

10. Калачев А. А., Ключина Т. А., Шапиро А. М., Кофман В. Л., Артамонова С. Д., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 180.
 11. Волков В. В., Гольданский А. В., Дургарьян С. Г., Онищук В. А., Шантогорович В. П., Ямпольский Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 192.

Поступила в редакцию
13.IV 1987

УДК 541.64 : 536.6

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ПРИРОДА ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Оганян В. А.

Релаксационному поведению полимеров в области их стеклования посвящено большое количество работ [1–7], однако интерпретация экспериментальных данных весьма неоднозначна из-за того, что до сих пор неясна природа кинетической единицы, степень кооперативности действия релаксаторов, влияние давления, температуры и прочих параметров на величину энергии активации релаксации.

С целью выявления природы процесса стеклования и особенностей явлений, протекающих при этом, для исследований были взяты аморфные и кристаллические полимеры различных классов, резко отличающиеся между собой в структурно-морфологическом отношении. К обсуждению результатов были привлечены также данные, опубликованные в литературе отечественными и зарубежными авторами.

Объектами исследования служили ПЭНП, ПЭВП и их композиции с минеральными и полимерными наполнителями, ПС, ПК, ПВХ, ПВДФ и его сополимеры, ПАН, ПИБ, ПЭГ, сополимеры стирола с акрилонитрилом (САН), СКЭП, полисульфон и другие полимеры.

Характеристики процессов тепловой подвижности исследовали методами механической и диэлектрической релаксации [8]. Рассчитанные величины времен релаксации при различных температурах легли в основу расчетов активационных параметров зависимостей логарифмов времен релаксации процесса стеклования от обратной температуры (таблица). Типичные зависимости $\lg \tau - 1/T$ приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, в зависимости от природы полимера местонахождение области перехода от одной характерной ветви I кривой к другой II и угол наклона ветвей к оси абсцисс меняется. Пологие ветви I этих зависимостей экстраполируются к величинам порядка 10^{-11} – 10^{-13} с, что может отражать период колебаний релаксаторов, включая колебания как элементарных звеньев, так и их совокупности. Именно к этому процессу применимы уравнения типа

$$\tau_i = B_i \exp \frac{U_i}{kT}, \quad (1)$$

используемые для определения энергии активации релаксационных процессов и оценки средних размеров релаксаторов [8, 9].

Участки II кривых характеризуются большим наклоном к оси абсцисс и соответственно большими значениями энергии активации. При экстраполяции на ось ординат величины B_i приобретают абсурдные значения (таблица), лишенные всякого физического смысла, поскольку период колебаний релаксаторов не может быть меньше периода собственных колебаний единичных атомов, для которых $B \sim 10^{-13}$ с, т. е. весь ход указанных зависимостей $\ln \tau - 1/T$ не может быть описан уравнениями типа Аррениуса.

Активационные параметры процесса молекулярной подвижности полимеров с различным строением макроцепи и морфологией

Полимер	Предэкспонента в уравнении (1) $\lg B$ (с) для участка II	Энталпия активации, кДж/моль		Отношение $\frac{\Delta H_{II}}{\Delta H_{\beta}}$	Энтропия активации ΔS , кДж/моль·К	Литература *
		мелко- масштабного β -процесса, ΔH_{β}	процесса стеклования (кДж/моль), рассчитанная по данным рис. 1 для участков I и II			
			ΔH_I	ΔH_{II}		
ПЭГ	-50,0	22	22	187	9	-308 [23]
ПИ	-51,1	30	30	255	9	-316 [23]
ПАН	-74,2	22	47	491	22	-509 [24]
ПВХ	-51,5	15	30	221	15	-320 [25]
ПК	-62,4	24	32	657	27	-411 [25]
ПС	-28,1	24	36	165	7	-123 [26]

* Литературные сведения о зависимостях $\lg \tau - 1/T$ привлекались в качестве дополнительного материала к полученным нами данным с целью охвата при расчетах максимально возможного температурно-частотного интервала.

