

УДК 541.64:539.10

**ВЛИЯНИЕ ГИБКОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ
НА ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов

Температура стеклования T_c представляет собой фундаментальную характеристику полимеров, однако в настоящее время теория зависимости T_c от молекулярных параметров отсутствует. Значительный прогресс в понимании механизма стеклования и факторов, влияющих на температурное положение перехода стекло — жидкость, был достигнут благодаря применению различных вариантов теории свободного объема (например [1—4]), в которых постулировалось, что переход из стеклообразного в жидкое (высокоэластическое) состояние происходит при температуре, при которой доля свободного объема системы становится большей некоторого критического значения. Сравнительно недавно была разработана статистическая теория стеклования [5, 6], согласно которой T_c определяется как температура, при которой конфигурационная энтропия жидкости имеет минимальное значение *. В этой теории конфигурационная энтропия является функцией главным образом отношения $\Delta\varepsilon/RT$ (где $\Delta\varepsilon$ — разность энергий между различными ориентациями связей, R — газовая постоянная, T — температура). Применительно к полимерам величина $\Delta\varepsilon$ имеет смысл разности энергий поворотных изомеров; $\Delta\varepsilon$ возрастает при увеличении степени заторможенности внутреннего вращения вокруг единичных связей. Поскольку заторможенность внутреннего вращения в изолированной цепи измеряется так называемым стерическим фактором $\sigma = (\bar{r}_0^2/\bar{r}_{cb}^2)^{1/2}$ [7] (здесь \bar{r}_0^2 и \bar{r}_{cb}^2 — среднеквадратичные расстояния между концами реальной цепи в невозмущенном состоянии и цепи со свободным внутренним вращением соответственно), то, если принять, что конформации цепей полимера в блочном аморфном состоянии близки к невозмущенным [8, 9], можно ожидать закономерного изменения T_c в зависимости от σ . Нами было проведено такое сопоставление [10].

В таблице приведены значения T_c и σ [10], которые использовали для построения графика соответствующей зависимости в координатах $1/T_c$ — σ (рис. 1, a). Как видно из рисунка, зависимость T_c от σ можно представить в виде двух кривых, верхняя из которых (кривая 1) относится к полимерам винилового ряда, а нижняя (кривая 2) — к полимерам, содержащим атомы кислорода (или азота) в главной цепи. Аналитически кривые 1 и 2 описываются уравнениями типа

$$T_c = a + b\sigma + c\sigma^2, \quad (1)$$

где a , b и c — эмпирические константы. Обработка данных в соответствии с уравнением (1) для полимеров первого ряда (кривая 1) дает следующие значения констант: $a = -825$, $b = 820$ и $c = -133$ °К. Анализ показывает, что функция (1) с указанными значениями констант имеет макси-

* В работе [5] предполагается, что конфигурационная энтропия приближается к нулю при температуре фазового перехода второго рода $T_0 < T_c$.

мальное значение вблизи $T_c' = 450^\circ\text{K}$. Эта величина практически совпадает со значением $T_c^{\text{макс}} = 454^\circ\text{K}$ [11], которое интерпретируется как максимальная температура стеклования для полимеров с большими стерическими ограничениями в цепи [11]. К сожалению, аналогичная обработка данных для полимеров второго ряда (кривая 2) не представляется возможной ввиду ограниченности имеющихся значений T_c и σ , однако можно видеть, что T_c для этого ряда полимеров возрастает с σ значительно медленнее, чем для первого ряда, и, таким образом, предельное значение T_c' в этом случае должно лежать значительно выше 500°K .

Значения T_c и σ для некоторых линейных полимеров

Полимер	T_c , °C	σ
Полизобутилен	-70	1,8
Полипропилен атактический	-35	1,87
Полиметилакрилат	9	2,05
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	22	1,98
Поливинилацетат	29	2,12
Полихлортифтотилен	45	2,03
Полиметилметакрилат:		
изотактический	45	2,14
атактический	104	2,4
Полистирол:		
изотактический	87	2,34
атактический	89	2,22
Поливинилхлорид атактический	82	2,32
Полиакрилонитрил синдиотактический	96	2,37
Поли-1-винилнафталин	159	2,59
Поли-2-винилнафталин	151	2,59
Поливинилбифенил	161	2,81
Полиокситетраметилен	-86	1,68
Полиоксипропилен	-75	1,62
Полиоксиэтилен	-67	1,63
Полиэтиленгликольдипинат	-57	1,68
Полиоксистирол	40	1,85
Полиамид 6	65	1,87

