

УДК 541.64:536.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА В ВЯЗКОТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Ю.И. Матвеев, А.А. Аскадский

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 18.05.92 г.

Развита расчетная схема, позволяющая по химическому строению полимера и его молекулярной массе оценивать температуру  $T_f$ , при которой полимер переходит в вязкотекучее состояние при действии малой нагрузки. Схема учитывает деструктивные процессы, происходящие при нагревании полимера до температуры  $T_f$  и связанные с полидисперсностью полимера.

Известно, что аморфный полимер в зависимости от температуры может находиться в трех состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. Оценка по химическому строению полимера температуры стеклования  $T_g$  и температуры перехода в вязкотекучее состояние  $T_f$ , определяющих протяженность температурного интервала высокоэластического состояния, крайне желательна. При этом знание величины  $T_f$  необходимо при переработке полимеров.

Положение  $T_f$  относительно  $T_g$  полимера тесно связано с молекулярной массой цепи  $M$ . Поэтому установление аналитической связи между  $T_f$  и  $M$  имеет важное значение.

В работе [1] было получено выражение, устанавливающее зависимость нулевой (ニュтоновской) сдвиговой вязкости  $\eta_0$  от молекулярной массы

$$\eta_0 = \frac{\rho RT\pi^2}{15} K \frac{M^3}{M_e^2} \left[ \left( 1 - \left( \frac{M_e}{M} \right)^{0.5} \right)^3 + \frac{1}{3} \left( \frac{M_e}{M} \right)^{1.5} \right], \quad (1)$$

где  $K = \zeta b^2 N_0^2 / kT\pi^2 M^2$  ( $b$  – длина сегмента Куна;  $N_0$  – число сегментов, из которых состоит данная макромолекула;  $\zeta$  – коэффициент трения сегмента (включает внешнее и внутреннее трение исходной макромолекулы);  $M_e$  – масса макромолекулы, начиная с которой существенноказываются зацепления цепей на вязкость расплава).

Выражение (1), согласно работе [2], справедливо в области значений  $M_e < M < 5M_e$ .

Оценки показывают, что величина  $K$  от  $M$  не зависит. Действительно,  $b^2 = n_0 a^2$ , где  $n_0$  – число повторяющихся звеньев в сегменте,  $a$  – характерный размер повторяющегося звена,  $\zeta = \zeta_a n_0$

( $\zeta_a$  – коэффициент трения для одного повторяющегося звена). Тогда

$$K = \zeta b^2 N_0^2 / kT\pi^2 M = \zeta_a n_0 a^2 N_0^2 / kT\pi^2 M^2$$

$$K = \zeta_a (a n_0 N_0)^2 / kT\pi^2 (M_e n_0 N_0)^2 = \zeta_a a^2 / kT\pi^2 M_e^2. \quad (2)$$

Таким образом, величина  $K$  зависит только от характеристик повторяющегося звена и не зависит от молекулярной массы; при этом

$a \sim \left( \sum_i \Delta V_i \right)^{2/3}$ , где  $\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена; это подтверждается экспериментальными исследованиями [2]. Выражение (1) может быть использовано для определения температуры перехода в вязкотекучее состояние  $T_f$ . Для этого воспользуемся следующим приемом. Если придерживаться схемы, изображенной на рисунке (термомеханическая кривая), то температуре, при которой начинается развитое высокоэластическое состояние полимера, соответствуют определенные вязкость  $\eta_0^*$  и  $M_c$ . Под развитым высокоэластическим состоянием мы подразумеваем состояние полимера при температуре, когда деформация в процессе термомеханического испытания выходит на область плато. Эта условная температура близка к  $T_g$ , так как интервал перехода узкий и составляет 20–30°C, хотя и зависит от скорости роста температуры [3].  $T_f$  будем определять как температуру, которая соответствует той же вязкости  $\eta_0^*$ , но при заданной молекулярной массе  $M$  (у любой полимерной системы, имеющей массу  $M > M_c$ , согласно термомеханическому анализу, имеется температура  $T_f$ , лежащая выше  $T_g$ ). Это видно из схемы, изоб-

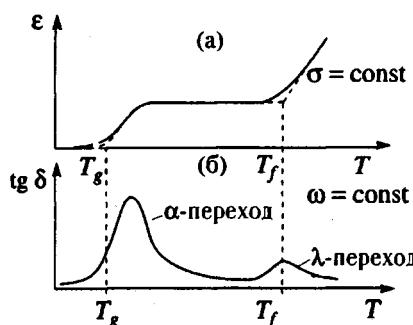


Рис. 1. Термомеханическая кривая (а) и зависимость тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры (б).  $T_g$  и  $T_f$  – положения температур стеклования и перехода в вязкотекучее состояние относительно этих кривых.

