

Г19

740/—

На правах рукописи

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМЕНИ А. М. ГОРЬКОГО

ГАННИЧЕНКО Юрий Иванович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПРЕДЫСТОРИИ И СКОРОСТИ НАГРЕВА НА
ПАРАМЕТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТЕПЛОПЕРЕНОСА
И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕКОТОРЫХ
АМОРФНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Специальность 01.04.15 — Молекулярная физика

Диссертация написана
на русском языке

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КИЕВ 1976

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100310901

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ имени А.М.ГОРЬКОГО

На правах рукописи

ГАННИЧЕНКО Юрий Иванович

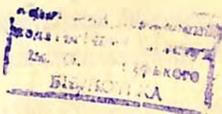
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ
И СКОРОСТИ НАГРЕВА НА ПАРАМЕТРЫ ВНУТРЕННЕГО
ТЕПЛОПЕРЕНОСА И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В
НЕКОТОРЫХ АМОРФНЫХ ДЛИННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Специальность 01.04.15 - Молекулярная физика

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Киев - 1975

Работа выполнена в отраслевой лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького.

Научный руководитель -
кандидат физико-математических наук, доцент
В.П.ДУШЕНКО

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор В.П.СОЛОМКО
Кандидат физико-математических наук, доцент
Б.С.КОЛУПАЕВ

Ведущее предприятие - Киевский технологический институт легкой промышленности /кафедра физики/.

Автореферат разослан "4" марта 1976 г.

Защита состоится "7" апреля 1976 г.

в 14 часов на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького, ауд. 448 /252050, Киев-30, ул.Церогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА,
кандидат физико-математических наук, доцент

И. И. ТИЧИНА.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и цель работы. Одной из важных проблем, которые решает современная молекулярная физика полимеров, является установление взаимосвязи макроскопических физических свойств полимеров в блоке с их структурой и характером теплового движения кинетических элементов при различных термических режимах.

Бурное развитие технического прогресса требует от полимерной науки создания и модификации полимерных материалов с заданным комплексом специфических свойств, позволяющих рационально и эффективно использовать их в самых различных сферах.

Известно, что изделия из полимерных материалов в процессе их практического использования подвергаются различного рода внешним воздействиям /механическим, электрическим и др./, неизбежно связанных с проявлением тепловых эффектов. Однако во многих случаях возможны и прямые термические воздействия, характер и температурно-временные режимы которых могут быть самыми различными.

Рациональное применение полимерных материалов возможно только в случае достоверного знания факторов, формирующих необходимый комплекс физико-механических свойств, в том числе и теплофизических. В этом же плане не менее важным является вопрос детального всестороннего изучения возможных направлений, степени и характера изменения этих свойств под влиянием различных силовых и температурных полей, воздействиям которых подвергаются полимерные объекты в процессе их эксплуатации. Кроме того, возникает необходимость установления однозначной корреляции между спецификой изменения теплофизических свойств и характером изменения температурных полей и тепловых режимов.

В этой связи исследование теплофизических свойств полимеров в широком интервале температур в зависимости от различных

режимов термообработки и последующего нагрева, а также влияния этих факторов на характер протекания явлений внутреннего теплопереноса и релаксационных процессов в полимерах, представляет собой актуальную задачу.

Научная новизна работ:

- разработана новая методика определения температурных зависимостей удельного объема полимеров при различных скоростях нагрева. Сконструирован и изготовлен объемный dilatометр с автоматической записью dilatометрических кривых для исследования температурных переходов в полимерах;

- на примере экспериментальных исследований данной работы показана возможность использования комплекса теплофизических динамических методов для изучения релаксационных процессов в полимерах в условиях различных скоростей повышения температуры /методов термической спектроскопии/;

- проведено систематическое комплексное исследование влияния термической предистории /продолжительности изотермического отжига/ на основные параметры внутреннего теплопереноса с одновременным изучением структурно-кинетических изменений, происходящих в аморфных полимерах в процессе их отжига;

- предложена модель двухстадийного механизма протекания изотермического отжига в аморфных полимерах, интерпретирующая обнаруженные явления с точки зрения релаксационных процессов, структурно-кинетических и энергетических изменений;

- впервые предпринята попытка установить некоторые корреляционные связи явлений внутреннего теплопереноса с релаксационными явлениями в аморфных полимерах;

- впервые проведено систематическое исследование молекулярных механизмов температурных переходов в аморфных полимерах в зависимости от скорости нагрева и термической предистории.

Обкладная и научная ценность работ. Постановка данных исследований представляет значительный практический и научный интерес.

С одной стороны, знание параметров внутреннего теплопереноса в зависимости от различных режимов предварительной термообработки и последующего нагрева необходимо для разработки рекомендаций по повышению качества выпускаемых полимерных изделий и их надежной эксплуатации в различных термических условиях.

Изучение молекулярных механизмов проявления тех или иных релаксационных процессов открывает предпосылки для направленного изменения и регулирования свойств полимеров, для получения полимерных материалов с заранее заданными свойствами.

