

на, показанные на рисунке, *e*, также нельзя рассматривать как фибрillы крейза, поскольку они обнаружены в зоне сжатия.

Таким образом, полученные результаты предполагают, что высокая пластиичность ПАСФ обусловлена, вероятно, интенсивными деформациями сдвига, чему способствует сильное локальное повышение температуры, а не образованием крейза. Это подтверждает ранее сделанные в работе [10] выводы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уоллок Н., Ньюман С. // Разрушение твердых полимеров. М., 1971. С. 188.
2. Ting R. Y. // J. Mater Sci. 1981. V. 16. № 12. P. 3059.
3. Козлов Г. В., Шеготов Р. А., Микитаев А. К. Черкассы, 1986. 8 с.- Деп. в ВИНИТИ. № 914-ХП // РЖХим. 1986. № 1. 1C162.
4. Хараев А. М., Микитаев А. К., Шустов Г. Б., Дорофеев В. Т. // Тез. докл. конф. «Применение полимерных материалов в народном хозяйстве республики». Нальчик, 1983. С. 30.
5. Robinowitz S., Krause A. R., Beardmore P. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. № 1. P. 11.
6. Owen M. J., Rose R. G. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. № 9. P. 1711.
7. Christiansen A., Shortall J. B. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 7. P. 1113.
8. Morgan R. J., O'Neal J. E. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. № 9. P. 1966.
9. Cherry B. W., Thomson K. W. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 9. P. 1925.
10. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 32.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
2.XII.1986

УДК 541.64:539.199

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРОЙ β -ПЕРЕХОДА

Шутилин Ю. Ф.

При анализе температурных переходов в полимерах часто используют полуэмпирические соотношения различных видов, описывающие взаимосвязь между температурами стеклования T_c и β -перехода (ниже T_c) [1], T_c и $T_{\text{пл}}$ кристаллов [2, 3], T_c и T_u -процессов [3–5], между энергиями активации процесса стеклования и β -перехода [6–8], кажущейся энергией активации и температурой стеклования [9] полимеров. Соотношения подобного рода позволяют предсказать поведение полимеров в различных температурно-частотных условиях, раскрывают [1–8] новые возможности в интерпретации температурных переходов, в том числе и в отношении β -перехода, располагающегося ниже и вблизи T_c [1–5, 6–8]. Его проявление при нагревании приписывают [6–8] началу вращательно-трансляционного движения отрезков цепи, сопоставимых по размерам с величиной сегментов Куна полимеров, что обуславливает изменение их свойств [3, 6–8]. В литературе не рассматривалась возможность взаимосвязи между температурой T_β и энергией активации ΔH_β этого процесса, чему и посвящена предлагаемая работа.

Анализировали собственные и литературные данные для ряда линейных карбоцепных полимеров, в которых соотнесение рассматриваемого процесса с β -переходом не вызывало никаких сомнений.

Изучали промышленные и синтезированные в опытном производстве Воронежского филиала ВНИИСК полимеры, свойства которых удовлетворяли требованиям соответствующих ГОСТ и ТУ, а основные структурные характеристики приведены в таблице. Исследования вели в интервале частот 0,8–18 Гц на обратном крутильном маятнике с электронной схемой регистрации свободнозатухающих колебаний [3].

Соотношения между основными характеристиками β -перехода при частоте 1 Гц

Полимер	ΔH_β , кДж/моль	Литература	T_β , К	Литература	k_β , Дж/моль·К
СКД (86% <i>cis</i> -1,4)	34,5	—	136	—	253
<i>Cis</i> -ПБ	35,6	[10]	137	[10]	265
СКДЛ (45% <i>cis</i> -1,4)	35,2	—	140	—	252
Эмульсионный ПБ	36,4	—	137	—	265
СКБ-35рщ (60% 1,2)	42	—	153	—	274
СКД-СР (65% 1,2)	42	—	154	—	272
Гранс-ПБ	37,7	[11]	130	[11]	290
СКС-30АРПД (24% стирола)	33,9	—	134	—	253
ДССК-18	38,3	—	143	—	268
ДССК-45	40,3	—	145	—	278
СКН-5 (5,1% НАК)	36,9	—	141	—	262
СКН-9 (8,8% НАК)	37,7	—	146	—	258
СКН-18 (21% НАК)	39,7	—	160	—	248
СКН-26 (31% НАК)	41	—	174	—	236
СКН-40 (39% НАК)	42,3	—	184	—	230
Наирит КР-50	46,9	—	167	—	280
Полихлоропрен	46,4	[12]	154	[12]	300
	46,5	[13]	154	[12]	302
	46,1	[12]	163	[1]	283
IC	110	[6]	305	[14]	348
	110	[6]	316	[1]	361
	138,3	[14]	305	[14]	453
	125,7	[15]	350	[15]	353
ТВХ	62,8	[12]	263	[12]	239
	62,7	[13]	263	[12]	238
	62,8	[12]	234	[1]	268
ПММА	31,4	[13]	183	[1]	170
Пэллиметилакрилат	83,8	[12]	303	[12]	276
	83,8	[12]	274	[1]	306
ПВА	79,6	[12]	303	[12]	263
Полиэтилметакрилат	42	[12]	192	[12]	219
ПЭ	42	[12]	145	[12]	290
ПП	54,4	[12]	178	[12]	305
	54,4	[12]	185	[1]	294