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что если в уравнении (1) пренебречь членами второго порядка, то зависимость T_c от σ можно с достаточной степенью точности описать линейной функцией

$$T_c = A''(\sigma - a'') \quad (2)$$

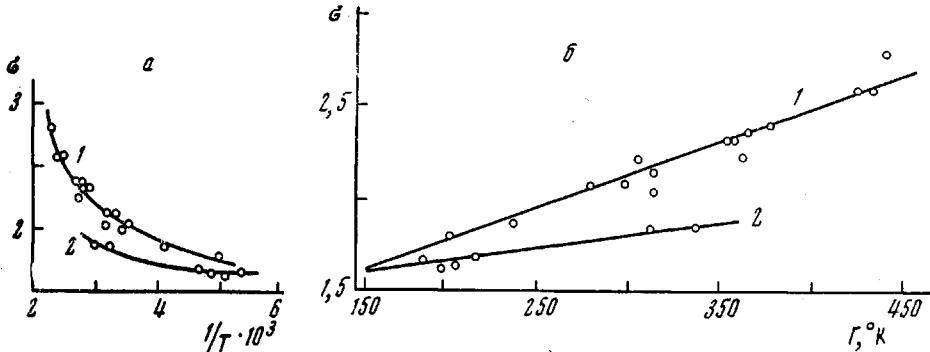
График соответствующей зависимости представлен на рис. 1, б. Расчет дает следующие значения для коэффициентов A'' и a'' : 270°K и $1,0$ (прямая 1) и 630°K и $1,35$ (прямая 2). Легко видеть, что уравнение (2) совпадает с эмпирической зависимостью Симхи — Бойера [4].

$$T_c x = K, \quad (3)$$

где x — разность коэффициентов объемного термического расширения полимера в стеклообразном и жидкоком состояниях, или же коэффициент объемного термического расширения в жидкоком состоянии, K — константа, что соответствует $A'' \sim K$ и $(\sigma - a'')^{-1} \sim x$. Можно качественно показать, что корреляция между параметрами, входящими в уравнение (2) и в зависимость Симхи — Бойера (3), принципиально является возможной. Действительно, как было установлено в работе [12], между величиной коэффициента объемного термического расширения и модулем упругости полимеров существует обратная пропорциональность. С другой стороны, имеются сведения о том, что ряд свойств расплавов полимеров [13], в частности модуль высокоеэластичности [14], полукачественно коррелирует с конформационными характеристиками макромолекул. Следовательно, обратная пропор-

циональность между $(\sigma - a'')^{-1}$ и x , по-видимому, имеет реальный физический смысл.

Полученные результаты, таким образом, можно считать еще одним подтверждением принципиальной эквивалентности [15, 16] теорий, основанных на концепции свободного объема [1—4], и статистической теории стеклования [5, 6]. В то же время есть основания полагать, что уравнение (2) в известной мере может оказаться лучшим приближением, чем эмпирическая зависимость (3). Как следует из пропорциональности между A''



Зависимость между σ и $1/T_c$ (а) и σ и T_c (б): 1 — полимеры винилового ряда, 2 — кислород- или азотсодержащие полимеры

и K , а также между $(\sigma - a'')^{-1}$ и x в выражениях (2) и (3), зависимость T_c от x для разных классов полимеров, вероятно, должна описываться уравнением (3) соответственно при разных значениях константы K , в то время как в работе [4] предполагается, что K является «универсальной» константой для полимеров. Возможно, что наблюдавшиеся в ряде случаев значительные отклонения от «универсальной» зависимости (3) объясняются именно этой причиной.

Как видно из рис. 1, б, точка пересечения прямых 1 и 2 имеет координаты $T_c = 160$ °К и $\sigma = 1,62$, которые практически совпадают со значениями $T_c = 150$ — 160 °К [17, 18] и $\sigma = 1,63$ [19] для линейного полиэтилена. Таким образом, линейный полиэтилен можно считать предельным членом «гомологических» рядов 1 и 2. Поэтому, принимая во внимание, что в поворотно-изомерном приближении [9, 20] $\sigma = f(g)$, где $g = \exp(-\Delta\varepsilon/RT)$, можно утверждать, что величина

$$C = \Delta\varepsilon/RT_c \quad (4)$$

должна быть постоянной для всех членов ряда 1 и ряда 2. Численное значение константы C , таким образом, будет зависеть от величины $\Delta\varepsilon$ для полиэтилена, для которой в литературе приводятся значения от $\Delta\varepsilon = 540$ [21] до 850 кал/моль [20]. Подстановка в (4) $\Delta\varepsilon = 540$ кал/моль дает $C = 1,69$, что совпадает со значением $C = 1,7$ [22], полученным путем подстановки «универсального» значения доли свободного объема ($\sim 0,025/1$ — $4/1$) в теоретические уравнения Гиббса — ДиМарцио [5]. Использование $\Delta\varepsilon = 850$ кал/моль дает $C = 2,6$ [23]. Далее, исключая T_c из выражений (2) и (4), получаем