С другой стороны, результаты данного исследования дают возможность установить некоторые закономерности явлений внутреннего теплопереноса, связанные со структурно-кинетическими изменениями, происходящими в полимерных материалах в процессе их термообработки и сделать определенные выводы относительно корреляции явлений теплопереноса с релаксационными процессами в аморфных полимерах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы изложены и обсуждены на:

- Всесоюзной научной конференции по химии и физике полимеров /г.Нальчик, 28-30 мая 1973 г./;
- VI Всесоюзной научной конференции по калориметрии /г.Тбилиси, 17-19 сентября 1973 г./;
- IV Международном симпозиуме "Полимеры-73" /Болгария, г.Варна, 4-6 октября 1973 г./;
- III Всесоюзном совещании по релаксационным явлениям в полимерах /г.Ереван, 15-17 октября 1975 г./;

- Научных конференциях Киевского педагогического института им. А.М.Горького и Николаевского педагогического института им.В.Г.Белянского /1973-1975 г.г./.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и общих выводов и изложена на 120 страницах машинописного текста. Работа иллюстрирована 55 рисунками и 8 таблицами экспериментальных данных. Перечень использованной литературы состоит из 160 наименований.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В последнее время в периодической печати появилось немало работ, посвященных исследованию физических свойств полимеров. Однако известно незначительное количество исследований, касающихся определения параметров внутреннего теплопереноса в зависимости от термической предистории, а также изучения молекулярно-динамических механизмов релаксационных процессов, протекающих как в процессе термообработки полимерных материалов, так и в режиме их динамического нагрева с различной скоростью изменения температуры. Недостаточно в литературе также сведений о возможностях использования теплофизических методов для изучения молекулярной подвижности и температурных переходов в условиях различных скоростей нагрева.

Исходя из вышеизложенного, а также учитывая тот факт, что результаты исследования могут в какой-то степени быть использованы для создания общей теории теплопереноса в высокомолекулярных соединениях, в настоящей работе поставлена задача исследования влияния термической предистории /продолжительности изотермического отжига/ на основные теплофизические свойства /удельную теплоемкость, коэффициенты тепло- и температуропроводности, тепловое расширение/ и ряд других параметров, характеризующих явление внутреннего теп-

допереноса в аморфных линейных полимерах /скорость распространения продольных ультразвуковых волн, механические динамические характеристики, массопоглощение, микротвердость и др./.

Кроме этого, на примере типичных представителей класса аморфных линейных полимеров: полистирола /ПС/ и полиметилметакрилата /ПММА/, а также аморфного поливинилхлорида /ПВХ/ с помощью методов термической спектроскопии проведено изучение молекулярных механизмов температурных переходов в зависимости от скорости нагрева и термической предистории.

МЕТОДИКИ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основе проведенной общей характеристики методов исследования молекулярной подвижности аргументирована целесообразность использования теплофизических динамических методов для изучения релаксационных процессов в полимерах /методов термической спектроскопии/, а также обоснован выбор квазистационарных методов исследования для определения параметров внутреннего теплопереноса.

Измерения коэффициента теплопроводности проводились динамическим методом монотонного разогрева, разработанным Платуновым Е.С. Точность измерения $\pm 5-7\%$. Исследование удельной теплоемкости осуществлено методом теплового анализа по Барскому Ю.П. и проводилось в условиях различных скоростей нагрева. Точность измерений $\pm 1,5 - 2,0\%$.

Кроме калориметрии, для исследования релаксационных процессов в полимерах был использован dilatометрический метод. Разработан и изготовлен объемный dilatометр с автоматической записью dilatометрических кривых, давший возможность производить измерения в динамическом режиме с различной скоростью повышения температуры. Погрешность измерения не превышала $\pm 1,0 - 1,5\%$.

Калориметрические и dilatометрические измерения производились при одних и тех же скоростях нагрева: 0, 0,1, 0,04 и 0,1 К/с. Температурный интервал исследований - 290-420 К.

Dilatометрические исследования в статическом тепловом режиме осуществлялись с помощью метода гидростатического взвешивания.

Для определения скорости распространения продольных ультразвуковых волн использован метод ударного возбуждения. Исследования производились на частотах 0,44 и 1,88 Мгц в температурном интервале 290-420 К. Относительная погрешность измерений составляла $\pm 1,5 \%$.

Из акустических методов исследования также применен резонансный метод колеблющегося "язычка", который является достаточно чувствительным к влиянию термической предистории на молекулярную подвижность и структурно-кинетические изменения в полимерах. В основу созданной нами установки положен метод вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно закрепленного стержня.

Исследования проводились на частотах 100-200 гц в температурном интервале 290-380 К. Точность измерений $\pm 2,0 - 5,0 \%$.

Современные структурные методы в основном применялись для контроля структурно-кинетических изменений, происходящих в полимерном материале в процессе термообработки. Рентгеновские дифрактограммы объектов исследования снимались на медном излучении, фильтрованном никелем, с помощью дифрактометра УРС-50 ИМ.

Спектральные исследования проводились на двухлучевом сканирующем спектрофотометре UR-20 в области частот: 400-3800 см^{-1} с использованием прием KBr , $NaCl$ и LiF .

Непосредственные наблюдения и контроль за структурными изменениями в процессе термообработки осуществлялись с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100 В.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны аморфные линейные полимеры: эмульсионный полистирол ПС, полиметилметакрилат ПММА марки Д-3 и поливинилхлорид ПВХ - С-62. Эти полимеры, кроме общих закономерностей в молекулярном строении, имеют весьма важные для изучения данной задачи отличия в характере и степени межмолекулярного взаимодействия, а также в объемности и разветвленности боковых групп.

Методика приготовления и термообработки образцов для исследования. Образцы для исследований готовились методом горячего прессования на специально созданной установке, позволяющей многократно воспроизводить температурный режим нагревания и линейного охлаждения.

Непрессованный, предварительно высушенный $T = 323$ К/ полимерный порошок нагревался со скоростью $0,05$ К/с и плавился в пресс-форме под постоянным давлением порядка $8,2 \cdot 10^7$ Па. Затем следовало охлаждение со скоростью $q = 0,1$ К/с.

