

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (B) 38

1991

№ 5

УДК 541.64 : 536.6

© 1991 г. Л. К. Янчевский, В. В. Левандовский

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Предложен способ определения комплекса релаксационных характеристик процесса стеклования аморфных полимеров (параметра C_0 в теории Больцмана – Птицына, энергии активации U_α и предэкспоненты B_α в уравнении Больцмана – Аррениуса) по результатам калориметрических измерений из одного опыта. Для определения точных значений достаточно знать температуру T_α и температурный интервал стеклования ΔT_α , для определения приближенных значений комплекса релаксационных характеристик – только температуру стеклования T_α .

В работе [1] показано, что параметр C_0 в теории Больцмана – Птицына может быть представлен как полуширина температурного интервала процесса стеклования полимеров $\Delta T_\alpha/2$, наблюдаемого на температурной зависимости удельной теплоемкости, что обеспечивает возможность определения параметра C_0 и энергии активации U_α по результатам калориметрических измерений с использованием соотношений $C_0 = \Delta T_\alpha/2$ и

$$U_\alpha = \frac{2RT_\alpha^2}{\Delta T_\alpha}, \quad (1)$$

где T_α – температура стеклования.

В настоящей работе предлагается методика определения всего комплекса релаксационных характеристик по результатам калориметрических исследований, включая значение предэкспоненты B_α в уравнении Больцмана – Аррениуса, имеющей смысл периода собственных колебаний кинетических единиц.

Как было показано [1],

$$T_\alpha = \frac{U_\alpha}{2,3R \lg \frac{\Delta T_\alpha}{2wB_\alpha}} \quad (2)$$

(w – скорость нагревания при калориметрических исследованиях).

Подставляя формулу (1) в соотношение (2), имеем

$$\Delta T_\alpha = \frac{2T_\alpha}{2,3 \lg \frac{\Delta T_\alpha}{2wB_\alpha}} \quad (3)$$

Решая это уравнение относительно B_α , получаем

$$B_\alpha = \frac{\Delta T_\alpha}{2w} e^{-\frac{2T_\alpha}{\Delta T_\alpha}} \quad (4)$$

Расчетные и экспериментально полученные характеристики структурного стеклования полимеров

Полимер	T_α , К	$\frac{\Delta T_\alpha}{2}$, К по [7]	C_0 , К (эксперимент)	U_α , кДж/моль		$B_\alpha \cdot 10^{12}$	
				эксперимент	по [8]	эксперимент	по [4]
СКД	168	5,5	5,4	43,5	42,8	5	5,3
СКМС-10 спицкий [4]	200	6,5	6,6	49,8	51,1	5	5,6
СКБ [6]	233	7,5	7,2	60,0	60,2	5	4,8
СКМС-30 [3]	231	7,5	7,2	57,0	59,5	5	5,1
СКН-40 [6]	253	8,1	8,1	65,3	65,4	5	5
СКМС-10 несши- тый [4]	193	6,2	6,2	49,8	49,5	5	4,8
СКН-50 [6]	277	8,9	8,7	71,5	71,8	5	5,0
ПП атактический [5]	258	8,3	8,2	66,5	66,8	5	4,8
ПС [3, 5]	363	11,6	11,7	93,6	95,2	5	4,5
ПММА [2, 5]	378	12,0	12,0	103,5	98,9	5	5

Все необходимые для определения B_α величины ($\Delta T_\alpha, T_\alpha, w$) могут быть получены в результате калориметрических измерений.

В таблице представлены результаты определения релаксационных характеристик процесса стеклования ряда полимеров по предлагаемой формуле (4) и литературные данные, в которых U_α , B_α и C_0 определены на основе температурно-частотных исследований динамических механических свойств [2–6]. Из таблицы следует, что для стеклования полимеров $B_\alpha=5 \cdot 10^{-12}$, что соответствует представлениям работы [2].