$$\Delta\varepsilon = C \cdot A'' \cdot R (\sigma - a'') \quad (5)$$

Подстановка значений $C = 2,6$, $A'' = 270$ °К, $\sigma = 1,63$ и $a'' = 1$ в уравнение (5) дает для полиэтилена $\Delta\varepsilon = 900$ кал/моль, что согласуется с рекомендуемым значением [20]. Это свидетельствует о том, что уравнение (2) не противоречит условию (4).

Представляет интерес выяснить физический смысл уравнения (5), которое для этой цели удобно представить в виде

$$\Delta\varepsilon = U - U_0, \quad (5a)$$

где $U = C \cdot A'' \cdot R \cdot \sigma$, $U_0 = C \cdot A'' \cdot R \cdot a''$. Сравнение с литературными данными показывает, что в случае полиэтилена величина $U = 2,3 \text{ ккал/моль}$ примерно соответствует высоте потенциального барьера внутреннего вращения в нормальных алканах, имеющей порядок $2-3 \text{ ккал/моль}$ [20, 24]*. В этой связи следует заметить, что величину потенциального барьера часто представляют в виде суммы вкладов энергии обменного взаимодействия электронов в прилегающих связях (эффект ориентации связей) и энергии взаимодействия валентно не связанных атомов (стерический эффект) [9, 24]. Если U в уравнении (5a) действительно имеет смысл потенциального барьера вращения, то величина $U_0 = U - \Delta\varepsilon$, очевидно, будет связана с энергетическим вкладом в барьер эффекта ориентации связей. При этом, как следует из уравнения (5a), величина U_0 является постоянной для полимеров данного ряда, что согласуется с теорией [24, 26].

Отметим, что использование значения $C = 2,6$ при оценке U и U_0 по уравнению (5a) для ряда 2 приводит к значениям, которые значительно отличаются от экспериментальных [9, 20]. Это объясняется тем, что, как было показано на примере кислородсодержащих полимеров [27, 28], разность энергий между *транс*-(t) и *гош*-(g) изомерами, возникающими при вращении вокруг единичных C—O и C—C-связей, различна не только по абсолютной величине, но и по знаку, и поэтому величина $\Delta\varepsilon$ в уравнении (5a) должна характеризовать эффективное значение разности энергий между различными конформациями мономерных единиц [9]. Например, в случае полиокситриметилена разность энергий между конформациями (tttt) и (ttgg) составляет всего 200—400 кал/моль [28]. Аналогичные результаты получены и для полиокситетраметилена [27]. Принимая среднее значение $\Delta\varepsilon = 300 \text{ ккал/моль}$ и подставляя в (4) значение $T_c = 187^\circ\text{K}$ (см. таблицу) для полиокситетраметилена, получаем для ряда (2) $C=0,8$. Тогда по уравнению (5a) для полиокситетраметилена, $U=1,7$ и $U_0=-1,35 \text{ ккал/моль}$. Эти приближенные значения имеют такой же порядок, как и определенные экспериментально соответствующие величины для низкомолекулярных кислородсодержащих соединений [9, 20].

Интересно сравнить значения $\Delta\varepsilon$, рассчитанные по формуле (5), с определенными экспериментально. К сожалению, работ, посвященных экспериментальной оценке величины $\Delta\varepsilon$ в полимерах, в настоящее время очень мало, и потому мы ограничимся рассмотрением только двух полимеров первого ряда — полистирола и поливинилхлорида. Используя данные, приведенные в таблице, по формуле (5) получаем $\Delta\varepsilon = 1,71$ и $1,85 \text{ ккал/моль}$ соответственно для атактического полистирола и поливинилхлорида. Эти значения находятся в разумном согласии с величинами $\Delta\varepsilon = 1,66 \pm 0,2$ для полистирола [29] и $1-2 \text{ ккал/моль}$ для поливинилхлорида [30—32], определенными по данным ЯМР [29] и ИК-спектроскопии [30—32] соответственно.

