

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. М. БАРТЕНЕВ

**О СТЕКЛОВАНИИ ВЫСОКОПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ  
ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 20 IX 1949)

1. Как известно, высокополимерные вещества легко переохлаждаются и сохраняют аморфную структуру ниже точки кристаллизации. При этом температурные изменения физических свойств в области кристаллизации имеют монотонный характер. При дальнейшем понижении температуры высокополимер сохраняет свое аморфно-жидкое состояние, на что указывает, в частности, сохранение им высокоэластических свойств ниже точки кристаллизации. Однако при дальнейшем понижении температуры монотонный характер изменения физических свойств нарушается и последние претерпевают более или менее резкие аномальные изменения. Эти изменения, в частности, состоят в том, что полимер из аморфно-жидкого высокоэластического состояния переходит в хрупкое стеклообразное состояние, что, как известно, не связано с изменением структуры высокополимерного тела. Застеклованный полимер, так же как и аморфно-жидкий, обладает аморфной структурой. Рядом исследователей<sup>(1-5)</sup> было показано, что подобные аномалии при переходе в стеклообразное состояние испытывают: теплоемкость, тепловое расширение, диэлектрические свойства и высокоэластические свойства различных полимеров.

2. Температуру, связанную с переходом аморфно-жидкого состояния в стеклообразное, принято обозначать точкой  $T_g$ .

Однако в настоящее время нет общепризнанного определения того, что следует понимать под температурой  $T_g$ . Тамманн<sup>(3)</sup>, например, понимает под  $T_g$  условную температуру хрупкости. Неудобство этого определения состоит в том, что  $T_g$  зависит от способа и метода определения температуры хрупкости. П. П. Кобеко<sup>(6,7)</sup> определяет  $T_g$  как нижний предел интервала размягчения, в котором происходит переход от закономерностей твердого к закономерностям жидкого состояния. А. П. Александров<sup>(8)</sup> вместе с П. П. Кобеко<sup>(6,7)</sup> называет  $T_g$  температурой застеклования, ниже которой равновесие в ближнем порядке не успевает устанавливаться, вследствие чего структура застеклованного состояния при понижении температуры остается неизменной и уменьшение объема происходит только за счет изменения средних расстояний между частицами, как в твердых телах.

А. П. Александров<sup>(9)</sup> определяет численное значение  $T_g$  экстраполяцией на ось температур касательной в точке перегиба кривой деформация — температура.

В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский<sup>(10)</sup> связывают определение  $T_g$  с динамическим режимом, величиной действующих сил и чувствительностью измеряющего деформацию прибора и рассматривают  $T_g$  как условную температуру.

Работами Кобеко, Александрова и др. (<sup>1,2,9</sup>) установлено, что застекловывание полимеров происходит не скачком, а постепенно, в некотором интервале температур, и что переход в стеклообразное состояние не является фазовым переходом, а объясняется релаксационным характером высокоэластической деформации. В силу этого положение области стеклования  $T_g$  должно зависеть от режима деформации, например, от частоты колебаний.

Кобеко, Тамманом и др. было замечено также, что переход в стеклообразное состояние происходит различно для различных физических свойств аморфно-жидкого состояния.

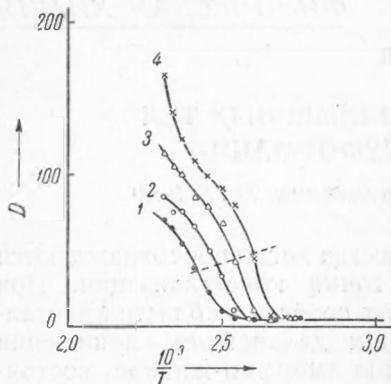


Рис. 1. Кривые зависимости амплитуды  $D$  в условных единицах от обратной температуры для полистирола (пунктирная линия пересекает точки перегиба): 1 — при частоте 1000, 2 — 100, 3 — 10, 4 — 1 мин.<sup>-1</sup>

3. Процесс перехода в стеклообразное состояние мы будем называть в дальнейшем просто стеклованием, аналогично тому, как процесс перехода в кристаллическое состояние называют кристаллизацией. Хотя физически оба процесса резко различны, сходство между ними заключается в том, что как кристаллизация, так и стеклование принципиально происходят в конечном интервале температур. В случае стеклообразования соответствующий интервал температур мы будем называть областью стеклования, или областью размягчения по Кобеко, если идти от низких к высоким температурам.