Температуры прессования для ПММА, ПС и ПВХ соответственно равны 475, 460 и 440 К. При данных температурах расплав выдерживался определенное время, одинаковое для всех образцов, с расчетом 1 минута на 1 мм толщины с целью выравнивания температуры во всей системе.

После изготовления образцы ПС, ПММА и ПВХ были подвергнуты изотермическому отжигу с различной продолжительностью: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 суток.

В результате проведенного поискового эксперимента, а также на основе анализа литературных источников, отжиг образцов производился на 5-10 К ниже температуры стеклования T_g : для ПС при 358 К, для ПММА и ПВХ - при 348 К. Эти температуры соответствуют

максимуму скорости структурных перестроек, происходящих в аморфных полимерах в процессе изотермического отжига.

Структурно-кинетические изменения исследуемых объектов в процессе изотермического отжига. Рентгенографические и ИК - спектроскопические исследования не обнаруживают структурных изменений, связанных с кристаллизацией исследуемых объектов в процессе изотермического отжига. Однако с помощью ИК-спектроскопии для ПС удалось обнаружить существенное изменение колебательного спектра бензольного кольца в зависимости от продолжительности отжига, что можно связать с раздвоением релаксационного спектра структурно-кинетических изменений в процессе изотермического отжига.

Электронно-микроскопические исследования обнаруживают некоторое разрыхление структуры полимерных образцов, подвергнутых изотермическому отжигу.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛВИНИЛХЛОРИДА

Исследование влияния продолжительности изотермического отжига на температурную зависимость удельной теплоемкости. Обнаружено существенное изменение температурных зависимостей удельной теплоемкости C_p исследуемых объектов в зависимости от продолжительности отжига τ . Кроме резких максимумов на кривых C_p / T , характерно изменение абсолютных значений C_p для области стеклообразного состояния $/T = 323 \text{ K}/$ в зависимости от τ /Табл. I/. Значительные изменения в зависимости от продолжительности отжига претерпевают и основные параметры главной релаксационной области: температура начала и конца расстекловывания T_H и T_{max} , температура стеклования T_c , температурный интервал расстекловывания ΔT_c , инкременты

Таблица I

Зависимость теплофизических коэффициентов ПС, ПММА и ПВХ от продолжительности отжига τ . $T = 323$ К/.

Термическая предыстория	Ср. $\cdot 10^{-3}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг.К}}$			λ , Вт/м.К			$\alpha \cdot 10^7$, м ² /с		
	ПС	ПММА	ПВХ	ПС	ПММА	ПВХ	ПС	ПММА	ПВХ
Исходный	1,85	1,98	1,42	0,175	0,268	0,221	0,91	0,99	1,12
$\tau = 0,5$ сут.	1,90	1,93	1,44	0,130	0,240	0,173	0,67	0,84	0,86
$\tau = 1,0$ -"	1,95	1,87	1,48	0,118	0,220	0,190	0,61	0,74	0,90
$\tau = 2,0$ -"	1,88	1,93	1,42	0,142	0,250	0,210	0,76	0,89	1,06
$\tau = 5,0$ сут.	1,87	1,91	1,40	0,200	0,260	0,230	1,00	0,97	1,18

удельной теплоемкости ΔC_p , скорость роста теплоемкости в области α - перехода $\frac{\Delta C_p}{\Delta T_c}$. /Табл.4/.

Необходимо заметить, что изменения этих характеристик C_p/T в зависимости от τ своеобразны для каждого из исследуемых полимеров и особенно резко проявляются для образцов с небольшой продолжительностью отжига / $\tau = 0,5 - 1,0$ сут./ . Для этого отжига характерны максимумы /ПС и ПВХ/ и минимумы /ПММА/ C_p . Более продолжительный отжиг /2,0 - 10,0 суток/ приводит к незначительному изменению значений C_p . Аналогичная инверсия, соответствующая $\tau = 0,5 - 1,0$ сут., обнаруживается и в характере изменения других зависимостей: $T_n(\tau)$, $T_c(\tau)$, $\Delta T_c(\tau)$, $T_{max}(\tau)$.

Для всех исследованных полимеров зависимость $\Delta C_p(\tau)$ имеет возрастающий характер с той лишь разницей, что интенсивность роста увеличивается в последовательности ПС, ПММА и ПВХ. Зависимость $\Delta C_p(\tau)$ можно условно разбить на два участка с различной интенсивностью роста ΔC_p : для больших времен отжига /до $\tau = 2,0$ сут./ характерен более резкий рост ΔC_p примерно по линей-

ному закону, затем для более продолжительного отжига $\tau > 2,0$ суток/ следует монотонное увеличение ΔC_p /Табл.4/.

Аналогичный характер имеет зависимость $\frac{\Delta C_p}{\Delta T_c}(\tau)$.

Исследование продолжительности изотермического отжига на плотность упаковки структурных элементов ПС, ПММА, ПВХ. Изотермы удельного объема, снятые при температурах: $T = 323; 348$ и 358 К для ПММА и ПС и при $T = 323; 348$ К для ПВХ, имеют сходный немонотонный характер в зависимости от продолжительности отжига. Как и в случае калориметрических измерений, непродолжительному отжигу $\tau = 0,5 - 1,0$ суток/ соответствует участок кривой, характеризующий увеличение удельного объема. Максимум удельного объема для ПММА и ПВХ достигается уже при $\tau = 0,5$ суток, а для ПС — лишь при $\tau = 1,0$ суток. Затем следует монотонное изменение кривых $V(\tau)$ /Табл.2/.

Были подсчитаны коэффициенты упаковки исследуемых объектов и их свободные объемы для вышеприведенных температур/ k и $V_{св}$ /.

