

Э. И. БАРГ, Н. Н. МЕЛЬТЕВА и Д. М. СПИТКОВСКИЙ  
К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ  
СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 V 1952)

Переход полимеров из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит в некоторой области температур, характеризуемой условно температурой стеклования  $T_g$ . Александров <sup>(1)</sup> определяет  $T_g$  как ту температуру, ниже которой равновесие в ближнем порядке не успевает устанавливаться, вследствие чего структура застеклованного состояния при понижении температуры остается неизменной и уменьшение объема и деформация происходят только за счет изменения средних расстояний между частицами, как в твердых телах.

Опытное определение  $T_g$  Каргин <sup>(2)</sup> связывает с динамическим режимом, величиной действующих сил, чувствительностью прибора. С исчерпывающей полнотой исследована и установлена зависимость  $T_g$  от частотного фактора при приложении к полимеру как механического напряжения, так и электрического поля <sup>(3, 4)</sup>.

Однако вопрос о влиянии величины механических усилий на  $T_g$  освещен в литературе мало <sup>(5)</sup>, стр. 44). Вместе с тем эта зависимость помимо теоретического, имеет несомненно большое практическое значение, поскольку в условиях эксплуатации полимеры часто подвержены действию значительных напряжений.

Нами были исследованы изменения величин  $T_g$  при различных растягивающих усилиях на пленках образцов из поливинилбутирала, поливинилацетата и пластифицированного полистирола, полученных в нашей лаборатории. Определение величин  $T_g$  производилось по кривой зависимости деформации пленок при растяжении от температуры при постоянных напряжениях в 25, 50, 100 и 200 кг/см<sup>2</sup> на первоначальное сечение. Подъем температуры производился со скоростью 2° в 10 мин. За температуру  $T_g$  принималась точка пересечения касательной к восходящей с нижней прямолинейной частями кривой. Деформация при таком способе определения  $T_g$  во всех случаях не превышала 1%. Зависимость  $T_g = f(\sigma)$  дана на рис. 1. Мы видим, что  $T_g$  в исследованном диапазоне напряжений изменяется линейно с изменением напряжения  $\sigma$ .

Для полистирола

$$T_g = 7,5 - 0,94 \sigma; \quad (1)$$

для поливинилацетата

$$T_g = 6,0 - 0,91 \sigma; \quad (2)$$

для поливинилбутирала

$$T_g = 10,2 - 0,98 \sigma. \quad (3)$$

При этом экстраполяция прямых к  $\sigma = 0$  дает значения  $T_g$ , идентичные или весьма близкие к получаемым dilatометрическим методом по изменению объема от температуры при скорости подъема температуры  $2^\circ$  в 10 мин.

Отсутствие фазовых переходов при затвердевании полимеров заставляет искать в застеклованном состоянии закономерности, аналогичные с наблюдаемыми выше, температуры застекловывания. Александров (1) высказал предположение, что возможность получения

больших деформаций полимеров в застеклованном состоянии связана с влиянием напряжения на энергию активации молекулярных перегруппировок и что в первом приближении уменьшение энергии активации происходит по линейному закону с ростом напряжения.

Зависимость времени релаксации  $\tau$  от температуры  $T$  и напряжения  $\sigma$  при этом имеет вид:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u - a\sigma}{kT}},$$

где  $u$ ,  $a$  и  $\tau_0$  — постоянные для данного полимера. Согласно Тобольскому, Поуэлу и Эйрингу ((6), стр. 211), постоянную  $a$ , имеющую размерность объема, можно представить как  $a = Sx_1$ , где  $S$  — эффективная поверхность движущейся единицы,  $x_1$  — расстояние. При

отсутствии напряжения имеем:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u}{kT}}.$$

Энергия активации  $u$ , характеризующая взаимодействие между определенными группами и радикалами полимерных молекул, сама несколько зависит от температуры. Пренебрегая последним и учитывая, что при всех  $T_g$  время релаксации полимера должно оставаться постоянным, вне зависимости от значения  $T_g$ , изменяемого тем или иным способом, имеем  $\tau = \tau_0 e^{u/kT_0} = \tau_0 e^{u - a\sigma_1/kT_1}$ , т. е.  $\frac{u}{kT_0} = \frac{u - a\sigma_1}{kT_1}$ , откуда

$$T_1 = T_0 - \frac{a}{u} T_0 \sigma_1, \quad (4)$$

где  $T_0$  — температура стеклования при нулевом напряжении,  $T_1$  — температура стеклования при напряжении  $\sigma_1$ .