В последние годы предпринимаются попытки внести различного рода поправки и коэффициенты к уравнению Аррениуса [2, 4, 8, 10–12]. Этим поправкам пытаются придать определенный физический смысл, в частности делаются попытки количественно учесть кооперативность того или иного процесса [10]. Однако при этом в поиске подходящих подгоночных коэффициентов полностью утрачивается сущность кинетической природы явления стеклования [13].

Существование сложных зависимостей $\ln \tau - 1/T$ в широком интервале температур привело к предположению о справедливости уравнения Аррениуса в основном для мелкомасштабной подвижности и для ограниченных температурных интервалов в области стеклования [8–12, 14–17] вследствие игнорирования роли энтропийного фактора ΔS в процессах сегментальной подвижности, характеризующего состояние системы в момент активации процесса, для осуществления которого необходимо преодолеть энергетический барьер величиной ΔH , т. е. энталпии активации. Уравнение (1) с учетом сказанного выше должно иметь следующий вид:

$$\tau_i = B_i \exp \frac{\Delta S}{k} \exp \frac{\Delta H}{kT}$$

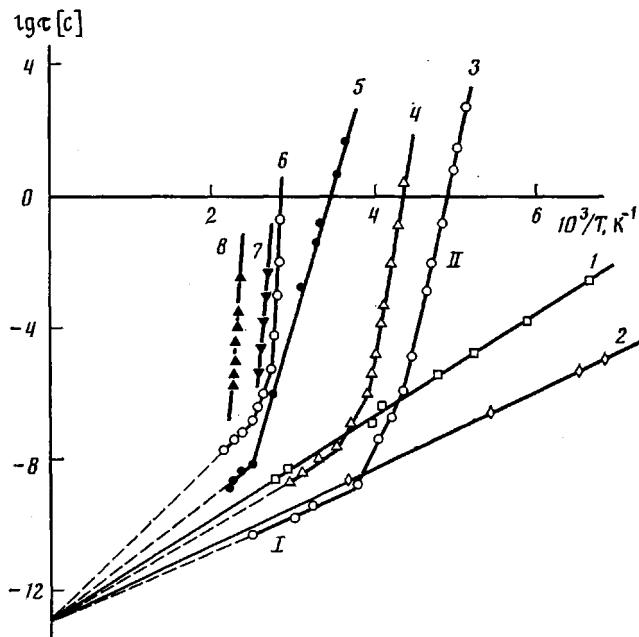
$$\tau = A \exp \frac{\Delta H}{kT},$$

где $A = B_i \exp \frac{\Delta S}{k}$, а величина B_i — период колебаний единичного элемента, минимальное значение которого $\approx 10^{-13}$ с. Отсюда при анализе экспериментальных данных (рисунок) нетрудно заметить, что вклад энтропийного фактора в интервале температур и частот, в которых реализуется участок I, не столь велик, как на участке II, однако все же именно его вклад приводит к колебаниям значений B_i в пределах 10^{-11} – 10^{-13} с. При этом чем выше степень кооперативности движения на участке I, тем выше значение B_i .

На участке II вклад энтропийного фактора чрезвычайно велик. Исходя из соотношения (2) и определенных экстраполяцией к оси ординат значений A , можно констатировать, что величина энтропийного члена колеблется в широких пределах в зависимости от структурных особенностей полимеров (таблица). Следует особо подчеркнуть, что отрицательное зна-

чение изменения энтропии является доказательством того, что в процессах молекулярной подвижности участвуют релаксаторы не только с высокой степенью кооперативности, но и с высокой степенью упорядоченности, причем такая ситуация характерна для всех исследованных полимеров, будь то аморфные или кристаллические образцы. Поскольку за процесс стеклования ответственны аморфные зоны полимера [1, 3, 8, 9], названные участки упорядоченности могут быть отнесены именно к аморфным зонам. Это является весомым доводом в пользу образования в аморфных системах надмолекулярных диссипативных структур.

