

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ

Бартенев Г. М., Сандитов Д. С.

Энергию активации стеклования (α -процесса релаксации), в отличие от других релаксационных процессов, невозможно для большинства полимеров корректно определить по температурной зависимости времени релаксации в аррениусовых координатах, поскольку энергия активации зависит от температуры. В этом случае получают так называемую эффективную или кажущуюся энергию активации, которая не имеет физического смысла. Лишь для некоторых кристаллических полимеров энергия активации стеклования аморфной фазы не зависит от температуры [1–6].

В работах [7, 8] было предложено эмпирическое правило, согласно которому энергия активации стеклования U_c при T_c прямо пропорциональна температуре стеклования T_c

$$U_c = CT_c, \quad (1)$$

где константа C для различных стеклющихся веществ равна $\sim 0,27$ кДж/моль·К, а энергия активации выражена в кДж/моль. Здесь T_c – стандартная температура стеклования, соответствующая стандартному времени релаксации $\tau^c = 3 \cdot 10^2$ с [9]. Этой величине соответствует стандартная скорость нагревания $w = 3,3 \cdot 10^{-2}$ К/с, что следует из условия стеклования, предложенного одним из авторов работы [10]

$$w\tau = c_0, \quad (2)$$

где $c_0 \approx 10$ К.

Цель работы – рассмотрение правила (1) с точки зрения релаксационной спектрометрии, ибо до сих пор оно остается без обоснования.

Для энергии активации любого i -го релаксационного перехода на основе уравнения Больцмана – Аррениуса можно записать следующее выражение:

$$U_i = 2,3kT_i \lg (\tau_i/B_i),$$

где k – постоянная Больцмана, T_i – температура релаксационного перехода, τ_i – время релаксации, B_i – предэкспоненциальный множитель (предэкспонента). Применив это соотношение к процессу стеклования при стандартных условиях, находим

$$U_c = [2,3k \lg (\tau^c/B_c)] T_c \quad (3)$$

Выражение (3) совпадает с правилом (1), если коэффициент пропорциональности между энергией активации и температурой стеклования равен

$$C = 2,3k \lg (\tau^c/B_c) \quad (4)$$

Таким образом, коэффициент C определяется величиной предэкспоненты B_c в уравнении времени релаксации.

Для гибкоцепных линейных полимеров [11] $B_c = 5 \cdot 10^{-12} (\pm 20\%)$ с, а для кварцевого и силикатных стекол [9, 12] $B_c = 3,3 \cdot 10^{-14} (\pm 20\%)$ с. С учетом этого и величины $\tau^c = 3 \cdot 10^2$ с находим для C следующие значения: для линейных полимеров $C = 0,263 \pm 0,02$ кДж/моль·К, для кварцевого и силикатных стекол $C = 0,304 \pm 0,04$ кДж/моль·К.

Далее, заменив в равенстве (4) стандартное время релаксации τ^c на отношение c_0/w в соответствии с выражением (2), получаем второй способ расчета C

$$C = 2,3k \lg (c_0/wB_c), \quad (5)$$

где константа c_0 по Волькенштейну и Птицыну [13] определяется по формуле $c_0 = kT_c^2/U_c$. Для разных веществ значения c_0 несколько отличаются,

однако в соотношении (5) c_0 входит под знаком логарифма, поэтому небольшие изменения этой величины не будут заметно сказываться на результатах расчета. Действительно, как убедимся ниже, формулы (4) и (5) приводят практически к одинаковым данным. Для линейных полимеров c_0 меняется в пределах от 10 до 20 К, откуда $C=0,266 \pm 0,03$ кДж/моль·К. Сравнивая приведенные результаты двух расчетов для линейных полимеров, можно принять следующее наиболее вероятное значение:

$$C=0,265 \pm 0,03 \text{ кДж/моль·К} \quad (6)$$

Для листового силикатного стекла значения T_c и U_c равны 798 К и 250 кДж/моль, а для кварцевого стекла $T_c=1445$ К, $U_c=455$ кДж/моль [9], откуда соответственно имеем $c_0=20$ и 40 К. Подставляя эти данные в уравнение (5), получим для силикатных стекол $C=0,310$ кДж/моль·К, для кварцевого стекла — 0,316 кДж/моль·К. Следовательно, использованные два расчета для силикатных стекол и кварцевого стекла приводят к следующему наиболее вероятному значению C :

$$C=0,313 \pm 0,03 \text{ кДж/моль·К} \quad (7)$$

Полученные данные сравним с экспериментальными (табл. 1). На

Таблица 1

Энергия активации и температура структурного стеклования
органических и неорганических стекол