Таким образом, мы видим, что величина  $\frac{a}{u} T_0$  представляет собой тангенсы углов наклонов прямых  $T_g = f(\sigma)$ , известные нам из (1), (2) и (3).

Зависимость  $T_g = f(\sigma)$ , по нашим данным, имеет такой же характер, как и зависимость  $T_g$  от длины цепи линейных пластификаторов, вводимых в равном молярном соотношении. Нами производились исследования зависимости  $T_g$  поливинилбутирала от длины цепи линейных диэфиров (от  $C_2$  до  $C_8$  для спиртов и от  $C_2$  до  $C_{10}$  для кислот). Во всех случаях применялись равные молярные отношения (5 мол. %).

Зависимость  $T_g$  поливинилбутирала от длины цепи, т. е. от числа углеродных атомов в цепи  $Z$  за исключением дипольных групп C=O

представлена на рис. 2.

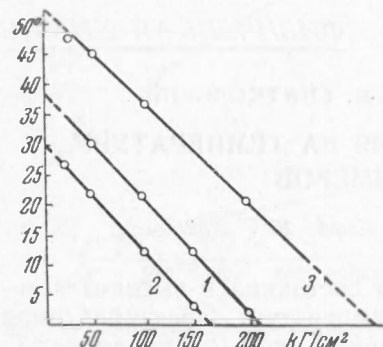


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования полимеров от напряжения. 1 — полистирол, 2 — поливинилацетат, 3 — поливинилбутираль

Из рис. 2 видно, что  $T_g$  линейно зависит от  $Z$ :

$$T_g = 9,2 - 0,98 Z. \quad (5)$$

Лазуркин и Фогельсон <sup>(6)</sup> указывают, что действие пластификаторов сводится, главным образом, к уменьшению энергии активации. Авторы высказывают предположение, что линейное убывание предела вынужденной эластичности с возрастанием концентрации пластификатора, наблюдаемое в нитро- и ацетилцеллюлозе <sup>(7)</sup>, соответствуют закономерности

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u - a\sigma - bc}{kT}}, \quad (6)$$

где  $b$  — константа,  $c$  — концентрация пластификатора.

Нетрудно показать, что если

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u - a\sigma_1}{kT_1}} = \tau_0 e^{\frac{u - a\sigma_1 - bc}{kT_2}},$$

то

$$T_2 = T_1 - \frac{bT_1}{u - a\sigma_1} c, \quad (7)$$

где  $T_1$  — температура стеклования при напряжении  $\sigma_1$ ,  $T_2$  — температура стеклования при напряжении  $\sigma_1 = \text{const}$  и концентрации  $c$  введенного пластификатора

Видно, что  $\frac{T_1 b}{u - a\sigma_1}$  представляет тангенс угла наклона прямой  $T_2 = f(c)$  или, в нашем случае,  $T_g = f(Z)$ , известный нам из (5).

Сравнивая (3), (4), (5) и (7), имеем  $\frac{a}{u} T_0 = \frac{b}{u - a\sigma_1} T_1$  или

$$b = \left( a - \frac{a_2}{u} \sigma_1 \right) \frac{T_0}{T_1}. \quad (8)$$

Из (8) видно, что увеличение напряжения уменьшает расстояние, на которое должна помещаться кинетическая единица при введении пластификатора для достижения  $T_g$  (если принять  $b = Sx_2$ , где  $x_2$  — расстояние).

Если напряжение достаточно мало, то  $a = b$ , т. е.  $x_1 = x_2$ .

Сравнивая (3), (4), (5) и (7) и учитывая, что  $T_0 = T_1 + \Delta T$ , имеем:

$$A\sigma = Z + \Delta T, \quad (9)$$

где  $A = \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_1} \right) \frac{ak}{ub}$ ,  $k = u - a\sigma_1$  ( $\sigma_1 = \text{const}$ ).

Таким образом, (9) дает нам связь между напряжением и количеством вводимого пластификатора.

