

И.П. Трифонова, Д.Е. Румянцева, В.А. Бурмистров
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Переход аморфных полимеров из жидкого в твердое стеклообразное состояние может быть исследован как экспериментальными, так и теоретическими методами. Релаксационные теории являются главными среди различных подходов к переходу жидкость — стекло [1]. Вблизи температуры стеклования T_g наблюдается два типа релаксации [2]:

в соответствии с законом Аррениуса

$$\tau \approx \exp(E/(kT)) \quad (1),$$

и релаксация по закону Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ)

$$\tau = \tau_0 \exp(B/(T-T_0)) \quad (2).$$

Феноменологическая функция ФФТ оказывается наиболее точной при аппроксимации большинства экспериментальных кривых $\tau \approx f(T-T_0)$.

Уравнение (2) подразумевает, что время равновесной релаксации жидкости становится бесконечным при T_0 . Это допущение нельзя проверить, потому что, если оно верно, система неизбежно выйдет из равновесия по мере приближения к T_0 . Уравнение обычно не работает в режиме высокой вязкости из-за слишком больших времен релаксации.

Методом динамического механического анализа на приборе «EPLXOR 25» фирмы «NETZSCH» получены экспериментальные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от температуры при разных частотах и определены температуры стеклования T_g композиции ПВА-Оксаль (85:15) при разных частотах (рис.1 и табл.1).

Для установления вида релаксационного процесса применена методика с использованием уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана (2), где T_0 – температура, при которой время релаксации стремится к бесконечности, τ_0 - время релаксации в высокотемпературном приближении, B – параметр, зависящий от вида материала.

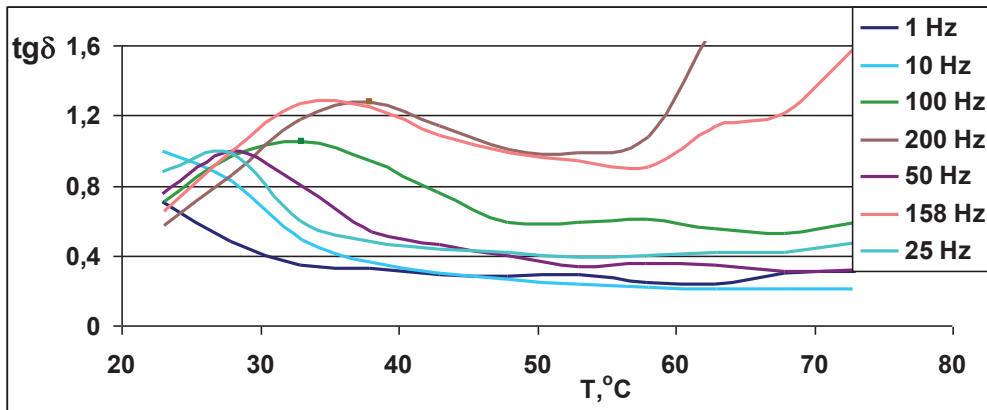


Рис.1. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры при разных частотах.

Постоянные для уравнения ФФТ определены с помощью зависимости логарифма времени релаксации $\ln\tau_r$ от обратной температуры (рис.2). Время релаксации рассчитано по формуле $\tau_r = (2\pi \cdot f)^{-1}$, где f – частота для которой был зафиксирован максимум на температурных зависимостях (рис.1).

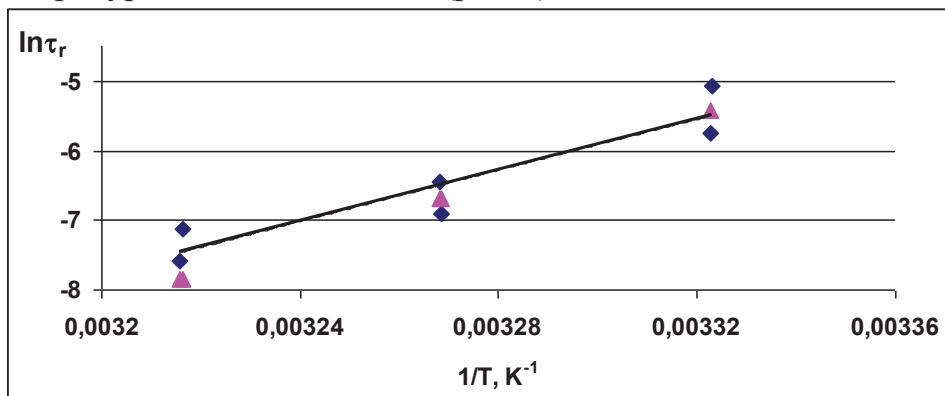


Рис. 2 Зависимости $\ln\tau_r$ от обратной температуры: ■ – экспериментальные данные, ▲ – значения, рассчитанные по уравнению ФФТ.

Наиболее удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами достигается при следующих значениях параметров уравнения ФФТ: $T_0 = 189,7\text{K}$, $V = 3355\text{K}$, $\tau_0 = 4,91 \cdot 10^{-16} \text{c}$.

Из данных о параметрах V и T_0 можно рассчитать значение доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования $T = T_g$, $f_g = (T - T_0)/V$ [3].

Флуктуационный объем тесно связан с молекулярной подвижностью в аморфных средах и обусловлен критическими смещениями возбужденных кинетических единиц (атомов, групп атомов) жидкостей и аморфных сред.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения температуры стеклования для пластифицированного ПВА

Частота, Гц	Время релаксации, с	Температура стеклования, °С (эксперимент)	Температура стеклования, °С (расчет)
25	$6,34 \cdot 10^{-3}$	27,9	27,8
50	$3,19 \cdot 10^{-3}$	28,0	30,4
100	$1,59 \cdot 10^{-3}$	33,0	33,2
158,5	$1,01 \cdot 10^{-3}$	33,0	35,1
199,5	$7,98 \cdot 10^{-4}$	37,9	36,0
316,2	$5,04 \cdot 10^{-4}$	38,0	38,0

Для пластифицированного ПВА была получена величина $f_g=0,02992$ (для $T_g=17^\circ\text{C}$ при частоте 1 Гц).

В работе [1] для непластифицированного поливинилацетата приведена величина $f_g=0,028$ для $T_g=32^\circ\text{C}$.

В работе [1] также приведена формула по которой можно оценить температурный интервал перехода δT_g .

$$\frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)}$$

Для исследованного образца пластифицированного ПВА $\delta T_g=2,47\text{K}$.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № [075-15-2021-671](#))

ЛИТЕРАТУРА

1. Сандитов, Д.С. О релаксационной природе стеклования аморфных полимеров и низкомолекулярных аморфных веществ / Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев // Физика твердого тела. – 2015. –Т. 57, вып. 8. – С. 1629-1634.
2. Dyre, J. Colloquium: The Glass Transition and Elastic Models of Glass-Forming Liquids / J. Dyre // Reviews of Modern Physics. – 2006. – V.78. – P. 953-972.
3. Сангадиев, С. Ш. Определение параметров уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана для температурной зависимости вязкости в области перехода жидкость-стекло / С. Ш. Сангадиев, С. Б. Мункуева, Д. С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. – 2009. – №3. – С. 153-156.