

УДК 54-161.6+544.236.2

Я.О. Шабловський, В.В. Кіселєвич**ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРИ СКЛУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ****Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого, м. Гомель, Республіка Білорусь**

У роботі запропоновано можливе рішення класичної проблеми коректного визначення температури склування полімерів. Поєднання термодинамічного формалізму та ідей релаксаційної кінетики дозволило запропонувати рівняння, що описує взаємозв'язок між величиною температури склування і швидкістю охолодження полімерної склоутворюючої речовини. Шляхом обробки літературних експериментальних даних визначені та табульовані параметри цього рівняння для ряду склоутворюючих речовин, що охоплюють досить широкий клас чистих та модифікованих полімерів, зокрема, полівінілів, полієфірів і полідієнів. Обґрунтована можливість прояву аномалій залежності температури склування від швидкості охолодження. Висунено припущення, що аномалії спостережуваної кінетики склування виникають при значній інерційності сегментів полімерних макромолекул, тобто носять пороговий характер.

Ключові слова: склоутворюючі полімери, температура склування полімерів, кінетика склування полімерів, кінетичне рівняння склування.

Вступ

Необхідність вивчення полімерних речовин багато в чому обумовлена широкими можливостями одержання на їх основі матеріалів, що мають заданий набір експлуатаційних властивостей [1]. Відомо (див., наприклад, [2]), що для створення полімерних матеріалів з певними фізико-хімічними властивостями треба забезпечити певне значення температури склування T_g , що є умовною межею між областями, в кожній з яких ці властивості не зазнають якісних змін.

Для розрахунку такої температури застосовують термодинамічні і кінетичні методи. Автори [3,4], що дотримуються термодинамічного підходу, *a priori* ототожнюють склування з фазовим переходом другого роду. У низці випадків такий підхід дозволяє дати прийнятний феноменологічний опис взаємозв'язків температури склування з іншими термодинамічними величинами, але більшість сучасних дослідників вважають, що формалізація процесу склування термодинамічними засобами коректна тільки при врахуванні релаксації властивостей склоутворюючої системи. В основі кінетичного підходу лежить вивчення залежності температури склування від швидкості зміни температури. Для опису цієї залежності зазвичай застосовуються результати [5,6], але вони, як показали пізніші дослідження [7], для багатьох склоутворюючих речовин вірні лише у вузькому діапазоні температур і швидкостей. Нами отримано кінетичне рівняння, що дозволяє робити коректне визначення температури склування полімерних речовин у досить широкому інтервалі вищезгаданих параметрів.

Теоретичний аналіз і його результати

Слідуючи за даними [1] (с. 113), склування розглядатимемо як процес, в результаті якого речовина із високоеластичного (або в'язкоплинного) стану безперервно переходить в склоподібний стан – аморфно-твердий стан, що поєднує механічні властивості рідини і твердого тіла.

Під температурою склування T_g полімерної речовини розумітимемо температуру, після досягнення якої відбувається «заморожування» (у разі охолодження) або «розморожування» (у разі нагрівання) сегментальної рухливості макромолекул.

Час релаксації τ_r вважатимемо тотожним часу, необхідному для завершення процесів перегрупування кінетичних одиниць і встановлення рівноважної структури полімерної речовини, виведеної із стану рівноваги зовнішньою тепловою дією (зміною температури).

Залежність температури склування T_g від швидкості w зміни температури полімеру обу-

мовлена релаксаційними явищами. У загальному випадку під релаксацією розуміють мимовільний процес досягнення стану термодинамічної рівноваги, порушеної при зміні зовнішніх умов (температури, тиску та ін.) або під впливом зовнішніх силових полів. Релаксаційні явища в полімерній склоутворюючій речовині залежать як від температури, так і від енергії, необхідної для розриву, деформації або повороту хімічних зв'язків, тобто для активації релаксаційного процесу [5,8].