Следует заметить, что такие макроскопические характеристики полимера как микротвердость H_μ и коэффициент термического расширения β являются также чувствительными к оценке плотности упаковки различных участков надмолекулярных образований и к неоднородностям плотности упаковки структурных элементов.

Зависимости $k(\tau)$, $V(\tau)$, $H_\mu(\tau)$ и $\beta(\tau)$ повторяют закономерности характера изменения кривых, рассмотренных выше /Табл.2/.

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ,
ПРОИСХОДЯЩИХ В ПРОЦЕССЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА ПС, ПММА и ПВХ

Результаты калориметрических и дилатометрических исследований обсуждаются с точки зрения релаксационных процессов, связан-

Таблица 2

Влияние термической предьстории на параметры дилатометрических исследований ПС и ПММА /T = 323 К/.

Термическая предьстория	$V \cdot 10^3$, м ³ /кг		$V_{св.} \cdot 10^3$, м ³ /кг		k		$\bar{\beta} \cdot 10^4$, К ⁻¹	
	ПС	ПММА	ПС	ПММА	ПС	ПММА	ПС	ПММА
Исходный	0,954	0,851	0,321	0,266	0,664	0,687	2,2	4,3
$\tau = 0,5$ сут.	0,957	0,855	0,325	0,270	0,661	0,684	3,1	4,5
$\tau = 1,0$ "-	0,957	0,853	0,325	0,268	0,661	0,686	3,1	4,3
$\tau = 2,0$ "-	0,956	0,852	0,323	0,268	0,662	0,686	2,1	3,8
$\tau = 5,0$ сут.	0,955	0,851	0,322	0,266	0,663	0,687	1,7	3,3

ных с энергетическими изменениями и структурно-кинетическими превращениями, происходящими при отжиге аморфных полимеров. Выдвигается концепция двухстадийного механизма протекания процесса изотермического отжига в аморфных полимерах. На первой /начальной/ стадии отжига, соответствующей небольшой продолжительности $\tau = 0,5 - 1,0$ сут., происходит выравнивание локальных энергетических неоднородностей в пределах сегмента. При более продолжительном отжиге / $\tau = 2,0 - 5,0$ сут. - вторая стадия/ происходит выравнивание линейных энергетических неоднородностей, связанных с отдельными сегментами.

Исследованные полимеры обладают некоторыми особенностями двухстадийного характера отжига в связи с различием в характере и степени межмолекулярного взаимодействия, а также в объемности и разветвленности боковых заместителей.

Уменьшение коэффициента упаковки k , микротвердости и соответственно увеличение удельного объема и коэффициента объемного

расширения /Табл.2/ при малых продолжительностях отжига, соответствующих первой стадии отжига, видимо, связаны с начальной перегруппировкой кинетических элементов в процессе изотермического отжига, сопровождающейся "освобождением" /ослаблением/ узлов молекулярной сетки полимера.

Явление начальной переупаковки неравновесной структуры, приведение ее в приблизительное соответствие с заданной температурой, обусловлены быстротечными релаксационными процессами. Монотонное изменение вышеобсуждаемых параметров в процессе продолжительного отжига свидетельствует о протекании на второй стадии отжига медленных релаксационных процессов, обеспечивающих достижение равновесной структуры и сопровождающихся уплотнением и некоторым упорядочением надмолекулярных образований полимера.

Кроме этого, в процессе изотермического отжига необходимо учитывать изменение внутри- и межмолекулярных напряжений, обусловленных особенностями технологии приготовления блочных образцов и неравновесностью их структуры.

При прессовании под давлением макромолекулы полимера в процессе охлаждения не успевают отрелаксировать и фиксируются в неравновесных конформациях. При охлаждении замораживается не только вся макромолекула, но и фиксируются деформации и локальные напряжения в отдельных звеньях цепи. В силу этого неравновесность конформаций макромолекул вызывается двумя причинами: 1/ неравновесностью вследствие общего неравновесного состояния макромолекулы и 2/ неравновесностью вследствие случайной фиксации боковых привесков при прессовании.

В процессе отжига при $T_{отж.} < T_c$, когда перестройка всей макромолекулы невозможна, происходит в основном релаксация напряжений, вызванных случайной фиксацией деформаций кинетических

элементов на отдельных звеньях цепи. Напряженное состояние макромолекул, видимо, обусловлено образованием прочных межмолекулярных связей при быстром охлаждении полимера из расплава.

Релаксация локальных внутри- и межмолекулярных напряжений, происходящая в процессе изотермического отжига, сопровождается изменением состояния боковых привесков и малых кинетических элементов скелета /меньше сегмента/ до наиболее выгодного при данной конфигурации макромолекулы и общим структурно-кинетическим окружением ее в блоке. Хотя по истечении некоторой продолжительности отжига указанные кинетические элементы и придут в наиболее выгодное состояние, однако они продолжают находиться в неравновесном состоянии вследствие неравновесного состояния всей макромолекулы. Их состояние неравновесно, но наиболее выгодно в этой ситуации.

Возможен и другой случай, когда общее состояние макромолекулы равновесное /общая конформация/, но состояние отдельных небольших кинетических элементов - неравновесное. Этот случай характерен для высокотемпературного отжига / T отж. $>$ T_c /.

Таким образом, можно рассматривать два крайние случая релаксационных процессов, протекающих при отжиге полимерных стекол: 1/ релаксация сравнительно небольших кинетических элементов /боковых и концевых групп, малых участков скелета и др./; 2/ релаксация макромолекулы в целом. Сегментальная релаксация, характерная для второй стадии отжига, видимо, занимает промежуточное положение.

