

УДК 54-161.6+544.236.2

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ТОЧКЕ СТЕКЛОВАНИЯ

Я. О. ШАБЛОВСКИЙ, В. В. КИСЕЛЕВИЧ

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь

Введение

Как известно [1], процесс стеклования (размягчения) можно схематизировать так, что на кривых температурных зависимостей удельного объема $v(T)$ и энтропии $S(T)$ вещества будет наблюдаться характерная точка излома (рис. 1, а). В этом случае стеклование (размягчение) можно формально отождествить с фазовым переходом второго рода, для которого справедливы соотношения Эренфеста [2].

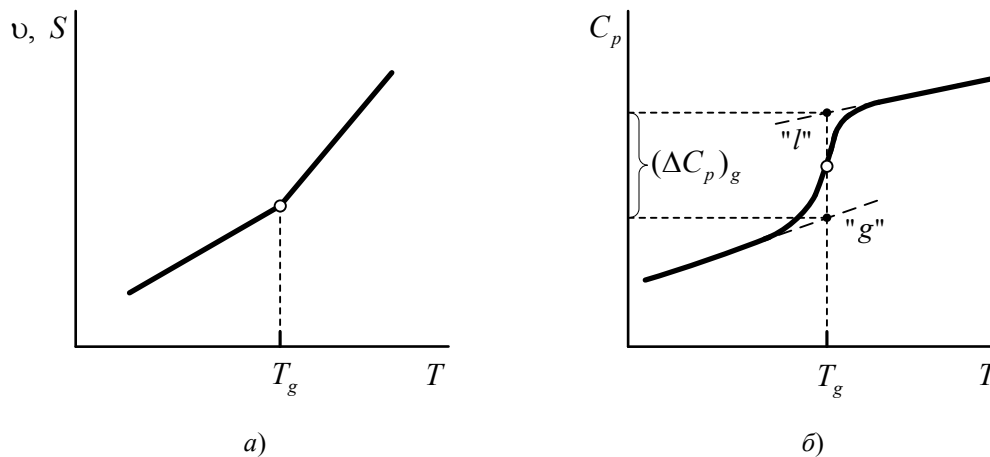


Рис. 1. Температурные зависимости термодинамических характеристик:
а – удельного объема и энтропии; б – изobarной теплоемкости

В литературе до сих пор нет единого мнения о возможности применения соотношений Эренфеста к процессу стеклования [3]–[8]. В связи с этим нами выполнен детальный анализ данного вопроса.

Теоретический анализ и его результаты

Соотношения Эренфеста применительно к процессу стеклования, рассматриваемому как фазовый переход второго рода, имеют вид:

$$\frac{dT_g}{dp_g} = \frac{T_g v_g (\Delta\alpha)_g}{(\Delta C_p)_g}, \quad (1)$$

$$\frac{dT_g}{dp_g} = \frac{(\Delta\beta)_g}{(\Delta\alpha)_g}. \quad (2)$$

Здесь T_g – температура стеклования; p_g – давление стеклования; v_g – удельный объем в точке стеклования; α – изобарный коэффициент объемного термического расширения; C_p – изобарная теплоемкость; β – изотермический коэффициент объемной сжимаемости; Δ соответствует приращению термодинамической характеристики в точке стеклования. Величина приращения Δ определяется как разность между значениями термодинамической характеристики для расплава "l" и стекла "g" в точке стеклования. При этом указанные значения получены путем линейной экстраполяции соответствующих квазилинейных участков на температурной зависимости термодинамической характеристики к точке стеклования. В качестве иллюстрации на рис. 1, б представлен графический способ определения приращения изобарной теплоемкости в точке стеклования.

Приняв во внимание, что

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p;$$

$$\beta = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T,$$

где v_0 – удельный объем стеклообразующего вещества при нормальных условиях, перепишем соотношения (1) и (2):

$$\gamma_{T_g} (\Delta C_p)_g = T_g v_0 (\Delta \alpha)_g; \quad (3)$$

$$\gamma_{T_g} (\Delta \alpha)_g = (\Delta \beta)_g. \quad (4)$$

Здесь $\gamma_{T_g} = \frac{dT_g}{dp_g}$ – барический коэффициент температуры стеклования.