Час релаксації τ_r , обернено пропорційний швидкості відносних зміщень сегментів макромолекул, визначається флуктуаційним вільним об'ємом. Температурну залежність часу релаксації можна виразити співвідношенням [9]:

$$\tau_r = D \exp\left(\frac{e_{\text{акт}}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де D – константа, k_B – постійна Больцмана, T – температура, $e_{\text{акт}}$ – енергія активації релаксаційного зміщення часток склоутворюючого полімеру. Температурна залежність величини $e_{\text{акт}}$ визначається пріоритетом чинників, що враховуються, і може мати різний вигляд. Для нашого розгляду істотне те, що час релаксації систем, що склуться, підкоряється рівнянню Вільямса-Ландела-Феррі. Добре відомо, що це дозволяє описати температурну залежність енергії активації рівнянням Фогеля-Фулчера-Таммана [5] (с. 166):

$$e_{\text{акт}} = \frac{\bar{e}_{\text{акт}}}{1 - T_0/T}. \quad (2)$$

Тут $\bar{e}_{\text{акт}}$ – порогове значення енергії активації; T_0 – температура, при досягненні якої спостерігається необмежене зростання енергії активації, характерне для фазового переходу II роду. Формально температура T_0 досягається при $w \rightarrow 0$. В той же час, можливість спостереження такого гіпотетичного переходу в реальних склотвірних системах досі не підтверджена з двох причин. Першою і найбільш очевидною причиною є існування нижньої межі швидкості охолодження, яка може бути експериментально реалізована. Друга причина полягає в тому, що кожна речовина характеризується певною склоутворюючою здатністю, кількісним критерієм якої найчастіше виступає критична швидкість охолодження $w_{\text{кр}}$ – мінімальна швидкість, з якою треба охолоджувати розплав речовини для її пе-

реходу в склоподібний стан. Отже температуру T_0 природно ототожнювати з температурою склування, яка відповідає критичній швидкості охолодження. В якості порогового значення такої швидкості доцільно формально прийняти $(w_{\text{кр}})_{\text{мін}} \approx 10^{-6} \text{ K/c} = 2,59 \text{ K/місяць}$.

Природно вважати, що в області склування ентальпія H речовини залежить від часу t . Оскільки при склуванні речовина придбаває твердоподібні механічні властивості, в цілому залишаючись рідкоподібною (аморфною), можна припустити, що в ізобаричних умовах:

$$H(T, t) = h_0(T) - h_r(T, t), \quad (3)$$

де h_0 – рівноважна складова ентальпії, h_r – її релаксаційна складова. Темп зміни величини h_r з часом визначається різницею між теплоємністю C_p речовини в цілому і теплоємністю $C_t = (\partial H / \partial T)_t$ релаксуючої підсистеми її структурних одиниць із ступенями свободи, що стали вимороженими протягом склування до моменту t . Тоді, використовуючи як масштаб часу величину часу релаксації, можна записати:

$$h_r = (C_p - C_t) T \frac{at}{\tau_r}, \quad (4)$$

де a – масштабний множник. Скориставшись формальною рівністю:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_t + \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_T \left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_p = \\ &= C_t + \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_T w^{-1}, \end{aligned} \quad (5)$$

з (3)–(5) отримаємо:

$$w \tau_r = a T. \quad (6)$$

З (1), (2) і (6) впливає, що взаємозв'язок температури склування T_g і швидкості w зміни температури речовини виражається рівнянням:

$$\frac{b}{T_g - T_0} - \ln T_g = A - \ln w, \quad (7)$$

де $b = \bar{e}_{\text{акт}} / k_B$; $A = \ln(a/D)$.

Константи кінетичного рівняння A і b надані в табл. 1. Ці параметри були розраховані нами при обробці експериментальних даних, запозичених із загальнодоступних довідкових