В заключение заметим, что полученные нами эмпирические соотношения применимы только к полимерам, в которых реализуется относительно слабое межмолекулярное взаимодействие типа дисперсионного (полиэтилен, полипропилен) или ориентационного (поливинилхлорид, полиакрилонитрил). Очевидно, в полимерах со специфическими видами межмолекулярного взаимодействия (например, водородные связи) температура стеклования будет определяться главным образом концентрацией функциональных

* Интересно, что расчет высоты потенциального барьера вращения в *n*-алканах на основе полуэмпирических потенциалов взаимодействия, проведенный Эйрингом с сотр. [25], также дает $2,3 \text{ ккал/моль}$.

групп, способных к такому взаимодействию [33, 34]. Кроме того, величина стерического фактора σ , по-видимому, не всегда может служить абсолютной мерой жесткости цепи в блоке. Это относится, в частности, к полимерам, содержащим ароматические ядра в главной цепи. В этих полимерах значение σ обычно невелико [35, 36], в то время как T_c может достигать очень больших значений [37]. Такое поведение связано с различием статистик цепей полимеров, рассматриваемых в данной работе, и полимеров с фенильными кольцами в главной цепи, обладающих симметричной функцией потенциальной энергии внутреннего вращения вокруг связей C—O [36]. Очевидно, что для таких полимеров удобнее пользоваться другими зависимостями [38—40].

Авторы выражают благодарность А. А. Аскадскому за ценные замечания.

Выводы

1. На основании анализа литературных данных показано, что температура стеклования полимеров с межмолекулярным взаимодействием дисперсионного или ориентационного типа определяется в основном значением стерического фактора σ , отражающего термодинамическую гибкость цепи.

2. Показано, что полученные на основании указанной зависимости эмпирические соотношения согласуются с энергетическими параметрами соответствующих низко- и высокомолекулярных соединений.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581, 1950.
2. D. Turnbull, M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164, 1959; **34**, 120, 1961.
3. N. Hirai, H. Eyring, *J. Polymer Sci.*, **37**, 51, 1959.
4. R. Simha, R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003, 1962.
5. J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373, 1958.
6. J. H. Gibbs, In *Modern Aspects of the Vitreous State*, ed. by J. P. MacKenzie, Butterworths, London, v. 1, 1960, p. 152.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
8. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
9. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
10. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B12**, 102, 1970.
11. A. F. Lewis, *J. Polymer Sci.*, **B1**, 649, 1963.
12. К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, 1967, 174.
13. V. R. Allen, T. J. Fox, *J. Chem. Phys.*, **41**, 337, 344, 1964.
14. В. Г. Куличикин, Диссертация, 1969.
15. J. Moacanin, R. Simha, *J. Chem. Phys.*, **45**, 964, 1966.
16. A. Eisenberg, S. Saito, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1673, 1966.
17. M. J. Broadhurst, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **A67**, 233, 1963.
18. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 119, 1963.
19. M. Kugath, W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpol. Forsch.*, **3**, 196, 1963.
20. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
21. A. Ciferri, C. Noeve, P. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1045, 1961.
22. F. E. Karasz, W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **1**, 537, 1968.
23. A. A. Miller, *Macromolecules*, **2**, 355, 1969.
24. R. A. Scott, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2209, 1965; **44**, 3054, 1966.
25. H. Hecht, D. Grant, H. Eyring, *Molek. Phys.*, **3**, 577, 1960.
26. L. Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **44**, 211, 1958.
27. J. E. Mark, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 825, 1966.
28. J. E. Mark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3708, 1966.
29. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3900, 1965.

30. H. Germar, Kolloid-Z. and Z. fur Polymere, 193, 25, 1963.
31. A. Nakajima, H. Namada, S. Hayashi, Makromolek. Chem., 95, 40, 1966.
32. Ю. В. Глазковский, Ю. Г. Папулов, Высокомолек. соед., А10, 492, 1968.
33. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Вестник ЛГУ, 1950, № 3, 45.
34. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, 1969, серия Б, № 3, 255.
35. G. Allen, J. McAish, C. Strazielle, Europ. Polymer J., 5, 319, 1969.
36. P. J. Akers, G. Allen, M. J. Bethel, Polymer, 9, 575, 1968.
37. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
38. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 49, 201, 1945; 47, 493, 1945.
39. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
40. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
-

INFLUENCE OF THE MOLECULAR CHAIN FLEXIBILITY ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURES OF LINEAR POLYMERS

V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov

Summary

Analysis of literature data has led to empirical dependences which show that the glass transition temperature of polymers with intermolecular interaction of the dispersive or orientational kind is determined basically by the value of the steric factor σ accounting for the thermodynamic flexibility of the chain. The empirical relations obtained from these dependences agree with the energy parameters of appropriate low- and high-molecular compounds.