Полимер, стекло	T_c , К	U_c , кДж моль	C , кДж моль·К	Литера- тура
Поливинилиденфторид	157	41	0,261	[6]
Этиленпропиленовый эластомер (СКЭП-30)	171	45	0,263	[2]
Полипропилен	190	50	0,263	[3]
Полиэтилен	196	52	0,265	[4]
Капрон (ПКА)	213	61	0,286	[5]
Полидиансебацинат	299	81	0,271	[14, 15]
Полиметилметакрилат	386	104	0,269	[17, 18]
Канифоль	313	87	0,278	[7]
Стеклообразный борный ангидрид	534	138	0,258	[7]
Свинцовосиликатное стекло	714	204	0,286	[7]
Щелочносиликатное листовое стекло (15% Na ₂ O)	798	250	0,313	[9]
Щелочносиликатное листовое стекло (13,6% Na ₂ O)	807	267	0,331	[16]
Щелочносиликатное стекло	809	256	0,316	[7]
То же	855	282	0,330	[7]
Малощелочное алюмосиликатное стекло (2% Na ₂ O)	923	288	0,312	[9]
Алюмосиликатное стекло	1025	367	0,358	[7]
Кварцевое стекло	1445	455	0,315	[9]

рис. 1 прямая соответствует теоретическому соотношению (6) для гибкоцепных линейных полимеров. Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся вдоль этой прямой. Энергия активации α -процесса релаксации аморфно-кристаллических полимеров ПЭ, ПВДФ, ПП и ПКА не зависит от температуры, поэтому она определяется непосредственно из экспериментальных данных, например из наклона прямых $1/T_c - \lg v$, где v — частота [2–6]. Для полидиансебацината [14, 15] и ПММА [17, 18] энергия активации стеклования зависит от температуры. Она была рассчитана при стандартной T_c по уравнению Фогеля — Фульчера — Таммана.

Как и следовало ожидать, стеклообразный борный ангидрид по значению C (табл. 1) примыкает к этой группе линейных полимерных стекол, ибо есть все основания рассматривать его как линейный полимер [8].

Экспериментальная точка для него попадает на продолжение прямой (рис. 1). Она не нанесена на график из-за высоких значений T_c и U_c в сравнении с линейными органическими полимерами.

Перейдем к щелочносиликатным стеклам и кварцевому стеклу. Как видно из рис. 2, теоретическая прямая с учетом соотношения (7) находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Значения энергии активации кварцевого, щелочносиликатного листового и малошерошечного алюмосиликатного стекол определены по вязкости и релаксации

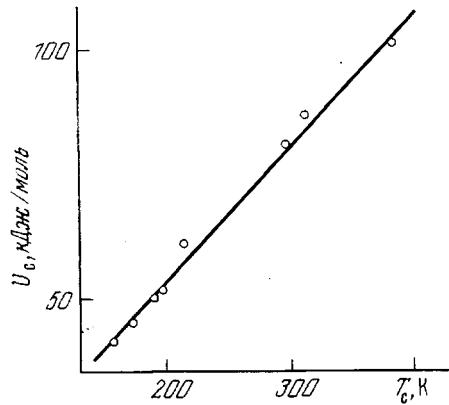


Рис. 1

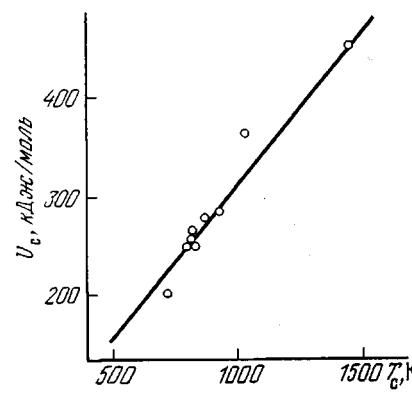


Рис. 2

Рис. 1. Линейная корреляция между энергией активации процесса стеклования и стандартной температурой стеклования линейных органических полимеров. Прямая соответствует теоретическому уравнению $U_c=0,265 T_c$