Таблиця 1

Параметри кінетичного рівняння склування об'ємних полімерів

Полімер	Параметри рівняння		
	A, c ⁻¹	b, K	T ₀ , K
Полівінілхлорид	0,553	163,52	335,3
Полівінілацетат	6,586	231,45	290,5
Поліізопрен	0,780	115,88	194,4
Поліметилметакрилат	0,392	276,48	314,6
Полістирол	1,606	452,15	294,3
Полі-5-етилрезорцинізопфталат	2,920	375,86	372,0
Полікарбонат	0,018	46,45	414,6
Епоксид	2,335	133,86	354,1
Дихлорциклопропанований 1,2-СПБ	0%	0,144	107,08
	25,1%	0,184	92,01
	41,1%	0,154	113,77
	68,3%	0,776	180,29
	83,2%	0,417	280,62
Бромований 1,2-СПБ	0%	0,236	144,20
	23,3%	0,241	149,50
	35,3%	0,274	186,39
	50,0%	0,234	182,30
	77,6%	0,162	245,24
Бутадієнстирольний каучук СКС-30	22,063	292,17	181,6
Бутадієннитрильний каучук СКН-18	5,424	246,52	193,4
Бутадієннитрильний каучук СКН-40	6,476	280,53	219,1
ПБЕ-1	0,007	76,21	179,3
ПБЕ-2	0,004	65,03	181,2
ПБЕ-3	0,011	-115,46	217,7

джерел. Скорочення ПБЕ вжито для позначення полімеру, що складається з полібутадієну з карбоксильними кінцевими групами і епоксиду (тригліциділефіру гліцеролу); цифра, що стоїть після назви, вказує на режим виконання експерименту: 1 – режим нагрівання; 2 – режим нагрівання при втискуванні контактного зонду в зразок; 3 – режим охолодження. Значення ступенів функціоналізації 1,2-синдіотактичного полібутадієну, модифікованого введенням гемдихлорциклопропанових груп (дихлорциклопропанований 1,2-СПБ) і атомів бромованого (бромований 1,2-СПБ), вказані в табл. 1 праворуч від скорочених назв його модифікацій.

Зазвичай при збільшенні швидкості в спостерігається підвищення температури склування T_g і навпаки, зменшення w призводить до зниження T_g . Стосовно рівняння (7) це відповідає випадку $b > 0$, що стає закономірним, оскільки параметр b прямо пропорційний пороговому значенню енергії активації [див. формулу (2)]. Між тим, відомі полімери, для яких необхідно вважати $b < 0$, оскільки у них збільшення швидкості охолодження зміщує точку склування до

нижчих температур. Зокрема, згідно з [10] це властиво епоксидному полібутадієну ПБЕ-3, а за даними [11] зниження T_g при збільшенні w спостерігалось у зразків сополімеру стирену і акрилонітрилу, що знаходилися під тиском (табл. 2).

Таблиця 2

Параметри кінетичного рівняння склування для сополімеру стирену і акрилонітрилу

Тиск склування, МПа	Параметри рівняння		
	A, c ⁻¹	b, K	T ₀ , K
20	0,076	-123,92	393,9
60	0,096	-117,53	399,9
100	0,096	-116,80	407,8
140	0,052	-92,98	413,3
180	0,044	-91,52	420,6

Автори [11] убачають причину вищевказаної аномалії залежності $T_g(w)$ у використанні експериментальних зразків занадто великих розмірів, що, зважаючи на низьку теплопровідність полімеру, могло спричинити невідповідність між контрольованою (вимірюва-

ною) температурою циліндричного поршня, що ототожнюється з T_g , і фактичною температурою розміщеної в ньому полімерної речовини. Між тим, в роботі [10] було встановлено, що T_g визначається тільки швидкістю зміни температури і не залежить від геометричних розмірів зразка, отже аномальну поведінку експериментальної залежності $T_g(w)$ епоксидного полібутадієну в режимі охолодження автор [10] зв'язує із залишковою рухливістю полімерних ланцюгів, яка має тим більше значення, чим вище швидкість охолодження досліджуваного зразка.

Щоб прояснити можливу причину температурної аномалії, що змушує приписувати коефіцієнту b негативні значення, припустимо, що в початковий момент часу полімер знаходиться в рідкому рівноважному стані при температурі, якій відповідає початкова рухливість сегментів $v = v_0$. При рівномірному охолодженні полімерного розплаву з деякою швидкістю w відбувається поступове зниження сегментальної рухливості v . Доти, поки час теплової дії на полімер τ_i , що задається швидкістю w , більше визначуваного величиною v часу його структурного відгуку τ_r на цю дію, охолоджуваний полімер знаходиться в рівноважному стані. З наближенням температури до інтервалу склування відбувається істотне зменшення рухливості, що призводить до того, що структурні зміни перестають відбуватися за зміною температури. Таке запізнювання структурної перебудови призводить до того, що після досягнення точки склування T_g сегментальна рухливість наближається до нуля, а час релаксації τ_r стає настільки великим, що метастабільну структуру речовини можна вважати незмінною.

