

3. Электронно-микроскопические исследования перхлорвинила в разбавленных растворах (методом теплового прикрепления) и в пленках (методом кислородного травления) показали наличие более глобулизованной структуры в полярных растворителях по сравнению с толуолом.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
23 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, С. С. Михайлов, Докл. АН СССР, 142, 407, 1962.
2. А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, Коллоидн. ж., 26, 356, 1964.
3. С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1966, стр. 45.
4. С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, А. Б. Таубман, А. В. Уваров, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, 8.
5. С. Н. Толстая, С. А. Шабанова, А. Б. Таубман, Лакокрасочные материалы и их применение 1966, № 6, 6.
6. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 22, 201, 1966.
7. С. Б. Степанов, Биофизика, 7, 725, 1962.
8. С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, А. Б. Таубман, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 2, 10.
9. В. Н. Бородина, А. Ю. Левина, С. Н. Толстая, А. Б. Таубман, Каучук и резина, 1965, № 1, 15.
10. Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии, 1956, стр. 363.
11. А. Н. Быков, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 15, 321, 1953.
12. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
13. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.

УДК 678.01 : 53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ИЗ ДАННЫХ ПО ВРЕМЕНАМ ОБЪЕМНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Ю. С. Липатов

В предыдущем сообщении [1] метод приведения переменных Вильямса — Ланделла — Ферри [2] был использован нами для описания процесса стеклования полимеров, находящихся в тонком слое на твердой поверхности. Применимость к полученным данным теории Симха и Бойера [3], связывающей процессы стеклования с величиной свободного объема, дала нам основание для расчетов величины свободного объема из данных по объемной релаксации, используя теорию [2]. При этом оказалось, что если принять основное положение теории о постоянстве вида зависимости коэффициента приведения a_T (отношения времен релаксации при температуре опыта T и стеклования T_c) от $T - T_c$, то из экспериментальных данных по разности коэффициентов расширения $\Delta\alpha$ выше и ниже температуры стеклования и теоретического значения a_T можно вычислить долю свободного объема f_g при температуре стеклования. Найденное таким образом значение f_g соответствовало универсальному значению для всех полимеров, которое дает теория. Однако теория Вильямса — Ланделла — Ферри была развита применительно к динамическим механическим свойствам. Рассматриваемый нами случай изотермического сжатия характеризуется значительно большими временами релаксации. С этой точки зрения представляло интерес рассмотрение применимости метода именно

Объемные доли свободного объема при T_c для различных систем

Система	$T_c, ^\circ\text{K}$	$T - T_c$	$a_f \cdot 10^{+4}$	$\lg a_T$	f_g
Полиметакрилат низкого мол. веса	335	-6,60	2,48	0,13	0,080
То же + 5% кварца	350	21,60	2,37	0,367	0,085
» » + 20% кварца	354	-27	2,31	0,355	0,086
» » + 30% кварца	359	-6,2	0,04	0,088	0,088
» » + 5% стекловолокна	354	-5,8	2,28	0,06	0,080
» » + 20% стекловолокна	370	20,2	2,01	-0,32	0,085
Полиметилметакрилат высокого мол. веса	373	-15	2,3	0,20	0,085
То же + 5% кварца	381	20,8	—	-0,30	0,089
» » + 30% кварца	396	22	3,40	-0,30	0,091
Полистирол	364	-2,4	0,04	0,090	
То же + 5% кварца	365	-22	3,0	0,35	0,080
» » + 20% кварца	370	-23	3,025	0,46	0,080
» » + 30% кварца	371	9,8	3,55	0,46	0,085
Сополимер стирола и дивинилбензола:					
сшитый, 5%-ДВБ	346	-2	3,15	0,03	0,085
и содержащий 5% кварца	349	-1	3,0	0,02	0,081
20% кварца	355	17	3,25	-0,30	0,083
сшитый, 2% ДВБ	345	27	3,0	-0,50	0,080
и содержащий 5% кварца	347	25	3,0	-0,40	0,081
20% кварца	357	9,2	3,10	-0,24	0,080
сшитый, 10% ДВБ	356	24,8	3,05	-0,45	0,81
и содержащий 5% кварца	358	14,4	3,26	-0,25	0,086
20% кварца	359	+27	3,25	-0,49	0,086
сшитый 15% ДВБ	359	27	3,00	-0,49	0,082
и содержащий 5% кварца	360	20,8	3,8	-0,49	0,082
20% кварца	361	19,8	3,25	-0,43	0,081

к этим процессам. Цель данной работы — рассчитать величину f_g с использованием экспериментальных значений a_T , определенных из кривых изотермического сжатия, полученных в работе [1]. Результаты для ряда исследованных систем представлены в таблице.