Так как времена релаксации кинетических элементов намного меньше времен релаксации макромолекул, то каждой конформации макромолекулы в процессе отжига будет соответствовать наиболее выгодное состояние малых кинетических элементов. Переход их в равновесное состояние в процессе релаксации макромолекулы происходит через последовательность наиболее выгодных состояний.

О КОРРЕЛЯЦИИ ЯВЛЕНИЙ ТЕПЛОПЕРЕНОСА С РЕЛАКСАЦИОННЫМИ
ПРОЦЕССАМИ И СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ,
ПРОИСХОДЯЩИМИ В ПРОЦЕССЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

Исследовано влияние термической предьстории на параметры, характеризующие теплоперенос в ПС, ПММА и ПВХ. Обсуждение результатов исследования проводится с точки зрения релаксационных процессов и концепции двухстадийного характера протекания отжига в исследуемых полимерах.

Явления теплопереноса в значительной степени определяются упругими свойствами полимерного материала, такими, как скорость распространения ультразвука τ^u , адиабатическая сжимаемость χ_a , динамические механические свойства /тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ /. Определенную информацию о дефектности структуры, которая оказывает значительное влияние на явления теплопереноса в полимерах, дает результаты исследования массопоглощения.

Характер зависимости скорости ультразвука от продолжительности отжига τ объясняется изменением упругих свойств полимера, которые в свою очередь определяются интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Это подтверждается и характером зависимости $\chi_a(\tau)$ /Табл.3/.

Увеличение χ_a для исследуемых полимеров на первой стадии отжига / $\tau = 0,5 - 1,0$ сут. / указывает на ослабление жесткости структурного каркаса полимерной матрицы и ослабление межмолекулярного взаимодействия, вызванное "освобождением" /ослаблением / физических узлов молекулярной сетки полимера. Уменьшение для ПММА и увеличение для ПВХ и ПС $\operatorname{tg} \delta$, соответствующие начальной стадии отжига / $\tau = 0,5$ сут. /, свидетельствуют о различном характере диссипации энергии колебаний, а, следовательно, о различной подвижности кинетических элементов в исследуемых полимерах. Инте-

Таблица 3

Зависимость некоторых параметров, характеризующих теплоперенос в аморфных полимерах, от продолжительности отжига τ . $T = 323$ К/.

Термическая предыстория	$\nu \cdot 10^{-3}$, М/с		$\chi_a \cdot 10^3$, м.с ² /кг		$tg \delta$		$H_{\mu} \cdot 10^{-7}$, Н/м ²	
	ПС	ПММА	ПС	ПММА	ПС	ПММА	ПС	ПММА
Исходный	2,44	2,79	0,170	0,109	0,015	0,07	24,0	25,8
$\tau = 0,5$ сут.	2,32	2,75	0,179	0,112	0,029	0,051	21,9	25,6
$\tau = 1,0$ -"	2,30	2,83	0,182	0,110	0,019	0,059	22,4	20,1
$\tau = 2,0$ -"	2,31	2,85	0,180	0,110	0,021	0,061	24,6	25,7
$\tau = 5,0$ сут.	2,36	2,93	0,174	0,101	0,015	0,058	24,8	26,1

ресно отметить, что зависимость $tg \delta(\tau)$ хорошо коррелирует с аналогичными кривыми $C_p(\tau)$, снятыми при этих же температурах.
/Табл. I, 3/.

Как и в случае калориметрических, dilatометрических, акустических и др. исследований, в характере изменения теплофизических коэффициентов λ и α в зависимости от τ обнаруживается инверсия при $\tau = 0,5 - 1,0$ сут. Этой продолжительности отжига соответствуют наименьшие значения λ и α . Как следует из расчетных данных, эффективная длина свободного пробега фононов \bar{l} , которая является одним из основных параметров, при помощи которого можно качественно описать явления теплопереноса, в начальной стадии стьига также принимает минимальные значения.

Более продолжительный отжиг приводит к незначительному увеличению \bar{l} . Это можно объяснить следующим образом. В неотожженном образце, вследствие неупорядоченности конформаций макромолекул,

теплоперенос в основном осуществляется через межмолекулярные контакты и особенно через узлы повышенной физической прочности. Ослабление или "освобождение" этих узлов, происходящее на первой стадии отжига, приводит к уменьшению коэффициентов тепло- и температуропроводности, так как увеличивается межмолекулярное сопротивление. Увеличение элементарных "волноводов", ответственных за теплоперенос в полимерных телах, как линейных кинетических единиц, на этой стадии отжига не происходит.

При более продолжительном отжиге вследствие протекания сегментальной /макромолекулярной/ релаксации происходит упорядочение структуры, связанное с некоторым ориентированием макромолекул и их частей, т.е. протекает релаксация элементарных "волноводов". В этом случае теплоперенос будет осуществляться наиболее эффективно по атомам главной цепи макромолекулы.

Вероятно, в процессе продолжительного отжига / $\tau = 2,0 - 5,0$ сут. / происходит увеличение размеров "волноводов", сопровождающееся увеличением эффективной длины свободного пробега фононов \bar{l} , что способствует увеличению λ и α .

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ И СКОРОСТИ НАГРЕВА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПС, ПММА И ПВХ

С помощью современных методов термической спектроскопии /калориметрии и объемной dilatометрии/ проведено исследование влияния продолжительности изотермического отжига и скорости повышения температуры на характер протекания и молекулярные механизмы температурных переходов и релаксационных процессов в аморфных линейных полимерах: полистироле /ПС/, полиметилметакрилате /ПММА/ и поливинилхлориде /ПВХ/. Эксперимент проводился в условиях динамического нагрева при трех скоростях повышения температуры: 0,01, 0,04 и 0,1 К/с.

