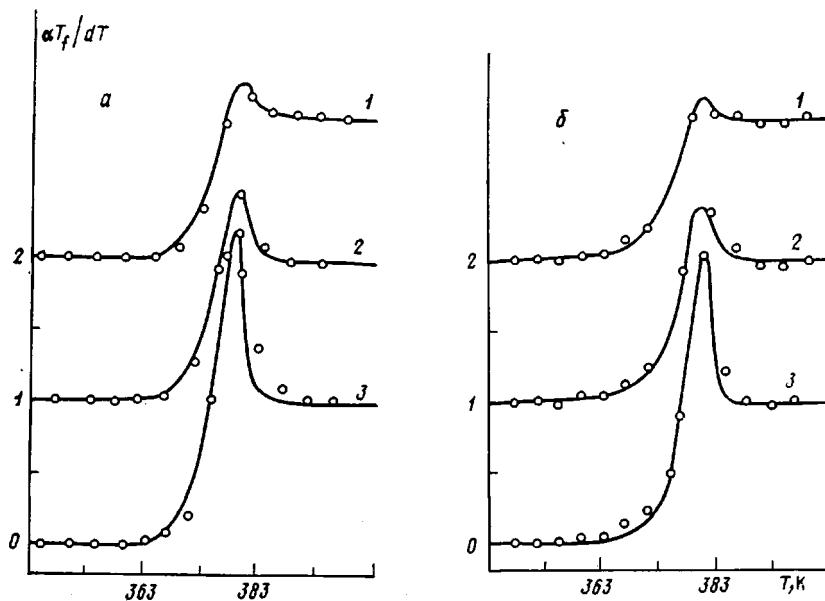


Рис. 1. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) температурные зависимости приведенной теплоемкости  $dT_f/dT$  для ПС-2 (а) и ПС-10 (б) при скорости нагревания 16 град/мин после предварительного охлаждения со скоростью 16 (1), 4 (2) и 0,5 град/мин (3). Начиная с кривой 2, все кривые смещены вверх по оси ординат на 1,0 относительно предыдущих

Аналогичные корреляции наблюдали и для других систем [5]. В то же время четко выраженная корреляция перечисленных параметров с параметром нелинейности  $X$  отсутствует. Этот результат подтверждает высказанное ранее мнение о параметре  $X$  как наиболее объективной характеристике структуры аморфного полимера [5].

Как и следовало ожидать, для исходных образцов повышение ММ полимера (т. е. переход от ПС-2 к ПС-10) сопровождается некоторым воз-

#### Параметры процесса релаксации энталпии при стекловании

Образец	Содержание аэросила	$\Delta E/10^3 \cdot R$ ( $\pm 10\%$ ), К	$-\ln A$ [с]	$X$ ( $\pm 0,05$ )	$\beta$ ( $\pm 0,05$ )
ПС-2	0	80	211	0,48	0,58
ПС-10	0	84	219	0,42	0,47
б-ПС-2	0	87	230	0,65	0,45
б-ПС-2	0,1	90	236	0,65	0,43
б-ПС-2	0,2	93	244	0,58	0,40
б-ПС-2	0,3	102	267	0,56	0,38
ц-ПС-2	0	85	224	0,70	0,43
ц-ПС-2	0,2	94	246	0,58	0,38
б-ПС-10	0	96	251	0,70	0,45
б-ПС-10	0,2	103	268	0,60	0,43
ц-ПС-10	0	89	232	0,62	0,46
ц-ПС-10	0,2	93	242	0,54	0,41

растанием параметров  $\ln A$  и  $\Delta E/R$ , а также понижением  $X$  и  $\beta$ . Предварительное растворение этих образцов приводит к резкому повышению  $\Delta E/R$ ,  $\ln A$  и  $X$  и к некоторому понижению  $\beta$ . Обнаруженные изменения кинетических параметров процесса релаксации свидетельствуют о сохранении образцами, выделенными из разбавленных растворов, структурной памяти об их термодинамическом состоянии в присутствии растворителей

различного термодинамического качества. Имеются основания считать, что это явление обусловлено неполным восстановлением структуры исходной сетки межмолекулярных зацеплений (в терминологии скейлинговой теории, системы «виртуальных трубок») при переходе от разбавленного раствора к блочному состоянию путем удаления растворителя.

Из таблицы также видно, что введение аэросила сопровождается закономерным ростом параметров  $\Delta E/R$  и  $\ln A$  [4], однако понижением  $X$  и  $\beta$ . Уменьшение  $\beta$  формально можно объяснить расширением спектра времен релаксации ПС, отражающего усиление микрогетерогенности системы, вследствие возникновения граничных слоев [4], тогда как возрастание отношения  $\Delta E/R$  при одновременном понижении  $X$  свидетельствует о замедлении структурной релаксации в граничных слоях. Это предположение качественно подтверждается корреляцией между значениями параметров  $X$  и  $\beta$ , с одной стороны, и определенными в независимых экспериментах [1] значениями энергии взаимодействия полимер – наполнитель  $\Delta H$  – с другой (рис. 2). Примечательно, что переход всего полимера в состояние граничного слоя в высоконаполненных образцах не приводит к подавлению сегментальной подвижности макромолекул, а лишь изменяются кинетические параметры стекловидования. По-видимому, этот результат объясняется сравнительно большой протяженностью граничного слоя (порядка величины радиуса инерции макромолекулярного клубка в расплаве [1]), намного превышающей размер статистического сегмента макромолекулы.

Таким образом, полученные в данной работе результаты подтверждают высказанное в работе представление [6] об усилении структурной гетерогенности полимерной фазы в высоконаполненных образцах благодаря возникновению граничных слоев вблизи поверхности наполнителя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Титов Г. В., Демченко С. С., Привалко В. П. В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по термодинамике орган. соединений. Куйбышев, 1985, с. 11.
2. Moynihan G. T., Eastal A. J., DeBolt M. A., Tucker J. J. Amer. Ceram. Soc., 1976, v. 59, № 1/2, p. 12.
3. DeBolt M. A., Eastal A. J., Macedo P. B., Moynihan C. T. J. Amer. Ceram. Soc., 1976, v. 59, № 1/2, p. 16.
4. Липатов Ю. С., Демченко С. С., Привалко В. П. Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 1, с. 128.
5. Hodge I. M. Macromolecules, 1983, v. 16, № 66, p. 898.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, 304 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
15.VII.1985

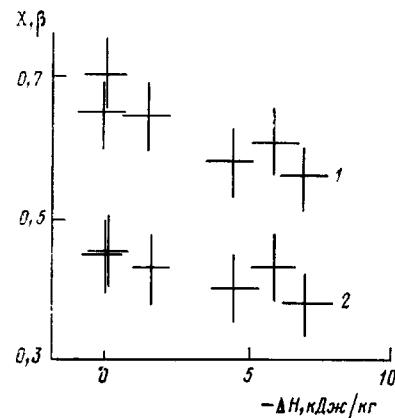


Рис. 2. Зависимости параметров  $X$  (1) и  $\beta$  (2) от энергии взаимодействия полимер – наполнитель  $\Delta H$