

УДК 541.64 : 539.199 : 536.7

© 1990 г. Л. К. Янчевский, Н. И. Шут, М. В. Лазоренко,
В. В. Левандовский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА ПО ДАННЫМ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Показано, что параметр $C_0 = RT_i^2/U_i$ Волькенштейна – Птицына в уравнении Бартенева $W\tau = C_0$ имеет смысл полуширины температурного интервала структурного релаксационного перехода. Проанализированы температурные интервалы стеклования различных полимеров и предложен метод определения энергии активации релаксационного перехода по теплофизическим измерениям.

Исследования полимеров методами релаксационной спектрометрии [1] позволяют определять важные параметры релаксационных переходов: энергию активации U_i и предэкспоненциальный множитель B_i . Однако недостаточно освещены остаются вопросы о механизме возникновения неравновесного состояния, его критерии, а также о физическом смысле некоторых релаксационных параметров. Цель данной работы – определение релаксационных параметров переходов по данным калориметрических исследований.

Рассматривая релаксационный переход как активационный, следует учитывать, что энергетические затраты при переходе через барьер приводят к тому, что возникающая дополнительная степень свободы в начальный момент имеет энергию, меньшую ее равновесного значения. С этим в дальнейшем связан процесс обмена энергии с другими кинетическими единицами в течение времени Δt , масштаб которого определяется временем релаксации τ . Характерный вид зависимостей удельной теплоемкости C_p и ее производной dC_p/dT от температуры в интервале данного релаксационного перехода позволяет выделить характерные точки на температурной шкале – начала T_1 , окончания T_2 и наиболее вероятной температуры перехода T_c .

Вероятность перехода кинетической единицы через барьер при произвольной температуре определяется как $\exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right)$ [2] или $N_1/N_{oi}\omega_i t$,

где N_1 – количество удачных попыток перехода за время t ; $N_{oi}\omega_i t$ – общее количество попыток (N_{oi} – общее количество i -х кинетических единиц; ω_i – частота собственных колебаний i -й кинетической единицы, равная $1/B_i$). При этом отклонение системы от равновесного состояния определяется количеством частиц N_2 , преодолевших барьер U_i и неотрелаксировавших до равновесного значения энергии. Максимальному отклонению от равновесного состояния соответствует максимум величины dC_p/dT при $T=T_i$. Следовательно, этому же значению температуры должен соответствовать максимум N_2 , что соответствует условию $dN_2/dT=0$ (при $T=T_i$).

Значение N_2 определяется величиной N_1 и убывает со временем по закону $\exp(-\Delta t/\tau)$, где Δt – время наблюдения за системой от момента T_1 перехода через барьер при данной скорости нагревания W , равное

$$N_2 = N_1 \omega_i \Delta t e^{-\Delta t/\tau} \quad (1)$$

С учетом уравнения Больцмана – Аррениуса для кинетической едини-

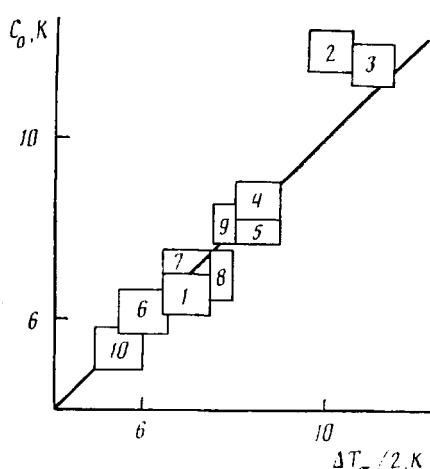


Рис. 1

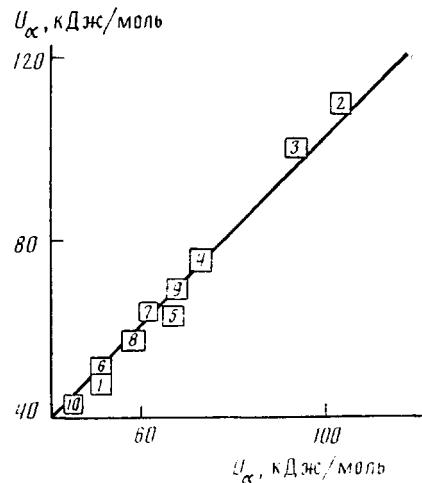


Рис. 2

Рис. 1. Соотношение константы Волькенштейна – Птицына и полуширины температурного интервала стеклования различных полимеров. Здесь же на рис. 2: СКМС-10, спицый [4] (1); ПММА [1, 5] (2); ПС [3, 5] (3); СКН-50 (4); СКН-40 [6] (5); СКМС-10, неспицый [4] (6); СКБ [6] (7); СКМС-30 [3] (8); ПЛ [5] (9); СКБ [10]