Характер залежності $T_g(w)$ визначається співвідношенням між швидкістю w , з якою здійснюється охолодження, і граничною швидкістю процесу склування \bar{w} – максимальною швидкістю, при охолодженні з якою перехід полімерної речовини в склоподібний стан супроводжується рівномірним зниженням сегментальної рухливості його макромолекул. Якщо в серії дослідів охолодження ведеться зі швидкостями:

$$w_1 < w_2 < \dots < w_{m-1} < w_m \leq \bar{w}, \quad (8)$$

вплив молекулярної маси на залежність $T_g(w)$ не є переважаючим, внаслідок чого підвищення швидкості процесу w (зменшення часу дії на речовину) призводить до того, що запізнювання структурних змін починає проявлятися при більш високій температурі, тобто більшим зна-

ченням в відповідатимуть більш високі значення температур склування:

$$T_{g(m)} > T_{g(m-1)} > \dots > T_{g2} > T_{g1}. \quad (9)$$

Якщо ж виконується серія дослідів, в якій пониження температури полімеру здійснюється зі швидкостями:

$$\bar{w} < w_1 < w_2 < \dots < w_{m-1} < w_m, \quad (10)$$

то вплив молекулярної маси на залежність $T_g(w)$ стає дуже істотним. Попри те, що при збільшенні швидкості охолодження w час структурного відгуку τ_r стає більше часу теплової дії τ_i при більш високій температурі, згадане підвищення w супроводжується «гальмуванням» переходу полімерної речовини в склоподібний стан. При цьому виконується зворотна співвідношенню (9) нерівність:

$$T_{g1} > T_{g2} > \dots > T_{g(m-1)} > T_{g(m)}, \quad (11)$$

тобто меншим швидкостям охолодження відповідають більш високі температури склування.

Співвідношення між температурами склування, що відповідає нерівностям (10) і (11), суперечить уявленням, що склалися [5] (с. 171–174), але проте реалізується на практиці [10,11]. Головна причина такої аномалії, згідно з вищесказаним, полягає в тому, що сегменти полімерного ланцюга мають велику молекулярну масу. При досить швидкому охолодженні зі швидкістю $w > \bar{w}$ наближення рухливості сегментів масивних макромолекул полімерного ланцюга до рівноважного значення, що відповідає поточній температурі T , запізнюватиметься тим сильніше, чим більше швидкість w і початкова рухливість сегментів v_0 . Іншими словами, чим вище швидкість охолодження, тим при нижчій температурі зберігається залишкова інерційна рухливість сегментів макромолекули і, як наслідок, тим при меншій температурі спостерігається перехід полімерної речовини в склоподібний стан.

Висновки

Отримано кінетичне рівняння (7), що описує взаємозв'язок між характеристичною температурою процесу склування полімеру і швидкістю зміни температури його розплаву. Визначені і табульовані параметри цього рівняння для низки полімерних речовин.

Обґрунтована можливість аномального («некласичного») характеру залежності темпера-

