

Определение температуры стеклования силиконовых каучуков на основе метода токов термостимулированной деполяризации и термодинамических функций при фазовых переходах первого рода

Estimation of the silicone rubbers glass transition temperature using the method of thermally stimulated depolarization currents and thermodynamic functions at the first-order phase transitions

Н.Н. МАТВЕЕВ, Н.С. КАМАЛОВА, В.И. ЛИСИЦЫН, Н.Ю. ЕВСИКОВА

N.N. MATVEEV, N.S. KAMALOVA, V.I. LISITSYN, N.YU. EVSIKOVA

Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Voronezh, Russia

viktor-lisicyn@yandex.ru

В статье для силиконовых каучуков марок СКТ, СКТВ и СКТВ-1 определяется температура стеклования по температурному положению максимума плотности тока термостимулированной деполяризации. Для анализа экспериментальных данных используется метод синтетических сетей. Расчет термодинамических функций по результатам экспериментов подтверждает связь поляризационного состояния образцов СКТВ с фазовыми переходами первого рода типа «расплав-кристалл» в большом классе кристаллизующихся полимеров.

Ключевые слова: стеклообразное состояние силиконовых каучуков, метод токов термостимулированной деполяризации, термодинамические функции, поляризация силиконовых каучуков

The glass transition temperature for silicone rubbers of the SKT, SKTV and SKTV-1 brands is determined by the temperature position of the maximum current density of thermally stimulated depolarization. The synthetic network method is used to analyze experimental data. Calculation of thermodynamic functions based on the results of experiments confirms the association between the polarization state of SCTV samples and first-order phase transitions of the “melt–crystal” type in a large class of crystallizing polymers.

Keywords: glassy state of silicone rubbers, method of thermally stimulated depolarization currents, thermodynamic functions, polarization of silicone rubbers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-30-32

Изучение стеклообразного состояния и переходов «стекло-жидкость» началось довольно давно и подробно описано в монографии П.П. Кобеко [1]. Поскольку вещество вблизи температуры перехода из стеклообразного физического состояния в высокоэластическое (температуры стеклования) находится в неравновесном состоянии, необходимо исследовать его термодинамические и релаксационные свойства. Эти свойства, как известно, определяют весь комплекс эксплуатационных характеристик стеккол (реологических, электрических, оптических и др. – см., например, [1]).

В процессе стеклования вещество при определенных условиях приобретает присущие твердому телу механические свойства, а по структурным характеристикам остается жидкостью [2]. В стеклующихся полимерных системах при переходе от высокоэластического состояния к стеклообразному ряд физических свойств претерпевает существенные изменения [3, 4]. Условия стеклования могут быть достигнуты различными способами [2, 3, 5, 6]:

- изменением температуры;
- изменением давления;
- изменением состава системы.

Наибольшее распространение в практике исследований получили эксперименты по изучению стеклования систем в результате изменения температуры, так как температура стеклования определяет область применения полимерных материалов, а также изменение такой физической характеристики, как теплоёмкость. При переходе через область стеклования одни свойства аморфного тела изменяются непрерывно (объём, энтальпия, энтропия), другие – скачком (коэффициенты термодинамического расширения, изотермического сжатия, теплоёмкости) [2, 7].

В данной работе для определения температуры стеклования T_c применяется метод токов термостимулированной деполяризации (ТСД) [7, 8] и зависимости поляризованности, образующейся в результате стеклования, от величины и направления внешнего поляризующего поля $E_{\text{п}}$ [7]. На рис. 1 представлены термограммы плотностей токов ТСД $j(T)$ для силиконового каучука марки СКТВ. Поляризующее поле напряженностью $E_{\text{п}}$ прикладывалось при температуре $T_{\text{п}} = 199$ К в течение $t_{\text{п}} = 30$ минут.

Поляризованность при фиксированной температуре T всегда может быть определена численным интегрированием соответствующего участка зависимости $j(T)$ [7]:

$$P(T') = \frac{1}{\beta} \int_{T'}^{\infty} j(T) dT, \quad (1)$$

где β – скорость изменения температуры.

В рамках применения метода синтетических сетей поляризованность рассчитывалась по экспериментальным данным с помощью рекуррентного соотношения:

$$P(T_i) = P(T_{i-1}) + \frac{j(T_{i-1}) + j(T_i)}{2} (T_i - T_{i-1}), \quad (2)$$

где начальные значения $P(T_0)$, $j(T_0)$ определялись экспериментально. При > 130 К наблюдается появление тока ТСД, величина которого проходит через максимум при $T = 147–149$ К в зависимости от градиента температуры между измерительными электродами. Отметим, что знак проекции напряженности поляризующего поля $E_{\text{п}}$ по отношению к направлению градиента температуры определяет знак образующейся при расстекловании полимера поляризованности. По температурному положению максимума плотности тока ТСД определяли температуру стеклования, которая лежала в интервале (147–149) К. Сравнение этого результата с

представленными в источниках [3, 5, 9] для силиконовых каучуков марок СКТ, СКТВ и СКТВ-1 температурами стеклования (143–148) К дает хорошее согласование. Зависимость образующейся при расстекловании максимальной поляризованности P_{max} от величины и направления внешнего поля представлена на рис. 2.