Кроме этого, частично были использованы акустические методы: измерение скорости распространения ультразвука при различных температурах и механический динамический метод /метод "язычка"/.

Обнаружено существенное влияние скорости нагрева на характер температурных зависимостей удельной теплоемкости C_p/T , а также удельного объема и скорости его изменения $\frac{dV}{dT}$, снятых для различных продолжительностей отжига τ .

Сравнение результатов калориметрического и дилатометрического исследования при различных скоростях нагрева показало, что температурные переходы наиболее отчетливо фиксируются на кривых C_p/T и $\frac{dV}{dT}(T)$ в случае наименьшей скорости нагрева $q = 0,01$ К/с, что объясняется следующим образом. При сравнительно больших скоростях нагрева / $q = 0,1$ К/с/ система, поглощающая тепло, вследствие ее инерционности тепловому воздействию, не успевает следовать за изменением температуры, что и приводит к сглаживанию температурных переходов на кривых C_p/T и $\frac{dV}{dT}/T$.

Таким образом, температурные переходы в полимерах, видимо, фиксируются в том случае, если экспериментальная шкала времени становится соизмеримой со спектром времен релаксационных процессов, происходящих в полимере.

Кроме общих закономерностей влияния скорости нагрева на характер протекания температурных переходов, каждый из исследованных объектов вносит свои индивидуальные особенности, связанные со спецификой молекулярного строения полимера и его термической предисторией.

Наиболее отчетливо на кривых температурных зависимостей C_p/T ; V/T ; σ/T и $\tau g \delta/T$ обнаруживается α - релаксационный процесс, обусловленный "размораживанием" сегментальной подвижности кинетических элементов исследованных полимеров. Так

как α - переход носит кооперативный характер, то на соответствующих кривых обнаруживаются резкие скачки C_p , удельного объема V и максимумы тангенса угла механических потерь $\tan \delta$, величина и положение которых существенно зависят от термической предыстории и скорости нагрева /Табл. 4/.

Как видно из табл. 4, в случае ПС обнаруживается инверсия в характере изменения зависимостей $\Delta C_p(q)$ для образцов с различной продолжительностью отжига, что может быть объяснено с помощью двухстадийного механизма протекания процесса изотермического отжига. Для ПММА и ПВХ зависимости $\Delta C_p(q)$, а также $\Delta T_c(q)$, соответствующие образцам с различной продолжительностью отжига τ , носят несколько иной характер /Табл. 4 /. Антисимбатность этих зависимостей указывает на то, что при более медленном нагреве переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит более кооперативно вследствие большего числа кинетических элементов, участвующих в данном процессе.

Кроме этого, на кривых C_p/T / отожженного ПММА наблюдаются минимумы C_p в области температур, предшествующих α -переходу, а также аномальное уменьшение C_p в области высокоэластического состояния.

В случае ПС и ПВХ после температурного интервала расстекловывания на кривых C_p/T / при некоторых скоростях нагрева $q = 0,01, 0,04$ К/с/ наблюдаются плато, переходящие в минимум C_p . Аналогичные результаты можно получить из анализа dilatометрических кривых $\frac{dV}{dT}$, а также из механических динамических исследований.

Эти температурные переходы, зависящие как от скорости нагрева, так и от термической предыстории материала, вероятно, можно объяснить протеканием некоторого упорядочения кинетических элементов на различных структурных уровнях. Первый переход, видимо, свя-

Таблица 4

Зависимость основных параметров α - перехода для ПС и ПВХ от τ и q

Термическая предыстория	$q = 0,01 \text{ К/с}$				$q = 0,04 \text{ К/с}$				$q = 0,1 \text{ К/с}$			
	$\frac{\Delta C_p \cdot 10^{-2}}{Дж}$ кг.К	$\Delta T_c,$ К	$T_{max},$ К	$T_c,$ К	$\frac{\Delta C_p \cdot 10^{-2}}{Дж}$ кг.К	$\Delta T_c,$ К	$T_{max},$ К	$T_c,$ К	$\frac{\Delta C_p \cdot 10^{-2}}{Дж}$ кг.К	$\Delta T_c,$ К	$T_{max},$ К	$T_c,$ К
Неотож. ПС	1,1	23	378	370	1,3	25	388	372	1,8	40	398	373
$\tau=0,5$ сут. "	1,3	7	368	365	2,3	18	373	364	2,5	22	380	369
$\tau=1,0$ " "	2,1	5	368	364	2,1	11	374	369	2,1	12	376	369
$\tau=2,0$ " "	2,8	12	369	366	2,7	13	374	369	2,7	19	376	366
$\tau=5,0$ " "	4,7	17	370	365	3,5	18	376	367	2,9	19	378	370
$\tau=10,0$ " "	4,7	13	372	367	3,9	20	378	367	2,9	15	379	371
Неотож. ПВХ	2,3	30	363	347	1,6	32	373	358	1,8	40	383	363
$\tau=0,5$ сут. "	2,3	19	358	345	1,6	17	354	347	1,7	32	373	357
$\tau=1,0$ " "	2,3	12	353	347	1,7	12	355	349	1,8	28	373	359
$\tau=2,0$ " "	2,5	14	353	346	2,2	14	356	350	1,5	28	373	359
$\tau=5,0$ " "	3,0	11	354	348	2,2	14	357	351	1,6	30	373	359
$\tau=10,0$ " "	3,35	4	352	350	2,6	13	359	353	1,5	29	373	359

зан с процессами внутри- и межмолекулярного упорядочения на внутрисегментальном уровне. При медленном нагреве в исследуемых образцах с небольшой продолжительностью отжига / $\tau = 0,5-1,0$ сут./, развиваются процессы упорядочения боковых групп макромолекулярной цепи.