Таким образом, можно предположить, что для ветви II в процессе стеклования характерно возникновение флюктуационных высокоупорядочен-



Зависимость логарифма времен релаксации процесса мелкомасштабной подвижности (1, 2) и стеклования (3–8) от обратной температуры для ПИ (1, 4), ПЭГ (2, 3), ПС (5), ПАН (6), ПВХ (7) и ПК (8). Пояснения в тексте

ных надсегментальных образований, распадающихся по достижении температуры, соответствующей излому на кривых. Указанные надсегментальные образования на шкале подвижности диссипативных структур занимают промежуточное положение между кооперативным движением сегментов и подвижностью физических микроблоков, ответственных за медленные λ -переходы.

Для удобства обсуждения и проведения оценочных расчетов обратимся к работе [9], в которой принято, что основной структурной единицей, участвующей в β -релаксационных переходах, является сегмент Куна. Путем несложных расчетов на примере ПИ можно показать, что в α -процессе в интервале частот и температур, соответствующих ветви I, участвует группа из трех-пяти сегментов Куна, а в интервалах ветви II — агломерат из шести-десяти сегментов Куна. Ориентировочные расчеты активационных объемов для процессов кооперативного движения сегментов Куна приводят нас к результатам, опубликованным в работе [9], и эти данные соответствуют лишь участку ветви I на представленной зависимости $lg \tau - 1/T$.

Исходя из изложенного выше для процесса стеклования, следуя по ходу зависимости $lg \tau - 1/T$, можно дифференцировать интервалы темпе-

ратур и частот, внутри которых в качестве релаксаторов выступают агломераты групп сегментов с более высокой степенью порядка, чем окружающая их среда; затем следует интервал, характеризующий подвижность групп сегментов, т. е. кооперативного движения сегментов. Дальнейший рост температуры и частоты приводит к вырождению кооперативности вплоть до подвижности единичного релаксатора. Именно этим объясняется слияние так называемых β - и α -релаксационных переходов в механических спектрах и переход от дипольно-сегментальной к дипольно-групповой релаксации в спектрах диэлектрических потерь.

В этой связи необходимо оговорить, что множественность групп релаксационных переходов в полимерах привносится не только структурно-морфологическим состоянием одних и тех же релаксаторов, о чём писали ранее [19–21], но и их различной степенью кооперирования, вплоть до диссипативных структур с высокой степенью порядка, время жизни которых является функцией температуры. При этом крайней точкой температуры ветви II является температура структурного стеклования.

Исходя из изложенного, причины противоречивости приводимых в литературе данных о механизме процесса стеклования, интерпретации кинетической единицы, участвующей в стекловании, и ее размеров, в значениях энергий активации заключаются в том, что исследователи при интерпретации делают акцент на различные интервалы зависимости $\lg \tau - 1/T$ или $\lg \tau - 1/v_{\max}$, для которых даже в пределах одного и того же образца полимера структурно-морфологическое состояние релаксаторов резко отличается за счет разной степени агрегации кинетических элементов.

Экспериментальные данные для широкой серии полимеров различных классов подтверждают высокую роль энтропийного вклада в наблюдаемую энергию активации процесса стеклования. В этой связи общепринятая концепция теории свободного объема, основанная на том, что движущей силой процесса стеклования является образование дырок, не может распространяться на весь температурно-частотный интервал стеклования, поскольку при образовании дырок энтропийный фактор должен быть равен нулю [22]. В области ветви II зависимости $\lg \tau - 1/T$ фактически наблюдается противоположное явление: отрицательное и к тому же высокое значение энтропийного фактора, свидетельствующее не об образовании дырок, а о высокой степени упорядочения активированного состояния кинетических элементов аморфной фазы и формировании диссипативных надмолекулярных структур, ответственных за стеклование. Именно это определяет специфику стеклования в области низких температур и частот и непомерно высокий энергетический барьер, который необходимо преодолеть для реализации подвижности такого рода релаксаторов. При этом образование микропустот, т. е. дырок, лишь сопутствует, но ни в коей мере не определяет механизм процесса стеклования, что согласуется с результатами работ [1, 27].