Сравнивая стеклование с равновесной кристаллизацией, отметим, что последняя происходит в гораздо более узком, но все же в некотором конечном ин-

тервале температур (<sup>11</sup>). Температура кристаллизации  $T_c$  отвечает температуре с максимальным значением теплового эффекта кристаллизации или же точке перегиба на кривой теплосодержания.

Стеклование же происходит в интервале нескольких градусов и больше. При этом теплоемкость, коэффициент термического расширения, деформация и др. свойства изменяются с температурой по кривой, образующей перегиб (рис. 1).

Естественнее всего поэтому, определить температуру  $T_g$  как температуру стеклования, отвечающую точке перегиба на соответствующих кривых\*. В связи с этим отметим, что аналогичные определения  $T_g$  были приняты на Международном Конгрессе по стеклу (<sup>12</sup>). Удобство этого определения заключается в том, что температура  $T_g$  уже не носит произвольный характер. Она зависит для данного физического свойства только от режима воздействия на материал, что является специфической особенностью высокоэластичных материалов, связанной с их релаксационной характеристикой. В точках перегиба указанных кривых физические свойства изменяются наиболее резко.

Условную температуру застеклования, в смысле Кобеко и Александрова, целесообразно выделить другим обозначением, например,  $T'_g$ . Согласно Тамману, эта температура  $T'_g$  совпадает с температурой хрупкости  $T_b$ ; согласно Каргину и Слонимскому, она зависит также от чувствительности измерительного прибора.

Кауцман в своей обзорной статье (<sup>13</sup>) определяет  $T_g$  как темпера-

\* Тамман точку перегиба обозначал значком  $T_w$ , отождествляя процесс стеклования с превращением.

туру, при которой теплоемкость и коэффициент расширения жидкости показывают наиболее резкие изменения при условии, что время, необходимое для установления «равновесия» при измерениях, лежит в пределах от 10 до 60 мин. Неудобство этого определения состоит в том, что оно из числа многих физических свойств для определения  $T_g$  выделяет только два, дающих близкие между собою значения  $T_g$ , и, кроме того, связывает  $T_g$  с произвольно выбранным режимом наблюдения, что недопустимо. Так как  $T_g$  зависит от изучаемого физического свойства и режима воздействия на материал, то задача сводится к исследованию зависимости  $T_g$  для различных физических свойств данного материала от режима воздействия и к сопоставлению полученных результатов.

4. Рассмотрим конкретно случай стеклования высокополимеров при периодических деформациях. Основной работой, установившей влияние частоты деформации на стеклование полимера, является работа А. Александрова и Ю. Лазуркина (2).

При количественной обработке экспериментальных данных указанные авторы исходили из допущения, что общая деформация одномерного сжатия складывается из упругой и высокоэластической частей:  $D = D_{\text{упр}} + D_{\text{вэл}}$ . При этом упругая часть деформации подчиняется закону Гука, а высокоэластическая — закону упруго-вязкого тела (модель Кельвина). Если через  $E_0$  обозначить упругий модуль, а через  $E_\infty$  — высокоэластический модуль, и если принять во внимание, что  $E_0 \gg E_\infty$ , то модель Александрова для высокополимерного тела приводит в случае периодических деформаций к следующему решению:

$$D = \frac{\sigma_0}{E_\infty} \sqrt{\frac{1 + (E_\infty/E_0)^2 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}}, \quad (1)$$

где  $D$  — амплитуда деформации,  $\sigma_0$  — амплитуда напряжения,  $\omega$  — частота колебаний,  $\tau$  — усредненный период релаксации.