В образцах, отожженных при большой продолжительности / $\tau = 2,0 - 5,0$ суток/, эти процессы носят более глубокий релаксационный характер и связаны с упорядочением атомов и атомных группировок скелета макромолекулярной цепи, что и приводит к повышению степени кооперативности этого процесса, а, следовательно, к глубине *min* на кривых $C_p/T/$ и $-\frac{dV}{dT}/T/$.

В процессе расстекловывания, сопровождающегося значительным увеличением свободного объема, при достаточно медленном нагреве вследствие сегментальной диффузии, видимо, возможно наличие ситуации, благоприятной для некоторого упорядочения кинетических элементов на сегментальном уровне. Аналогично предыдущему, эти процессы также протекают более интенсивно в случае образцов с более продолжительным отжигом / $\tau = 5,0$ сут./, с увеличением скорости нагрева интенсивность этих переходов уменьшается, что связано с проявлением инерционности кинетических элементов, участвующих в этих процессах.

В случае полистирола обнаружены низкотемпературный и высокотемпературный переходы / β - и δ - переходы/:

Сравнение кривых $C_p/T/$, $-\frac{dV}{dT}/T/$ и $\lg \delta / T/$, дает возможность заключить, что наибольшая интенсивность β -перехода, который следует отождествлять с процессом проявления локальной подвижности основных цепей ПС, характерна в случае начальной стадии отжига / $\tau = 0,5 - 1,0$ сут./, вероятно, "размораживание" локальной подвижности основных цепей ПС менее затруднено в условиях

увеличения свободного объема, происходящего в процессе начальной пеллеупаковки кинетических элементов. Это подтверждает и характер зависимости температуры β -перехода от продолжительности отжига.

Наличие высокотемпературного перехода / δ -перехода/, обнаруженного на кривых C_p/T , объясняют преодолением /"разрывом"/ физических узлов повышенной прочности. За δ -переход, видимо, ответственны участки макромолекул /сегменты/, подвижность которых ограничена этими узлами.

Как показывают результаты калориметрических и dilatометрических исследований, с повышением скорости изменения температуры интенсивность проявления β - и δ - переходов заметно уменьшается, а их температуры T_β и T_δ соответственно увеличиваются, что указывает на релаксационный характер этих процессов.

Из анализа кривых C_p/T и $\frac{dV}{dT}/T$ можно сделать вывод, что обнаруженные температурные переходы носят мультиплетный характер. Это связано с существованием в исследуемых объектах полиструктурных надмолекулярных образований, отличающихся как характером упорядочения, так и прочностью /жесткостью/ связей, "размораживание" подвижности кинетических элементов в которых происходит в различных интервалах температур. В частности, при расстекловывании аморфных полимеров обнаруживаются кооперативные движения на различных внутри- и межмолекулярных уровнях. Раздвоение релаксационного спектра при расстекловывании, видимо, объясняется особенностями надмолекулярной организации исследованных полимеров, их кластерной структурой.

Результаты исследований показывают, что наибольшая способность к образованию кластеров наблюдается в ПВХ. Об этом свидетельствует наличие плато на кривых C_p/T для ПВХ, снятых при $q = 0,01$ К/с, а также двойных максимумов C_p в области расстекло-

ывания при $\dot{q} = 0,04$ К/с для образцов с непродолжительным охлаждением $\tau = 0,5 - 2,0$ суток.

Мультиплетный характер могут носить и другие температурные переходы, обнаруженные как ниже, так и выше T_c .

В случае ПС мультиплетность высокотемпературного перехода / $\tau = 0,5$ сут. / связана с "освобождением" физических узлов повышенной прочности, ограничивающих области различных размеров с различной упорядоченностью кинетических элементов. "Размораживание" локальной подвижности основных цепей ПС в указанных областях может привести к раздвоению β -перехода.

Таким образом, результаты экспериментального исследования свидетельствуют о существовании в аморфных полимерах полиструктурных надмолекулярных образований с различной степенью упорядоченности кинетических элементов. При динамическом нагреве с различной скоростью повышения температуры "размораживание" подвижности кинетических элементов в одних областях может сопровождаться их упорядочением в других.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Сконструирован и изготовлен объемный dilatометр для исследования релаксационных процессов в полимерах с автоматической записью dilatометрических кривых на электронном самопишущем приборе КСМ-2. Экспериментальная установка дает возможность производить исследования в широком интервале температур при различных скоростях нагрева.

2. Различными физическими методами: калориметрическим, dilatометрическим, акустическим, ИК - спектроскопическим, рентгенографическим и др. проведено исследование влияния термической предистории на основные параметры внутреннего теплопереноса и струк-

турно-кинетические изменения в аморфных полимерах: полистироле, полиметилметакрилате и поливинилхлориде.