раженной на рисунке. Температура  $T_f$  в данном случае будет соответствовать такому состоянию полимера, когда область плато заканчивается и вязкое течение начинает преобладать над высокоэластической деформацией. В этом температурном интервале существенно меняется производная  $d\varepsilon / dT$ . Тогда, беря отношение двух величин  $\zeta$  при температурах  $T_g$  и  $T_f$  и учитывая, что  $\eta_0(T_g) = \eta_0(T_f) = \eta_0^*$ , получим из уравнения (1)

$$\frac{\zeta(T_f)}{\zeta(T_g)} = \left(\frac{M_c}{M}\right)^3 \frac{\left[1 - (M_e/M_c)^{0.5}\right]^3 + \frac{1}{3}(M_e/M_c)^{1.5}}{\left[1 - (M_e/M)^{0.5}\right]^3 + \frac{1}{3}(M_e/M)^{1.5}} \quad (3)$$

Выражение (3) можно преобразовать к виду

$$\frac{\zeta(T_f)}{\zeta(T_g)} = \frac{B}{X^{1.5} \left\{ \left[ (AX)^{0.5} - 1 \right]^3 + \frac{1}{3} \right\}}, \quad (4)$$

где  $A = M_c / M_e$ ,  $B = (A^{0.5} - 1)^3 + 1/3$ ,  $X = M / M_c$ .

Чтобы перейти к явному виду зависимости  $T_f$  и  $T_g$  от молекулярной массы, рассмотрим зависимость  $\zeta = f(T)$ . Выражение для  $\zeta(T)$ , как это было показано в работе [4], можно записать как

$$\zeta(T) = \zeta_0(T) \exp\left(\frac{\Delta E^*}{RT}\right).$$

Здесь  $\zeta_0(T) \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow T_g$  или  $T_f$ ,  $\Delta E^*$  – энергия активации конформационного перехода. Так как в данной работе  $T_g$  определяется из условия, когда  $\zeta_0(T_g) = \zeta_0^*$  (ввиду малости температурного

интервала стеклования), без большой погрешности можно записать

$$\frac{\zeta(T_f)}{\zeta(T_g)} \approx \exp\left(\frac{\Delta E^*}{RT_f} - \frac{\Delta E^*}{RT_g}\right). \quad (5)$$

В работе [4] было показано, что для многих полимеров

$$\Delta E^* = CRT_g, \quad (6)$$

где  $C$  – константа, равная 26. Тогда выражение (4) с учетом соотношений (5) и (6) примет вид

$$\frac{T_g}{T_f} = 1 + \frac{1}{C} \ln \frac{B}{X^{1.5} \left\{ \left[ (AX)^{0.5} - 1 \right]^3 + \frac{1}{3} \right\}}. \quad (7)$$

Как показывают данные работы [1], для большинства полимеров (полистирола, поли- $\alpha$ -метилстирола, поливинилацетата, полизобутилена, полизопропена)  $A \sim 2.4$ . Лишь только для полиэтилена  $A \sim 5.2 - 6.8$  и для полибутадиена  $A \sim 4.3$ . Расчеты для разных значений  $A$  дают следующие константы  $B$ :

$$A = 2.4 \rightarrow B = 0.5,$$

$$A = 4.3 \rightarrow B = 1.57,$$

$$A = 5.2 \rightarrow B = 2.43,$$

$$A = 6.8 \rightarrow B = 4.48.$$

Как показано в работе [2], чтобы выражение (1) работало в области  $M_e \leq M$ , необходимо брать меньшее значение температуры стеклования  $T_g$  из всего температурного интервала перехода. Последнее в дальнейшем можно учесть, беря из всех значений  $A$  минимальное значение  $A = 36$ .