Нами был проведен анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных и с помощью выражения (3) для ряда стеклообразующих веществ нами был выполнен расчет удельного объема при нормальных условиях. Результаты расчета на основе данных [8]–[36] представлены в таблице над двойной горизонтальной чертой. Расхождения между расчетными (v_0^{calc}) и экспериментальными (v_0) значениями удельного объема, выявленные при сопоставлении последних, не превышают 7,6 %, что свидетельствует о хорошем согласии проведенных расчетов с экспериментом. Это, в свою очередь, позволяет прогнозировать термодинамические характеристики малоизученных стеклообразующих веществ. Результаты прогнозирования $(\Delta C_p)_g$, $(\Delta \alpha)_g$ и γ_{T_g} с использованием выражения (3) приведены в таблице под двойной горизонтальной чертой. Ссылки на публикации, из которых заимствованы потребовавшиеся для расчета экспериментальные данные, приведены после числовых значений соответствующих термодинамических характеристик.

Прогнозирование термодинамических характеристик стеклообразующих веществ в точке стеклования

Вещество	$T_g, \text{ K}$	$(\Delta C_p)_g, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{K}}$	$(\Delta\alpha)_g, 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\gamma_{Tg}, 10^{-6} \frac{\text{K}}{\text{Па}}$	$\nu_0, 10^{-3} \frac{\text{M}^3}{\text{кг}}$	$\nu_0^{\text{calc}}, 10^{-3} \frac{\text{M}^3}{\text{кг}}$
Поливинилхлорид	353 [9]	285 [9]	3,10 [10]	0,276 [11]	0,722 [12, с. 82]	0,719
Поливинилметилэфир	248 [13]	530 [13]	4,29 [14]	0,177 [15]	0,945 [16, с. 956]	0,882
Поливинилацетат	299 [17]	419 [18]	3,78 [17]	0,217 [11]	0,839 [17]	0,804
Полиизобутилен	199 [19]	398 [19]	4,50 [20]	0,237 [18]	1,089 [21]	1,053
Полиметилметакрилат	378 [22]	360 [9]	2,55 [22]	0,236 [22]	0,855 [12, с. 82]	0,881
Полистирол	353 [23]	314 [9]	3,70 [20]	0,360 [24]	0,917 [25, с. 616]	0,865
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	291 [22]	209 [26]	1,56 [22]	0,204 [22]	0,948 [25, с. 615]	0,939
Бифенол-А поликарбонат	417 [27]	290 [8, с. 177]	3,78 [8, с. 177]	0,434 [8, с. 177]	0,835 [28, с. 73]	0,798
Атактический полипропилен	261 [29]	481 [29]	2,52	0,158 [30]	1,154 [29]	–
1,2-полибутадиен	249 [31]	366	3,31 [31]	0,240 [32]	1,067 [32]	–
Полиметилакрилат	282 [10]	491 [26]	2,90 [10]	0,137	0,820 [12, с. 79]	–
Поливинилэтилэфир	240 [33]	500	4,21 [33]	0,215 [34]	1,064 [14]	–
Полиэтилакрилат	251 [10]	455 [26]	3,30 [10]	0,163	0,893 [12, с. 79]	–
Полиэтилметакрилат	338 [10]	278 [26]	2,65 [10]	0,288	0,894 [12, с. 82]	–
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	218 [26]	354 [26]	3,40 [10]	0,194	0,926 [25, с. 615]	–
Полимино-1-оксогексаметилен	313 [35]	827 [35]	4,52	0,158 [36]	0,923 [12, с. 83]	–

Справедливость соотношения (4) удалось подтвердить только для поливинилхлорида ($\gamma_{T_g} = 0,276 \cdot 10^{-6}$ К/Па [11]; $(\Delta\beta)_g/(\Delta\alpha)_g = 0,283 \cdot 10^{-6}$ К/Па [9], [10]) и полистирола ($\gamma_{T_g} = 0,360 \cdot 10^{-6}$ К/Па [24]; $(\Delta\beta)_g/(\Delta\alpha)_g = 0,416 \cdot 10^{-6}$ К/Па [9], [20]). Это, по-видимому, вызвано значительной погрешностью, возникающей при измерении изотермического коэффициента объемной сжимаемости β и обусловленной тем, что изменение давления смещает температуру стеклования. Для указанных двух полимеров по вытекающей из уравнений (3) и (4) формуле

$$(\Delta C_p)_g (\Delta\beta)_g = \nu_0 (\Delta\alpha)_g^2 T_g \quad (5)$$

нами также рассчитаны значения удельного объема: $\nu_0 = 0,736 \cdot 10^{-3}$ м³/кг для поливинилхлорида $\{(\Delta\beta)_g = 0,88 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹ [9]}; $\nu_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м³/кг для полистирола $\{(\Delta\beta)_g = 1,54 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹ [9]}. Погрешность этих расчетов не превышает 8,7 %.