Установлено, что:

- переход от неравновесной структуры к равновесной при отжиге аморфных полимеров связан с процессами выравнивания локальных и линейных энергетических неоднородностей и сопровождается структурно-кинетическими превращениями в полимерном материале, проявляющихся как на характере изменения абсолютных значений параметров внутреннего теплопереноса, так и на их температурных зависимостях;

- процесс изотермического отжига полимерных стекол представляет собой не простое монотонное приближение неравновесной структуры к равновесной, а довольно сложный релаксационный процесс. Этот переход осуществляется через последовательность промежуточных, энергетически наиболее выгодных состояний релаксирующих элементов;

- при сравнительно небольших продолжительностях отжига /первая стадия отжига/ происходят быстротечные релаксационные процессы начальной переупаковки кинетических элементов, связанные с преодолением некоторого энергетического барьера и сопровождаются увеличением свободного объема и "освобождением" /ослаблением/ узлов повышенной физической прочности;

- на второй стадии отжига протекают релаксационные процессы, ведущие к упорядочению и уплотнению структуры полимеров и связаны с выравниванием линейных энергетических неоднородностей на сегментальном, а, возможно, и на макромолекулярном уровнях. Эти процессы обладают большими временами релаксации и носят кооперативный характер;

- на первой стадии отжига в качестве релаксаторов могут выс-

тупать сравнительно небольшие кинетические элементы /боковые привески, отдельные атомы и группы атомов основной цепи макромолекул/. При больших продолжительностях отжига проявляется сегментальная релаксация, а, возможно, и релаксация на макромолекулярном уровне;

- релаксационные явления, происходящие при отжиге полимерного образца, находятся в тесной связи с процессами релаксации внутри- и межмолекулярных напряжений, протекающих как при различных продолжительностях отжига, так и при различных температурах в режиме динамического нагрева;

- исследованные аморфные полимеры вносят индивидуальные особенности в специфику механизмов релаксационных процессов, протекающих в процессе изотермического отжига, что накладывает определенный отпечаток на характер изменения ТФК исследованных полимеров в зависимости от продолжительности отжига.

3. На основе полученных экспериментальных результатов обнаружено наличие корреляции явлений внутреннего теплопереноса с релаксационными процессами в аморфных полимерах. Показано, что вся сложность кинетики внутреннего теплопереноса связана с многообразием релаксационных явлений, протекающих в полимерах.

4. Двумя независимыми методами, калориметрическим и dilatометрическим, при одних и тех же скоростях нагрева /0,01, 0,04 и 0,1 К/с/ исследовано влияние термической предыстории и скорости нагрева на температурные переходы в ПС, ПММА и ПВХ:

- показано, что для всех объектов исследования множественные температурные переходы, обнаруженные на кривых C_p/T и V/T , наиболее отчетливо фиксируются при наименьшей скорости нагрева;

- установлено, что структурно-кинетические элементы, ответственные за тот или иной релаксационный переход, обладают опре-

деленной степенью инерционности по отношению к тепловому воздействию

- установлена зависимость основных параметров главной релаксационной области / ΔC_p , ΔT_c , T_{max} , T_c , $\frac{\Delta C_p}{\Delta T_c}$ / от продолжительности отжига и скорости нагрева;

- установлено, что обнаруженные температурные переходы носят мультиплетный характер, что связано с наличием полиструктурных надмолекулярных образований, отличающихся как характером упорядочения, так и прочностью /жесткостью/ связей;

- обнаружены температурные переходы в области температур, предшествующих α -переходу, и в области высокоэластического состояния. Эти переходы, интенсивность и положение которых на температурной шкале зависят от скорости нагрева и термической предистории, связываются с процессами упорядочения кинетических элементов на различных структурных уровнях.

5. Установлено, что в процессе подвода тепла в полимерном образце происходят не только изменения, соответствующие увеличению подвижности кинетических элементов, но и структурно-кинетические превращения, связанные с некоторым доупорядочением, т.е. переходом в более выгодное энергетическое состояние при данной общей неравновесной конформации макромолекул, соответствующей определенной температуре.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО

В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Дущенко В.П., Тытученко В.С., Ганячченко Ю.И., Земляной Г.Я., Исследование влияния продолжительности изотермического отжига на температурную зависимость удельной теплоемкости некоторых аморфных линейных полимеров, Тезисы докладов Всесоюзной науч-

ной конференции по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973 г., стр. 103-105.

2. Дуденко В.П., Земляной Г.Я., Тютюченко В.С., Ганниченко Д.И., Клименко Н.В., Калориметрические исследования высокомолекулярных соединений в электростатическом поле, Расширенные тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по калориметрии, "Мецниереба", Тбилиси, 1975 г., стр. 439-442.

3. Тютюченко В.С., Ганниченко Д.И., Земляной Г.Я., Дуденко В.П., Зеленев В.В., Исследование влияния продолжительности изотермического отжига на удельную теплоемкость ПММА, полистирола ПС и поливинилхлорида ПВХ, Материалы Международного симпозиума "Полимеры-73", 4-6.X.1973 г., стр. 360-364.

4. Ганниченко Д.И., Тютюченко В.С., Дуденко В.П., Земляной Г.Я., Калориметрическое исследование влияния термической предистории и скорости нагрева на релаксационные процессы в атактическом полистироле, Сб. "Физика твердого тела", Киев, 1975, стр. 109-113.

5. Ганниченко Д.И., Тютюченко В.С., Дилатометрические исследования релаксационных процессов в аморфных линейных полимерах, Сб. "Вопросы физики веществ и дисперсных систем", Киев, 1975 г., стр. 109-112.

6. Ганниченко Д.И., Тютюченко В.С., Левацковский В.В., Исследование влияния скорости нагрева и термической предистории на релаксационные процессы в аморфном полиметилметакрилате, Сб. "Вопросы физики веществ и дисперсных систем", Киев, 1975, стр. 113-116.

Подписано к печати. 15.I.76г. БЛ Ф2033 Зак 19.
Формат 70x106 ¹/₁₆ 23 - Объем I, л.п.л. Тир 200

Николаевский ордена Трудового Красного Знамени
кораблестроительный институт
Ретиприят НИИ.