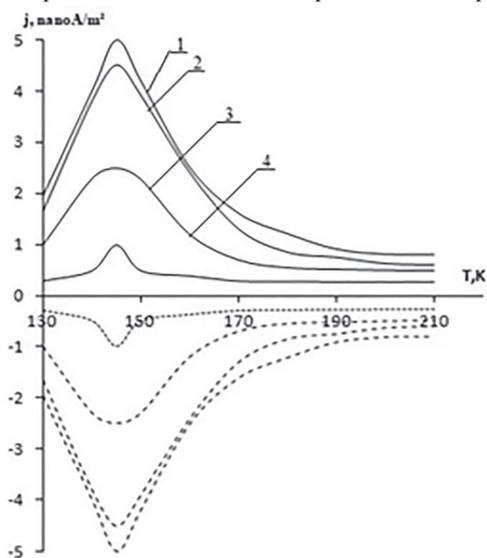


Рис. 1. Термограммы плотностей токов ТСД силиконового каучука марки СКТВ при расстекловании в зависимости от величины и направления поляризующего поля $E_{п}$: 1 – $E_{п} = 25$ кВ/см; 2 – $E_{п} = 20$ кВ/см; 3 – $E_{п} = 15$ кВ/см; 4 – $E_{п} = 10$ кВ/см. Сплошные линии соответствуют процессу стеклования, пунктирные – расстеклования.

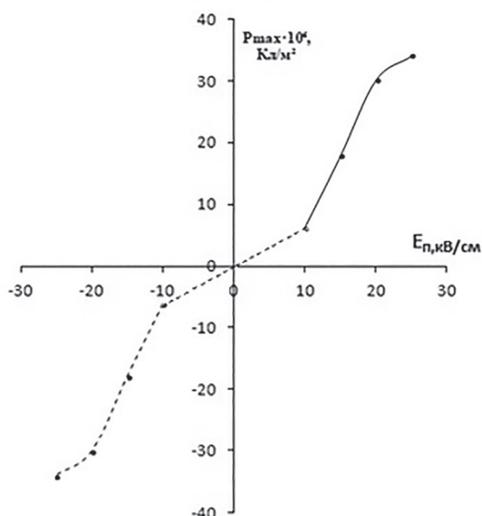


Рис. 2. Зависимость P_{max} при расстекловании силиконового каучука марки СКТВ от величины и направления $E_{п}$. Сплошная линия соответствует положительному направлению напряженности поляризующего поля, пунктирная – отрицательному.

При малых значениях напряженности $E_{п}$ поляризованность P_{max} меняется незначительно, в области значений $E_{п} = 10–20$ кВ/см наблюдается её резкий рост, а при предпобойных значениях напряженности $E_{п} = 25$ кВ/см она выходит на насыщение. Изменение направления $E_{п}$ на противоположное приводит к изменению знака поляризованности, но характер её изменения сохраняется.

Использование термодинамических функций при исследовании фазовых переходов первого рода типа «расплав-кристалл» является одной из информативных характеристик определения температурного интервала фазового перехода. В данном исследовании нами применен метод, разработанный на основе измерения токов поляризации в электрических полях термического происхождения в неоднородном температурном поле, позволяющий определять эти температурные интервалы по сингулярности изменений функции Гиббса, энтальпии, энтропии и вклада изменения теплоемкости в области фазового перехода.

Наши предположения базируются на том, что закономерности изменения токов поляризации в исследуемых образцах являются следствием особенностей динамики надмолекулярной структуры в СКТВ в процессе фазовых превращений. Поэтому из термограмм

токов деполяризации и поляризации можно рассчитать изменение активационных термодинамических функций, т.е. описать особенности фазовых переходов в СКТВ на языке термодинамики [10].