Как видно из таблицы, значения доли свободного объема, вычисленные из экспериментальных зависимостей $\lg a_T = f(T - T_c)$, хотя и являются постоянными для всех исследованных нами систем, существенно больше универсального значения как для чистых полимеров, так и для полимеров, находящихся в тонком слое на поверхности.

Для объяснения этого факта напомним, что значение f_g в теории Вильямса — Ланделла — Ферри для большинства систем определяли из данных динамических механических испытаний, т. е. в условиях, при которых релаксационные процессы связаны в основном с проявлением сегментальной и молекулярной подвижности. Для этой группы времен релаксации и был экспериментально установлен факт одинаковой температурной зависимости a_T , положенный далее в основу теории. В этом случае f_g уподобляется объему дырок, необходимых для перескоков небольших структурных единиц, определяющих релаксационные свойства в данном режиме испытаний. Этот объем при температуре стеклования должен быть постоянным в соответствии с предположениями,ложенными в основу теории.

В настоящее время работами Козлова с сотр. [4, 5] установлено, что в полимерах существует группа изофазных переходов, связанных с подвижностью надмолекулярных аморфных образований. В случае изотермического сжатия при объемной релаксации, в релаксационном процессе принимают участие большие структурные элементы [6, 7]. Совершенно

очевидно, что движение крупных структурных элементов требует больших величин свободного объема. Поэтому следует предположить, что, исследуя различные релаксационные механизмы, можно определить долю свободного объема, необходимого для осуществления перескоков структурных единиц различного размера. Это и следует из приведенных нами данных.

Полученные результаты показывают, что f_g не есть универсальная величина, но характеристика, значение которой зависит от типа релаксационного процесса, на основании данных о котором она рассчитана по теоретическим уравнениям. Отсюда следует, что универсальное значение f_g , полученное теоретически, не может соответствовать реальному свободному объему в полимере (объему межмолекулярных и межпачечных пустот). Действительно, истинный свободный объем должен зависеть от плотности упаковки молекул и различаться для плотно- и неплотноупакованных полимеров. Теория Вильямса — Ланделла — Ферри такой зависимости не устанавливает. Таким образом, значения f_g не связаны непосредственно с плотностью упаковки, но являются формальной характеристикой, косвенно отражающей величину свободного объема. Совершенно очевидно, что при одной и той же плотности упаковки (объеме межмолекулярных пустот) фактический свободный объем, необходимый для осуществления тех или иных молекулярных движений, будет прямо определяться самим характером этих движений. Если распределение пустот в полимере по размерам таково, что их размеры соответствуют величинам свободного объема, необходимого только для движения малых структурных единиц (например, движения сегментов, как при определении динамических механических свойств), но недостаточны для осуществления движения более крупных структурных единиц, то может наблюдаться хорошо известное несоответствие между температурами стеклования, определенными различными методами, учитывающими тот или иной вид молекулярного движения.

В работе принимала участие Т. Э. Геллер.

Выводы

1. На основании экспериментальных данных по временам объемной релаксации для ряда ненаполненных и наполненных линейных и трехмерных полимеров по теории Вильямса — Ланделла — Ферри рассчитаны величины доли свободного объема f_g при температуре стеклования.

2. Значения f_g для всех систем превосходят универсальное значение и составляют величину $\sim 0,085—0,090$.

Такое различие связано с тем, что в объемной релаксации принимают участие крупные структурные элементы цепей, проявление подвижности которых требует большей величины свободного объема.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
26 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., A9, 222, 1967.
2. В. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. R. Simha, R. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
4. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, Докл. АН СССР, 167, 1321, 1966.
5. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
6. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Коллоидн. ж., 27, 217, 1965.
7. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1430, 1965.