Рис. 2. Соотношение расчетного (по формуле (5)) и экспериментального значений энергии активации U_α . Обозначения те же, что и на рис. 1

цы имеем для всей подсистемы

$$N_2 = N_{0i} \frac{T(T - T_1)}{B_i^2 W^2} e^{-\frac{U_i}{kT}} - \frac{(T - T_1)}{WB_i} e^{-\frac{U_i}{kT}} \quad (2)$$

Используя условие максимума $dN_2/dT = 0$ при $T = T_i$, с учетом значения температурного интервала перехода $\Delta T_i = T_2 - T_1 = 2(T_i - T_1)$, получим значение вероятной температуры перехода

$$T_i = \frac{U_i}{2,3R \lg(\Delta T_i / 2WB_i)} \quad (3)$$

Полученное соотношение имеет вид, аналогичный известной формуле для определения температуры i -го релаксационного перехода [3]

$$T_i = \frac{U_i}{2,3R \lg(C_0 / WB_i)} \quad (4)$$

Из сопоставления формул (3) и (4) следует, что $C_0 = \Delta T_i / 2$, где $\Delta T_i / 2$ – полуширина температурного интервала релаксационного перехода. Согласно двухуровневой модели стеклования Волькенштейна – Птицына, $C_0 = RT_i^2 / U_i$. Следовательно, $\Delta T_i / 2 = RT_i^2 / U_i$, откуда

$$U_i = 2RT_i^2 / \Delta T_i \quad (5)$$

Полученное соотношение позволяет определить энергию активации структурного релаксационного перехода и параметр C_0 на основе калориметрических исследований.

Вместе с тем, поскольку структурный релаксационный переход наблюдается различными методами, например также дилатометрическим, значения T_i и ΔT_i в соотношении (5) могут быть получены по любой теплофизической методике. При этом следует учитывать, что значения T_i и ΔT зависят от скорости сканирования, что приводит к различным значениям U_i по соотношению (5) для разных T_i . Это отражает зависимость энергии активации от температуры для процесса стеклования.

Однако использование калориметрического метода для определения ΔT_i и T_i наиболее удобно, благодаря характеру зависимости C_0 от темпе-

ратуры в интервале релаксационного перехода. Поэтому определение численных значений ΔT_i и T_i следует производить при измерениях на стандартной или близкой к ней скорости сканирования 2,3 К/мин [1]. Такая скорость сканирования используется в большинстве теплофизических исследований.

Для подтверждения справедливости полученных соотношений на рис. 1 сопоставлены значения C_0 и $\Delta T_a/2$, а на рис. 2 — значения U_z по соотношению (5) и литературные данные для α -процесса ряда аморфных полимеров, наблюдавшегося калориметрическим методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 238 с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1964. 567 с.
3. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Баглюк С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2426.
4. Бартенев Г. М., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 330.
5. Привалко В. П. Свойства полимеров в блочном состоянии: Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.
6. Бартенев Г. М., Баглюк С. В., Тулинова В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. № 4. Т. 30. С. 821.

Киевский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17.08.88

L. K. Yanchevskii, N. I. Shut, M. V. Lazorenko, V. V. Levandovskii

DETERMINATION OF PARAMETERS OF THE RELAXATIONAL TRANSITION FROM THE DATA OF THERMAL MEASUREMENTS

Summary

The $C_0 = RT_i^2/U_i$ parameter of Vol'kenshtein-Ptitsyn in the Bartenev equation $W\tau = C_0$ is shown to have a sense of the half-width of the temperature range of the relaxational transition. The temperature ranges of glass transition for various polymers are analysed and the method of determination of the activation energy of the relaxational transition from thermal measurements is proposed.