При измерении токов поляризации и деполяризации эффективное время τ перехода из состояния с поляризованностью P_1 при температуре T_1 в состояние с поляризованностью P_2 при температуре T_2 представляет собой наиболее вероятное время релаксации [7]:

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (3)$$

где ΔG – свободная энергия активации дипольной релаксации; h и k – постоянные Планка и Больцмана; R – универсальная газовая постоянная. Для расчетов используются данные экспериментов, в которых в исследуемых образцах формировалось неоднородное температурное поле определенных градиентов. Время изменения поляризованности для любой фиксированной температуры из термограмм ТСД однозначно определяется соотношением [7]:

$$\tau(T') = \frac{1}{\beta j(T')} \int_{T'}^{\infty} j(T) dT. \quad (4)$$

Если рассматривать температуру T_0 , при которой $j(T) = j_{max}$, то время изменения поляризованности, определяемое из (4), можно считать эквивалентным времени уменьшения заряда при заданной температуре. Поэтому с учетом (1) и (2) оценка времени релаксации для каждой из температур в рамках синтетических сетей проводилась по соотношению:

$$\tau(T_i) = \frac{P(T_i)}{j(T_i)}. \quad (5)$$

Учитывая, что для активационных величин основные термодинамические соотношения сохраняются, можно получить температурные зависимости вклада поляризуемой фазы в изменение энтальпии ΔH , энтропии ΔS , а также вклад в изменение интегральной теплоемкости ΔC_p СКТВ при фазовых переходах. Из уравнения (3) следует, что

$$\Delta G = RT_0 \ln\left(\frac{kT\tau}{h}\right). \quad (6)$$

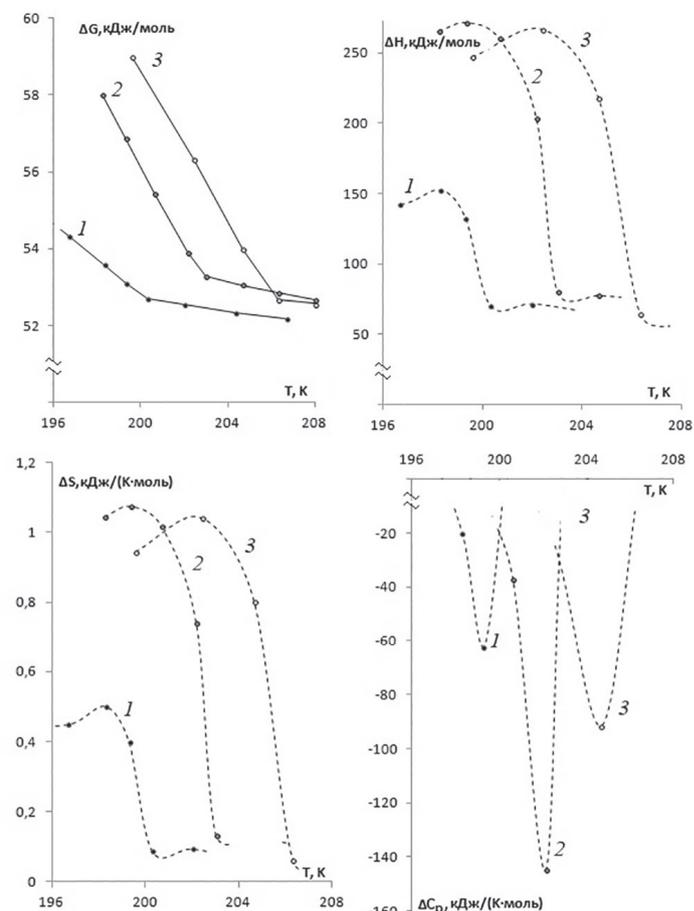


Рис. 3. Температурные зависимости изменения термодинамических функций Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), вклада в теплоемкость ΔC_p при кристаллизации СКТВ при разных значениях градиента температуры: 1 – $4 \cdot 10^4$ К/м; 2 – $6,5 \cdot 10^4$ К/м; 3 – $7,8 \cdot 10^4$ К/м.