Для низкомолекулярного полиэстера, полученного путем поликонденсации гликоля и адипиновой кислоты, формула (5) дает значение приращения теплоемкости $(\Delta C_p)_g = 589$ Дж/(кг·К); при расчете использованы данные [20]: $T_g = 293$ К, $\nu_0 = 1,29 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, $(\Delta\alpha)_g = 3,4 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, $(\Delta\beta)_g = 0,74 \cdot 10^{-10}$ Па⁻¹. Теоретическое значение $(\Delta C_p)_g$ для полиэстера, приведенное в [20], составляет 500 Дж/(кг·К).

Заключение

Проведенный нами анализ работ [8]–[36] и выполненные нами расчеты позволяют сделать вывод о справедливости соотношения (3), а также возможности его применения для прогнозирования термодинамических характеристик стеклообразующих веществ в точке стеклования; выполнимость соотношений (4) и (5) подтверждена только для поливинилхлорида и полистирола.

Наличие расхождений между расчетными и экспериментальными значениями прежде всего может быть вызвано следующими причинами:

- отсутствием идентичности исследуемых образцов (различные химический состав, тепловая предыстория) в работах разных авторов;
- различием условий эксперимента при измерении свойств исследуемых образцов в работах разных авторов;
- отсутствием строгости и единого подхода в определении температуры стеклования и, как следствие, приращений исследуемых термодинамических характеристик стеклообразующих веществ;
- различием в значениях свойств, измеренных разными способами.

Литература

1. Айнбиндер, С. Б. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях / С. Б. Айнбиндер, Э. Л. Тюнина, К. И. Цируле. – М. : Химия, 1981. – С. 52–53.
2. Ehrenfest, P. Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potenziales / P. Ehrenfest // Proc. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. – 1933. – Vol. 36, № 2. – P. 153–159.
3. Davies, R. O. Thermodynamic and kinetic properties of glasses / R. O. Davies, G. O. Jones // Advances in Physics. – 1953. – Vol. 2, № 7. – P. 370–410.

4. Quach, A. Statistical thermodynamics of the glass transition and the glassy state of polymers / A. Quach, R. Simha // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1972. – Vol. 76, № 3. – P. 416–421.
5. Nieuwenhuizen, Th. M. Ehrenfest relations at the glass transition: solution to an old paradox / Th. M. Nieuwenhuizen // *Physical Review Letters*. – 1997. – Vol. 79, № 7. – P. 1317–1320.
6. Nieuwenhuizen, Th. M. Thermodynamic picture of the glassy state / Th. M. Nieuwenhuizen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2000. – Vol. 12, № 29. – P. 6543–6552.
7. Schmelzer, J. W. P. Kinetic criteria of glass formation and the pressure dependence of the glass transition temperature / J. W. P. Schmelzer // *The Journal of Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 136, № 7. – P. 074512-1–074512-11.
8. Belfiore, L. A. Physical properties of macromolecules / L. A. Belfiore. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2010. – P. 172–177.
9. Nose, T. A hole theory of polymer liquids and glasses. IV. Glass transition under elevated pressure and densified glasses / T. Nose // *Polymer Journal*. – 1971. – Vol. 2, № 4. – P. 445–456.
10. Wood, L.A. Glass transition temperatures of copolymers / L.A. Wood // *Journal of Polymer Science*. – 1958. – Vol. 28, № 117. – P. 319–330.
11. Bianchi, U. Pressure dependence of glass transition temperature in polymers / U. Bianchi // *Rheologica Acta*. – 1971. – Vol. 10, № 2. – P. 213.
12. Van Krevelen, D.W. Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions / D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. – 4th ed. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 1030 p.
13. Heat capacity of poly(vinyl methyl ether) / M. Pyda [et al.] // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. – 2005. – Vol. 43, № 16. – P. 2141–2153.
14. Bicerano, J. Volumetric properties / J. Bicerano // *Prediction of polymer properties* / J. Bicerano. – 3rd ed. – New York : Marcel Dekker, 2002. – Ch. 3.
15. Casalini, R. Dynamic properties of polyvinylmethylether near the glass transition / R. Casalini, C.M. Roland // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119, № 7. – P. 4052–4059.
16. Polymer data handbook / Ed. J. E. Mark. – New York : Oxford University Press, 1999. – 1012 p.
17. Meares, P. The second-order transition of polyvinyl acetate / P. Meares // *Transactions of the Faraday Society*. – 1957. – Vol. 53. – P. 31–40.
18. O'reilly, J. M. The effect of pressure on glass temperature and dielectric relaxation time of polyvinyl acetate / J. M. O'reilly // *Journal of Polymer Science*. – 1962. – Vol. 57, № 165. – P. 429–444.
19. Wunderlich, B. Study of the change in specific heat of monomeric and polymeric glasses during the glass transition / B. Wunderlich // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1960. – Vol. 64, № 8. – P. 1052–1056.
20. Hirai, N. Bulk viscosity of polymeric systems / N. Hirai, H. Eyring // *Journal of Polymer Science*. – 1959. – Vol. 37, № 131. – P. 51–70.
21. Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties / L. J. Fetters [et al.] // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 27, № 17. – P. 4639–4647.