Примечание. СКДЛ — анионный 1,4-полибутадиен; СКБ-35рщ — натрий-бутадиеновый каучук; СКД-СР — анионный 1,2-полибутадиен; ДССК — анионные бутадиен-стирольные каучуки (цифры указывают на содержание стирола); НАК — нитрил акриловой кислоты.

T_β измеряли с точностью 1–2° на трех частотах, рассчитывали значения ΔH_β по уравнению Аррениуса [3] с последующим ее усреднением. Математическая обработка результатов осуществлялась традиционными методами.

Представленные в таблице собственные (дающиеся без ссылок на литературные источники) и литературные данные без учета требующих особого внимания и изучения аномально высоких значений ΔH_β ПС свидетельствуют о следующей взаимосвязи между энергией активации и температурой β -перехода, определенной для карбоцепных полимеров на частоте 1 Гц.

$$\Delta H_\beta = k_\beta T_\beta,$$

где $k_\beta = 265$ Дж/моль·град — постоянная, рассчитанная по данным таблицы с коэффициентом корреляции 0,94. Ее значение хорошо совпадает с величиной $k_c = 268$ Дж/моль·град, предлагавшейся ранее [9] для расчета кажущейся энергии активации процесса стеклования. Последующий отход авторов работы [2] от подобной взаимосвязи определен, вероятно, сильной зависимостью ΔH_c от T_c [2–9, 16] ввиду кооперативного характера движения кинетических сегментов при стекловании полимеров.

Известно [1–10], что низкий уровень, независимость от температуры или частоты испытаний энергии активации β -перехода обусловлены некооперативным движением определяющих его появление участков основной цепи. Последние, согласно работам [6–8], сопоставимы по размерам с величиной сегментов Куна, и их движение в β -переходе реализуется [6–8] вращательно-трансляционным смещением в местах флуктуаций свободного объема полимера. Это подтверждается данными рис. 15 работы [17] о монотонном и резком увеличении свободного объема в стеклообразном состоянии полимергомологов ПС в основном до $M=800–1000$, что хорошо совпадает с величиной сегмента Куна ПС [6–8]. Полученная в данной работе линейная взаимосвязь между ΔH_β и T_β также свидетельствует в пользу подхода, развиваемого в работах [6–8], поскольку она, как и линейная зависимость между логарифмом частоты и $1/T_\beta$ [7, 8], указывают на некооперативный характер движения сегментов Куна в широких температурно-частотных диапазонах — начиная от стеклообразного до вязкотекучего состояний различных карбоцепных полимеров [6–8]. Предложенное соотношение по T_β позволяет прогнозировать активационные барьеры, близкие к ΔH_β [6–8], многих, связанных с движением коротких участков цепей, физико-химических процессов в линейных карбоцепных полимерах, например [7], химические, деформационные свойства стеклообразных и текучесть вязкотекучих полимеров. Если значения T_β неизвестны, то их можно оценить по формуле $T_\beta/T_c \approx 0,7–0,8$ [1, 6–8]. Требуемые для этого значения T_c полимеров широко представлены в литературе или могут быть рассчитаны [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. Boyer R. F. // Plast. and Polymer. 1973. V. 41. № 152. P. 71.
2. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. 391 с.
3. Шутилин Ю. Ф. Температурные переходы в эластомерах. М., 1984. 68 с.
4. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Составитель Бойер Р. Ф. М., 1983. С. 305.
5. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. Phys. B. 1980. V. 18. № 13. P. 461.
6. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
7. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
8. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
9. Зеленев Ю. В., Бартенев Г. М. // Релаксационные явления в твердых телах. М., 1968. С. 685.
10. Schilling H., Pechhold W. // Acustica. 1969/70. V. 22. S. 244.
11. Mathew J., Shen M., Schatzki T. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. № 1. P. 299.
12. Lewis A. F. // Polymer Preprints. 1967. V. 8. № 1. P. 81.
13. Лобанов А. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
14. Connor T. M. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 2. P. 191.
15. Yano O., Wada Y. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 3. P. 669.
16. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 260.
17. Boyer R. F. // Rubber Chem. Technol. 1963. V. 36. № 10. P. 1307.
18. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 48.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
8.XII.1986