Опыт показал, что при  $\sigma_0 = \text{const}$  кривая  $D - T$  имеет перегиб и смещается при изменении частоты  $\omega$ .

Принимая во внимание известную формулу для периода релаксации

$$\tau = \tau_0 e^{U/kT}, \quad (2)$$

имеем

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{U}{kT}. \quad (3)$$

Рассматривая амплитуду деформации в формуле (1) как функцию от  $\ln \tau$ , получим, что точка перегиба на кривой  $D = f(\ln \tau)$  отвечает следующему условию:

$$\omega \tau = \text{const} = \sqrt{2}. \quad (4)$$

Отсюда получим зависимость, связывающую температуру  $T_g$  с частотой:

$$\ln \omega + \frac{U}{kT_g} = \ln \sqrt{2} - \ln \tau_0. \quad (5)$$

Энергия активации  $U$  сама является функцией температуры. Однако, как показали Александров и Лазуркин, для многих полимеров наблю-

дается почти линейная зависимость между  $\ln \tau$  и  $1/T$ . Следовательно,  $U$  есть слабая функция температуры в изучаемой области температур.

Поэтому без особой погрешности вместо кривой  $D = f(\ln \tau)$  для определения температуры  $T_g$  по точке перегиба можно воспользоваться кривой в координатах

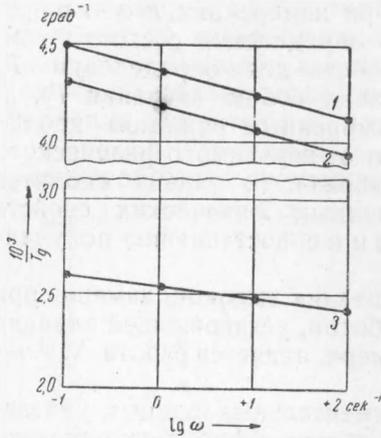


Рис. 2. Зависимость обратной температуры стеклования от логарифма круговой частоты. 1 — натуральный каучук, 2 — хлоропрен, 3 — полистирол

$D$  и  $1/T$ .

В качестве примера на рис. 1 приводятся кривые для полистирола при различных частотах, рассчитанные по данным Малинского. На рис. 2 приводятся данные, выражающие зависимость обратной температуры стеклования ( $1/T_g$ ) от логарифма круговой частоты  $\omega = 2\pi\nu$  для различных полимеров. Линейные зависимости на рис. 2 указывают на то, что полученные формулы (4) и (5) подтверждаются экспериментом.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности  
Министерства химической промышленности

Поступило  
9 IX 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 П. Кобеко, Е. Кувшинский и Г. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ. 3, 329 (1937).
- 2 А. Александров и Ю. Лазуркин, Каучук и резина, № 10, 34 (1939).
- 3 Г. Тамманн, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
- 4 N. Bekkedahl, Journ. Res. NBS, 13, 411 (1934).
- 5 N. Bekkedahl and N. Matheson, Journ. Res. NBS, 15, 503 (1935).
- 6 П. Кобеко, Аморфное состояние, ГТТИ, 1933.
- 7 П. Кобеко, Физико-химические свойства диэлектриков, Госхимиздат, 1934, 185, 192, 195.
- 8 А. Александров, Труды 1 и 2 конфер. по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, 1945, 49.
- 9 А. Александров и Ю. Лазуркин, ДАН, 43, 396 (1944).
- 10 В. Каргин и Г. Слонимский, ЖФХ, 23, 568 (1949).
- 11 Г. Баргенов, ЖФХ, 22, 587 (1948).
- 12 Journ. Soc. Glass. Techn., 14, 159 (1930).
- 13 W. Kauzmann, Chem. Rev., 43, 219 (1948).