При определении  $T_f$  с помощью выражения (7) необходимо знать  $M_c$  для данной полимерной системы. Зависимость  $M_c$  от молекулярных характеристик полимерной системы можно найти, воспользовавшись выражением (1). Запишем выражение (1) при  $M = M_c$ , подставив в него значение  $K$ . Тогда

$$\eta_0 = \eta_0(T_g) f\left(\frac{M_c}{M_e}\right), \quad (8)$$

$$\text{где } \eta_0 = \frac{\rho N_A \zeta_a a^2}{B} N_c.$$

Если воспользоваться выражением (3),

$$f\left(\frac{M_c}{M_e}\right) = \left(\frac{M_c}{M_e}\right)^2 \left\{ \left[ 1 - \left(\frac{M_e}{M_c}\right)^{0.5} \right]^3 + \frac{1}{3} \left(\frac{M_e}{M_c}\right)^{1.5} \right\}.$$

Таблица 1. Определение  $N_c$  по данным работы [5] и по формуле (10)

Полимер	$M_c$ [5]	$M_a$	$N_c$ [5]	$T_g, K$	$(N_A \sum_i \Delta V_i)_a, \text{ см}^3/\text{моль}$	$N_c$	$N_c^*$
Полиэтилен	3460	28	124	195	20.6	128	112
Полиизобутилен	15 625	56	279	199	41.3	165	144
Полистирол	38 073	104	366	378	66	366	320
Полибутадиен	5625	54	104	171	36.48	136	119
Полиизопрен	10 000	68	147	200	48.9	175	153
Поливинилацетат	24 287	86	282	298	47.73	259	227
Полиметилметакрилат	30 246	100	302	378	58.05	351	307

Преобразуем выражение для  $\eta_{00}$ , полагая, согласно работе [4], что

$$\zeta_a = \frac{\hbar}{kT_g} \exp\left(\frac{\Delta E^*}{kT_g}\right), a^2 \sim \left(N_A \sum_i \Delta V_i\right)^{2/3},$$

$\eta_0(T_g) = \eta_0^*$  и  $f(M_c/M_a)$  – константы. Тогда выражение (8) можно записать как

$$\frac{\rho \left(N_A \sum_i \Delta V_i\right)^{2/3} N_c}{M_a T_g} = \text{const.} \quad (9)$$

Так как  $M_a / \sum_i \Delta V_i \sim \rho$ , окончательно выражение (9) примет вид

$$N_c = \text{const} T_g \left(N_A \sum_i \Delta V_i\right)^{1/3}. \quad (10)$$

Величина  $N_c$  может быть рассчитана исходя из химического строения повторяющегося звена с помощью аддитивных схем [6]. Константа в формуле (10) может быть выражена через параметры полимерной системы, а также может быть найдена по экспериментальным данным для эталонных систем. Оценки дают  $\text{const} = 0.21$  (если калибровку проводить по полистиролу – данные работы [1]),  $\text{const} = 0.24$  (если калибровку проводить по полистиролу – данные работы [5]).

В табл. 1 приведены значения  $N_c$ , найденные по данным работы [5] и по формуле (10), с разными константами ( $N_c$  с  $\text{const} = 0.24$  и  $N_c^*$  с  $\text{const} = 0.21$ ). При  $\text{const} = 0.21$  различие значений  $N_c$ , найденных по работе [5], не превышает 10%. Меньшие значения  $N_c$ , приведенные в работах [1, 2, 7], означают, что в расплавах величина  $N_c$

меньше, чем в идеальных растворах. С этой точки зрения выражение (10) предпочтительнее.

Величина  $N_c$  определяет температуру перехода в высокоэластическое состояние полимера, когда  $T_g$  уже не зависит от молекулярной массы. Однако при  $N < N_c$  полимер тоже стекается, но при этом  $T_g$  будет уже зависеть от молекулярной массы. В таком случае  $T_g = T_f$  (но при этом необходимо иметь в виду, что  $T_g$  меньше истинной температуры стеклования полимера). Выражение (7) позволяет определить  $T_f$  и для данного случая. Последнее особенно важно для белков, у которых часто  $N < N_c$ .

Как уже отмечалось в работе [8], предельная температура перехода в вязкотекучее состояние ограничивается температурой начала интенсивной термодеструкции  $T_d$  [9]. С этой точки зрения не при любой молекулярной массе полимер может быть переведен в вязкотекучее состояние. Воспользовавшись выражением (7) и беря  $T_f = T_d$ , можно определить максимальную степень полимеризации (максимальную молекулярную массу), при которой полимер может быть переведен полностью в вязкотекучее сос-

Таблица 2. Максимальные степени полимеризации  $N_{\max}$ , при которых полимер может быть переведен в вязкотекучее состояние без деструкции

Полимер	$T_g / T_d$ [4]	$X_{\max}$	$N_c$	$N_{\max}$
Полиэтилен	0.575	~28	112	3136
Полиизобутилен	0.42	72	144	10 368
Полистирол	0.612	18	320	5760
Поливинилацетат	0.716	~9	227	2043
Полиметилметакрилат	0.506	40	307	12 280
Поливинилхлорид	0.63	15	230	3450

тение (табл. 2). Однако получающиеся в этом случае температурные интервалы высокоэластического состояния на 15 - 20% превосходят реально наблюдаемые интервалы высокоэластического состояния. Последнее связано с тем, что из-за полидисперсности синтетических полимеров часть цепей переходит раньше в вязкотекучее состояние (фактически наблюдается наложение вязкотекучего и высокоэластического состояний) и поэтому вызывают перегрузку более длинных цепей.