В качестве примера на рис. 3 приведены кривые деформации и  $T_g$  поливинилбутираля при  $\sigma = 50$  и  $200$  кг/см<sup>2</sup> и кривые деформации

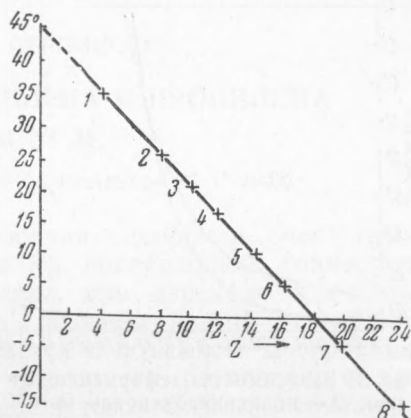


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования поливинилбутираля от числа углеродных атомов  $Z$  в цепи линейных молекул пластификатора (без полярных групп  $-O-CO-$ ). 1 — диэтиловый эфир щавелевой кислоты, 2 — дибутиловый эфир щавелевой кислоты, 3 — дибутиловый эфир янтарной кислоты, 4 — дибутиловый эфир адипиновой кислоты, 5 — дигексилловый эфир янтарной кислоты, 6 — дигексилловый эфир себаценовой кислоты, 7 — дигексилловый эфир себаценовой кислоты, 8 — диоктиловый эфир себаценовой кислоты

поливинилбутирала, пластифицированного 5 мол. % диэтилового эфира щавелевой кислоты ( $\sigma = 50 \text{ кГ/см}^2$ ).

Как видно из приведенных кривых, увеличение напряжения на  $150 \text{ кГ/см}^2$  дает то же снижение  $T_g$ , что и 5 мол. % диэтилоксалата.

Повидимому, аналогичная зависимость наблюдается и при так называемой «внутренней пластификации», определяемой длиной и характером замещенных групп в полимере.

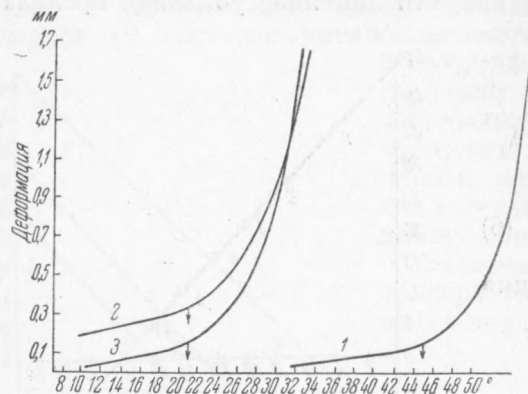


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры. 1 — поливинилбутираль ( $\sigma = 50 \text{ кГ/см}^2$ ), 2 — поливинилбутираль ( $\sigma = 200 \text{ кГ/см}^2$ ), 3 — поливинилбутираль + 5 мол. % диэтилоксалата ( $\sigma = 50 \text{ кГ/см}^2$ ). Стрелкой указана температура стеклования

Аналогичная зависимость  $T_g$  от количества углеродных атомов в гомологическом ряду полиэфиров метакриловой кислоты получена П. П. Кобеко и Н. М. Кумшацкой<sup>(10)</sup> на основании максимумов диэлектрических потерь.

Таким образом, полученные выше зависимости могут быть объяснены снижением энергии активации, определяемым как наложением внешнего силового поля, так и внесением пластификатора (или введением боковых групп в цепь полимера).

Механизм действия обоих факторов основан на раздвижении цепей полимера, при котором определенной величине напряжения соответствует определенная длина молекул, вводимых в качестве пластификаторов при равных молярных соотношениях.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
15 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Александров, Труды 1-й и 2-й конфер. по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1945, стр. 49. <sup>2</sup> А. Каргин, Т. И. Соколова, ЖФХ, 23, в. 5, 530, 540, 551 (1949). <sup>3</sup> П. П. Кобеко, ЖТФ, 2, 2, 218 (1932). <sup>4</sup> П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, ЖЭТФ, 3, № 5, 414, (1933). <sup>5</sup> Сборн. Химия больших молекул, № 2 (1948). <sup>6</sup> Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, ЖТФ, 21, № 3, 267 (1951). <sup>7</sup> М. Wadano, Koll. Zs., 93, 103 (1940). <sup>8</sup> П. П. Кобеко, Н. М. Кумшацкая, Сборн., посвящ. 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1951.