Рис. 2. Корреляция между энергией активации процесса стеклования и стандартной температурой стеклования неорганических силикатных стекол. Прямая соответствует теоретическому уравнению $U_c=0,313 T_c$

напряжений [9], а для остальных стекол — по данным о тепловом расширении и зависимости температуры стеклования от скорости охлаждения в области стеклования (размягчения) [7].

Таким образом, для двух классов полимерных систем коэффициент пропорциональности между энергией активации при T_c и температурой стеклования имеет разные значения (табл. 1 и 2). Этот факт не случаен, поскольку линейные полимеры характеризуются сегментальным механизмом стеклования, а силикатные стекла — другим механизмом, связанным с термофлуктуационным распадом и рекомбинацией химических связей Si—O.

Таблица 2

Значение константы C для различных классов полимеров

Полимеры	$C, кДж/моль·К$	Механизм стеклования
Линейные полимеры	0,265	Сегментальный, физический процесс релаксации
Частосшитые неорганические силикатные стекла	0,310	Химический процесс релаксации, связанный с распадом и рекомбинацией кремнекислородных связей
Частосшитые органические полимеры	0,37–0,44	Микрообъемный, физический процесс релаксации

В этой работе рассмотрены в основном гибкоцепные линейные полимеры и неорганические силикатные стекла. В сравнении с ними для жесткоцепных полимеров, которые отличаются большим значением B_i , константа C должна быть меньше.

Относительно частосетчатых органических полимеров можно сделать лишь следующие предварительные замечания. По данным работы [19], для эпоксиноволачных полимеров $B_i=1,5 \cdot 10^{-21}$ с (энергия активации стеклования 175 кДж/моль при стандартной температуре стеклования 404 К), что соответствует $C=0,44$ кДж/моль·К, а для диановых эпоксидных полимеров $B_i=1 \cdot 10^{-17}$ с и $C=0,37$ кДж/моль·К (энергия активации 140 кДж/моль при стандартной температуре стеклования 373 К). В сравнении с линейными полимерами они при одинаковой T_c имеют большую энергию активации стеклования. Следовательно, механизм стеклования частосетчатых органических полимеров отличен от сегментального механизма. В работах [9, 19, 20] было высказано предположение о том, что аналогом сегмента в таких густосшитых эпоксидных полимерах является некоторый микрообъем v_a , включающий 50–100 атомов. В эпоксиноволачном полимере $v_a=64$. Процесс стеклования в этом случае заключается в замораживании перемещения микрообъема как целого (замораживается кооперативное движение отдельных фрагментов указанного микрообъема). Этот механизм можно назвать микрообъемным (табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. П. // Успехи химии. 1955. Т. 24. № 7. С. 875.
2. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2355.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
4. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
5. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 74.
6. Кулешов И. В., Бартенев Г. М., Шут Н. И. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 1. С. 141.
7. Бартенев Г. М., Лукьянов И. А. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1486.
8. Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М., 1966. 216 с.
9. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 238 с.
10. Бартенев Г. М. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 76. № 2. С. 227.
11. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 289 с.
12. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. 259 с.
13. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.
14. Bartenev G. M. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 9. P. 606.
15. Михайлов Г. П., Лобанов А. М., Шевелев В. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 5. С. 794.
16. Мазурин О. В., Поценуева Л. Н. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 5. С. 570.
17. Лобанов А. М., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
18. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
19. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Дущенко В. П., Сичкарь Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 627.
20. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1014.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1987