Для иллюстрации сказанного проанализируем некоторые экспериментальные данные, приведенные в работе [10], в частности по полизобутилену (ПИБ), поливинилхлориду (ПВХ). Анализ данных по ПИБ с помощью выражения (7) показывает, что при  $N > 10\,400$  полимер не может быть переведен в вязкотекучее состояние. Все остальные молекулы с более высокой степенью полимеризации при попытке перевести их в вязкотекучее состояние неизбежно бы только деструктировали (под действием либо механических напряжений, либо температуры). Последнее приводит к тому, что вследствие перегрузки длинных молекул имеет место их разрыв. Разорванные цепи могут быть обнаружены после ТМА при определении ММР. Найденная с помощью выражения (7)  $T_f^{\text{расч}} = 181^\circ\text{C}$  при  $N = 10\,400$ , в то время как  $T_f^{\text{эксп}} = 120^\circ\text{C}$ . Понижение  $T_f$  ( $T_f^{\text{расч}} - T_f^{\text{эксп}} = 60^\circ$ ) обусловлено тем, что из-за перехода более коротких молекул в вязкотекучее состояние произошла перегрузка длинных молекул в ~50 раз, по данным [10]. Если эксперимент проводится при нагрузке 0.07 МПа, то на длинные молекулы в области  $T_f$  действует нагрузка ~3.5 МПа.

Таким образом, если мы хотим с помощью ТМА получить  $T_f$ , на которую не действуют трудно учитываемые привходящие факторы в виде полидисперсности, необходимо наложить дополнительные ограничения на степень полимеризации образцов, которые можно определить по  $\Delta T = T_f^{\text{расч}} - T_f^{\text{эксп}}$  меньше погрешности эксперимента. Степень полимеризации  $N$ , до которой полидисперсность не влияет на  $T_f$ , можно оценить из эмпирического выражения

$$\frac{N}{N_c} \frac{T_g}{T_f} \approx 2.3 .$$

Влияние полидисперсности должно проявляться при динамических механических испытаниях. В этом случае асимметрия температурной зависимости тангенса угла механических потерь в области  $\alpha$ -перехода (при  $T < T_\alpha$ ) тоже

связана с переходом в вязкотекучее состояние более коротких цепей, имеющих  $N < N_c$ . Полимер, не имеющий низкомолекулярной компоненты ( $N > N_c$ ), должен иметь симметрический максимум потерь.

В заключение вернемся к вопросу о появлении вязкотекучего состояния полимера и идентификации этого состояния с помощью динамического механического анализа. На рисунке сопоставлены термомеханическая кривая и температурная зависимость тангенса угла механических потерь. Видно, что  $\lambda$ -переход начинается на высокоэластическом плато. Конец этого перехода Бартенев [11] связывает с появлением вязкого течения. О том, что  $\lambda$ -переход связан с переходом в вязкотекучее состояние, свидетельствуют работы [12 - 14], особенно [14], когда с ростом молекулярной массы происходило увеличение температуры  $\lambda$ -перехода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1991. V. 24. N. 19. P. 5346.
2. Lin Y.-H // Macromolecules. 1986. V. 19. N. 1. P. 168, 159.
3. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2357.
4. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1251.
5. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
6. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
7. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1984. V. 17. N. 12. P. 2846.
8. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973.
9. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А., Журавлева И.В., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2013.
10. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
11. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
12. Marvin R.S., Berger J.T. Viscoelasticity : Phenomenological aspects. New York: Acad. Press, 1960.
13. Schmieder K., Wolf K. // Kolloid.-Z. 1953. B. 134. S. 149.
14. Сидорович Е.А., Марей А.И. // Физические свойства эластомеров. Л: Химия, 1975. С. 97.

# Calculation of the Temperature of Polymer Transition into the Viscous Flow State

Yu. I. Matveev and A. A. Askadskii

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract** – A calculation algorithm is developed which enables one to estimate from the molecular mass and chemical structure of a polymer the temperature  $T_f$  at which a transition to the viscous state occurs under the influence of a small load. The algorithm takes into account the processes of destruction which occur on heating to  $T_f$  and the effects due to the polydispersity of the polymer.