тури склування від швидкості охолодження полімерів, яка, зокрема, властива епоксидному полібутадієну та сополімеру стирену і акрилонітрилу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Tkhir I.G., Gumenetskiy T.V.* Фізико-хімія полімерів. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2005. – 240 с.
2. *Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р., Жильцова С.В.* Термомеханические свойства износостойких эпоксидных композиций // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2015. – № 1. – С.68-72.
3. *Quach A., Simha R.* Statistical thermodynamics of the glass transition and the glassy state of polymers // *J. Phys. Chem.* – 1972. – Vol.76. – No. 3. – P.416-421.
4. *Nieuwenhuizen Th.M.* Thermodynamic picture of the glassy state // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – Vol.12. – No. 29. – P.6543-6552.
5. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. – 384 с.
6. *Barton J.M.* Dependence of polymer glass transition temperatures on heating rate // *Polymer.* – 1969. – Vol.10. – P.151-154.
7. *Tropin T.V., Schmelzer J.W.P., Schick C.* On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates: I. Entropy, entropy production, and glass transition temperature // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2011. – Vol.357. – No. 4. – P.1291-1302.
8. *Cowie J.M.G., Arrighi V.* *Polymers: chemistry and physics of modern materials.* – Boca Raton: CRC Press, 2007. – P.321–343.
9. *Слуцкер А.И., Поликарпов Ю.И., Васильева К.В.* К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии // *Журн. техн. физики.* – 2002. – Т.72. – № 7. – С.86-91.
10. *Schwartz A.* Glass transition temperatures of polymer materials, measured by thermomechanical analysis // *J. Therm. Anal.* – 1978. – Vol.13. – No. 3. – P.489-497.
11. *Wen G., An L.* Pressure-dependent glass-transition temperatures of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.90. – No. 4. – P.959-962.

Надійшла до редакції 30.01.2018

THERMODYNAMIC DETERMINATION OF THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF POLYMERS

Ya.O. Shablovsky, V.V. Kiselevich

Sukhoi State Technical University of Gomel, Gomel, Belarus

The possible solution of the classical problem of correct determining the glass transition temperature of polymers is proposed. The equation for the correlation between the glass transition temperature and the cooling rate of polymeric glass-forming media is suggested on the basis of combination of thermodynamic formalism and the ideas of relaxation kinetics. The parameters of that kinetic equation are determined and tabulated for a number of glass-forming substances covering sufficiently wide class of pure and modified polymers, in particular polyvinyls, polyesters, and polydienes. The possibility of the manifestation of an anomalous dependence of the glass transition temperature on the cooling rate is substantiated. It is suggested that the observable anomalies in the kinetics of the glass transition arise from considerable inertance of the segments of polymeric macromolecules, i.e. are of threshold nature.

Keywords: glass-forming polymers; glass transition temperature of polymers; glass transition kinetics of polymers; kinetic equation of glass transition.

REFERENCES

1. *Tkhir I.G., Gumenetskiy T.V., Fizyko-khimiya polimeriv [Physicochemistry of polymers].* Lviv'ska politehnika Publishers, Lviv, 2005. 240 p. (in Ukrainian).
2. *Poloz A.Yu., Ebich Yu.R., Zhiltsova S.V.* Термомеханические свойства износостойких эпоксидных композиций [Thermomechanical properties of wear-resistant epoxy compositions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 1, pp. 68-72. (in Russian).
3. *Quach A., Simha R.* Statistical thermodynamics of the glass transition and the glassy state of polymers. *Journal of Physical Chemistry*, 1972, vol. 76, pp. 416-421.
4. *Nieuwenhuizen Th.M.* Thermodynamic picture of the glassy state. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, vol. 12, no. 29, pp. 6543-6552.
5. *Bartenev G.M., Barteneva A.G., Relaksatsionnyye svoystva polimerov [Relaxation properties of polymers].* Khimiya, Moscow, 1992. 384 p. (in Russian).
6. *Barton J.M.* Dependence of polymer glass transition temperatures on heating rate. *Polymer*, 1969, vol. 10, pp. 151-154.
7. *Tropin T.V., Schmelzer J.W.P., Schick C.* On the dependence of the properties of glasses on cooling and heating rates: I. Entropy, entropy production, and glass transition temperature. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, pp. 1291-1302.
8. *Cowie J.M.G., Arrighi V., Polymers: chemistry and physics of modern materials.* CRC Press, Boca Raton, 2007.
9. *Slutsker A.I., Polikarpov Yu.I., Vasilyeva K.V.* К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии [On the determination of the energy of activation of relaxation transitions in polymers by differential scanning calorimetry]. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 2002, vol. 72, no. 7, pp. 86-91. (in Russian).
10. *Schwartz A.* Glass transition temperatures of polymer materials, measured by thermomechanical analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 1978, vol. 13, pp. 489-497.
11. *Wen G., An L.* Pressure-dependent glass-transition temperatures of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, vol. 90, pp. 959-962.