Анализ соотношения (3) показывает, что изменения величин ΔT_α и B_α в правой его части, находящихся под знаком логарифма, слабо влияют на изменение значений в левой части, т. е. значения ΔT_α в левой части соотношения в основном определяются значениями T_α , что подтверждается экспериментальными данными (таблица): с повышением температуры стеклования растет и интервал стеклования. Подставляя в соотношение (3) значения $w=5 \cdot 10^{-2}$ К/с, $B_\alpha=5 \cdot 10^{-12}$ с и среднее значение полуширины температурного интервала стеклования $\Delta T_\alpha/2=10$ К, получаем соотношения для приближенного определения комплекса релаксационных характеристик процесса стеклования аморфных полимеров при скорости нагревания $W=5 \cdot 10^{-2}$ К/с

$$C_0 = \frac{\Delta T_\alpha}{2} = \frac{T_\alpha}{31,32} \quad (5)$$

$$U_\alpha = 31,32 R T_\alpha \quad (6)$$

$$B_\alpha = \frac{T_\alpha}{1,566} \cdot 2,5 \cdot 10^{-14} \quad (7)$$

Результаты приближенного определения значений релаксационных характеристик по соотношениям (5)–(7) представлены в таблице. Аналогично могут быть найдены соотношения для определения C_0 , U_α , B_α и при других скоростях нагревания.

Таким образом, комплекс релаксационных характеристик может быть определен по формулам (1), (3) и (4) с использованием значений ΔT_α и T_α , а по формулам (5)–(7) – приближенно, с использованием только значений T_α . Расхождение между соответствующими значениями C_0 , U_α , B_α , полученными с использованием соотношений (1), (3) и (4), с одной стороны, и (5)–(7), с другой, не превышает 25%.

Соотношение (5) может быть записано в виде

$$C_0 = \frac{T_\alpha}{31,32} = \frac{RT_\alpha}{31,32} = \frac{RT_\alpha}{260},$$

которое представляет собой приближенное правило Бартенева [2] $C_0 = \frac{RT_\alpha}{260}$, полученное эмпирически на основе анализа больших массивов экспериментальных данных.

Таким образом, весь комплекс релаксационных характеристик процесса стеклования C_0, U_α, B_α может быть определен по результатам калориметрических измерений.

Предложенная методика применима для аморфных полимеров, не содержащих ингредиенты (наполнители, пластификаторы, примеси олигомеров и т. д.). При наличии подобного рода добавок процесс стеклования становится более сложным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янчевский Л. К., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Левандовский В. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 307.
2. Бартенев Г. М., Сандигчэ Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 238 с.
3. Бартенев Г. М., Шут Н. И., Лазоренко М. В., Баглюк С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 20. № 11. С. 2426.
4. Бартенев Г. М., Лазоренко М. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 330.
5. Привалко В. П. Свойства полимера 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. Т. 30. № 4. С. 821.
7. Сичкарь Т. Г. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Одесса: Одесск. гос. ун-т, 1985. 20 с.
8. Орландо Лусило Лопес. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Киев: Киев. гос. ун-т, 1987. 21 с.

Киевский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
04.07.90

УДК 541(64+183.12)

© 1991 г. Н. Т. Каҳраманов, Г. М. Баладжанова, А. М. Шахмалиев

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Исследованы кинетические закономерности сорбции привитого сополимера на поверхности минерального наполнителя в процессе привитой сополимеризации в растворе. Рассмотрен механизм сорбции привитого сополимера в зависимости от концентрации полимера, наполнителя и температуры.

Прививка полярного мономера, в частности нитрила акриловой кислоты (НАК) или метакриловой кислоты (МАК) на этилен-пропилен-диеновый каучук (СКЭПТ), способствует увеличению его совместимости с минеральными наполнителями. В соответствии с адсорбционной теорией [1, 2] взаимодействие на границе раздела способствует уменьшению подвижности макромолекул вследствие их ориентации на поверхности частиц. Ориентация происходит еще до стадии привитой сополимериза-