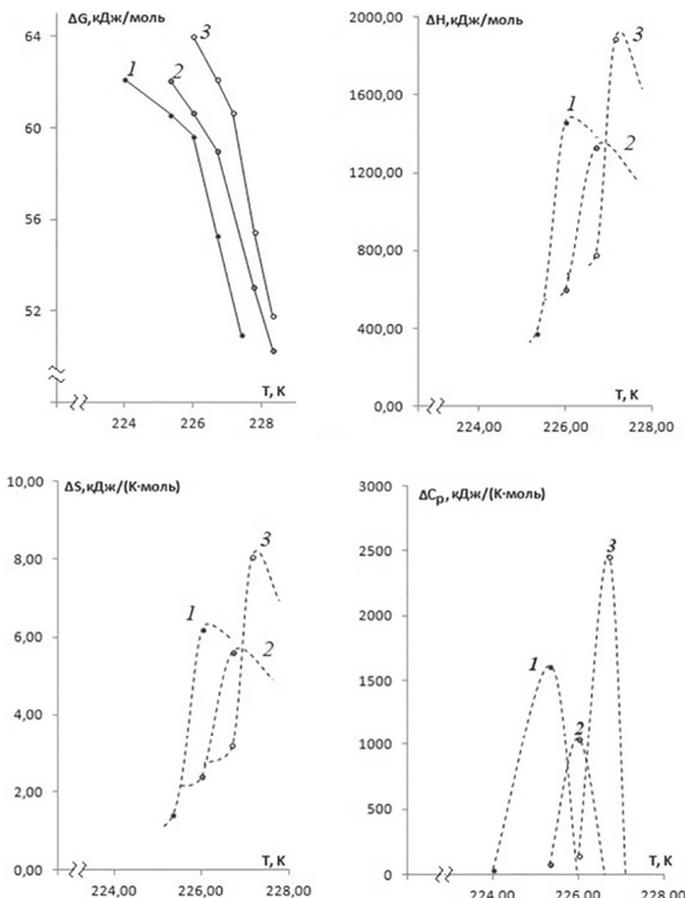


Рис. 4. Температурные зависимости изменения термодинамических функций Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), вклада в теплоёмкость ΔC_p при плавлении СКТВ при разных значениях градиента температуры: 1 – $4 \cdot 10^4$ К/м; 2 – $6,5 \cdot 10^4$ К/м; 3 – $7,8 \cdot 10^4$ К/м.

Дифференцирование соотношения (5) по температуре дает

$$\frac{\partial \tau}{\partial T} = -\frac{1}{T} + \frac{1}{RT_0} \frac{\partial \Delta G}{\partial T}. \tag{7}$$

Известно, что изменение энтропии в изобарическом процессе

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \text{ тогда } \Delta G = -RT_0 \left(1 + \frac{\partial \tau}{\partial T} \right) - T \Delta S. \tag{8}$$

Поскольку $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, найдем вклад активационной составляющей энтальпии:

$$\Delta H = -RT_0 \left(1 + \frac{\partial \tau}{\partial T} \right). \tag{9}$$

Используя (8) и (9), получим

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G) T^{-1}, \tag{10}$$

откуда определим вклад в изменение теплоёмкости при фазовом переходе как

$$\Delta C_p = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T}. \tag{11}$$

Рассчитанные температурные зависимости для изменения термодинамических функций ΔG , ΔH , ΔS и вклада в теплоёмкость ΔC_p при кристаллизации и плавлении СКТВ представлены на рис. 3 и 4.

Согласно известной термодинамической классификации фазовых переходов, при температуре, соответствующей фазовому переходу первого рода, функция Гиббса имеет излом, а её первые производные (ΔH , ΔS) претерпевают скачок. Именно эти особенности мы видим на рис. 3 и 4 для термодинамических функций СКТВ, что ещё раз подтверждает связь поляризационного состояния образцов СКТВ с фазовыми переходами первого рода типа «расплав-кристалл» в большом классе кристаллизующихся полимеров [7, 11].

Таким образом, в работе показано и обосновано, что по температурному положению максимума плотности токов термостимулированной депольаризации можно определять температуру стеклования кристаллизующихся полимеров.

Литература

1. Кобеко П.П. Аморфные вещества: Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел. Москва; Ленинград: Издательство Академии наук СССР, 1952. 432 с.
2. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Ленинград: Химия, 1987. 190 с.
3. Пряхина Т.А., Шрагин Д.И., Стрелкова Т.В., Котов В.М., Бузин М.И., Демченко Н.В., Музафаров А.М. Синтез и термические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных дещильными и метилундециленатными заместителями // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2014. №6. С. 1416–1422.
4. Матвеев Н.Н., Farberovich O., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Влияние структурных неоднородностей на формирование пироэлектрической фазы в полимерах // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, №6. С. 1131–1133.
5. Соболевский М.В. Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.
6. Ganicz T., Pakula T., Fortuniak W., Bialecka-Florjańczyk E. Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes // Polymer. 2005. Vol. 46, Iss. 25. P. 11380–11388. / <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.052>.
7. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н. Ю. Поляризационные явления в кристаллизующихся полимерах и биокмпозиционных материалах в неоднородном температурном поле. Воронеж: ФГБОУ ВО «ВГЛТУ», 2022. 311 с. ISBN 978-5-7994-0970-8.
8. Гороховатский Ю.А. Основы термодепольаризационного анализа. М.: Наука, 1981. 174 с.
9. Wolf M.P., Salieb-Beugelaar G.B., Hunziker P. PDMS with designer functionalities – Properties, modifications strategies, and applications // Progress in Polymer Science. 2018. Vol. 83. P. 97–134. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.001>.
10. Керзон Хуанг. Статистическая механика / пер. с английского Плакиды Н.М. и Хозяинова В.Т.; под редакцией Церковникова Ю.А. Москва: Мир, 1966. 520 с.
11. Матвеев Н.Н., Борисова Н.И., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. Термополяризационный эффект в линейном полиэтиленоксиде при кристаллизации из расплава // Физика твердого тела. 2018. Т. 60, №10. С. 1911–1915. DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46517.124.