22. Olabisi, O. Pressure-volume-temperature studies of amorphous and crystallizable polymers. I. Experimental / O. Olabisi, R. Simha // *Macromolecules*. – 1975. – Vol. 8, № 2. – P. 206–210.
23. Kauzmann, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures / W. Kauzmann // *Chemical Reviews*. – 1948. – Vol. 43, № 2. – P. 219–256.
24. Roland, C. M. Temperature dependence of local segmental motion in polystyrene and its variation with molecular weight / C. M. Roland, R. Casalini // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119, № 3. – P. 1838–1842.
25. Physical properties of polymers handbook / Ed. J. E. Mark. – 2nd ed. – New York : Springer Science & Business Media, 2007. – 1073 p.
26. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. VI. Acrylic polymers / U. Gaur [et al.] // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1982. – Vol. 11, № 4. – P. 1065–1089.
27. Study of poly(bisphenol A carbonate) relaxation kinetics at the glass transition temperature / L. Delbreilh [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 43, № 1. – P. 249–254.
28. Sohn, S. Crystallization behavior of bisphenol-a polycarbonate: effects of crystallization time, temperature, and molar mass: Doctor of Philosophy Dissertation. Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University / S. Sohn. – Blacksburg, Virginia, 2000. – 246 p.
29. Wilkinson, R.W. Specific heat of synthetic high polymers. X. Isotactic and atactic polypropylene / R.W. Wilkinson, M. Dole // *Journal of Polymer Science*. – 1962. – Vol. 58, № 166. – P. 1089–1106.
30. Hollander, A. G. S. Atactic polypropylene at high pressure. I. Deuteron-NMR determination of the glass-transition temperature / A. G. S. Hollander, K. O. Prins // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2001. – Vol. 286, № 1/2. – P. 1–11.
31. He, T. Glass transition temperature and chain flexibility of 1,2-polybutadiene / T. He, B. Li, S. Ren // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1986. – Vol. 31, № 3. – P. 873–884.
32. Chemical structure and local segmental dynamics in 1,2-polybutadiene / C. M. Roland [et al.] // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36, № 13. – P. 4954–4959.
33. Sharma, S.C. Relation between expansion coefficients and glass temperature / S. C. Sharma, L. Mandelkern, F. C. Stehling // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Letters*. – 1972. – Vol. 10, № 5. – P. 345–356.
34. Effect of temperature and pressure on the dynamic miscibility of hydrogen-bonded polymer blends / K. Mpoukouvalas [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38, № 2. – P. 552–560.
35. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. VIII. Polyesters and polyamides / U. Gaur [et al.] // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1983. – Vol. 12, № 1. – P. 65–89.
36. Parry, E. J. A high-pressure torsion pendulum for viscoelastic studies on polymers / E. J. Parry, D. Tabor // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1973. – Vol. 6, № 11. – P. 1328–1335.

Получено 07.07.2014 г.