Предложенная нами концепция о сложном характере развития процесса стеклования, когда в качестве релаксаторов выступают не единичные сегменты, а диссипативные надмолекулярные структуры флукуационной природы, соответствует современным воззрениям на формирование структуры и морфологических особенностей в высокомолекулярных соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.; Л., 1952. С. 432.
2. Волькенштейн М. В., Птицин О. Б. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.
3. Немилов С. В. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 3. С. 257.
4. Кувшинский Е. В., Сидорович А. В. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 12. С. 3403.
5. Привалко В. П., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2733.
6. Chow T. S. // Polymer Engng Sci. 1984. V. 24. № 14. P. 1079.

7. Brather A. // Diss. Tech. Friedrich-Alexander-Univ.: Erlangen-Nurmberg, 1982. B. 5. S. 89.
8. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1978. С. 288.
9. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянова Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
10. Стецовский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1991.
11. Мазурин О. В. // Стеклообразное состояние. Л., 1983. С. 20.
12. Rao K. J., Rao C. N. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. № 10. P. 1337.
13. Мойнихем К., Масадо П. // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 5. С. 120.
14. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 535.
15. Сантигов Д. С., Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 882.
16. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л., 1945. С. 424.
17. Kovacs A. J., Aklonis J., Ramos A. R. // J. Polymer Sci. 1979. V. 17. № 7. P. 1097.
18. Миллер А. П. // Журн. прикл. химии. 1955. № 10. С. 1077.
19. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Acta Polymerica. 1982. № 5. Р. 305.
20. Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Оганян В. А. // Полиолефины, получение, модификация, переработка и применение. М., 1987. С. 23.
21. Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Мамедов А. А., Оганян В. А. // Докл. АН АзССР. 1983. Т. 39. № 2. С. 37.
22. Сантигов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. С. 256.
23. Паттерсон Дж. // Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Кенига Дж. М., 1982. С. 148.
24. Tonaka H. // Polymer. 1980. V. 21. № 6. P. 645.
25. Реддиши У. // Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М., 1968. С. 138.
26. Rochan J. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 4. P. 1871.
27. Кобеко П. П., Шишгин Н. И. Журн. техн. физики. 1947. № 1. С. 27.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по получению и переработке олефинов

Поступила в редакцию
6.V 1987

УДК 541.64 : 532.77

ПРИВИВКА АКРИЛАМИДА К ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДУ В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Макогон Б. П., Ступникова Т. В., Вышкина Т. В.

Цель работы — изучение механизмов, ответственных за нестабильность водных растворов ПЭО при воздействии гидродинамического поля.

Использовали образцы ПЭО WSR-301 («Union Carbide», США) и акриламида («Reanal», Венгрия). Растворы готовили в дистиллированной воде. Перемешивание осуществляли на мешалке [1] при 30° и скорости вращения 2100 об/мин. Вязкость растворов измеряли на вискозиметрах Зимма и ВПЖ-2 при напряжениях сдвига, равных нулю и 0,025 Па соответственно. Элементный анализ образцов проводили с помощью газометрического метода Дюма. УФ-спектры снимали на приборе «Specord UV-VIS».

При перемешивании 0,1%-ного водного раствора ПЭО в течение 2 ч его характеристическая вязкость $[\eta]$, определенная на капиллярном вискозиметре, падает с 9,5 до 6,0 дL/g. В соответствии с уравнением $[\eta] = -12,5 \cdot 10^{-5} M^{0,78}$ [2] средневязкостная ММ образца уменьшается с $1,8 \cdot 10^6$ до $1,0 \cdot 10^6$.

Методом радикальной ловушки, в качестве которой использовали 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил, в процессе перемешивания обнаружено образование в среднем одного радикала на 40 мономерных звеньев ПЭО. Если считать, что в результате разрыва основной цепи образуется