

УДК 541(25+64):539

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПАРЦИАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО
ОБЪЕМА И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
ПОЛИМЕРОВ*В. Е. Эскин, О. З. Короткина*

В ряде публикаций было указано на зависимость температурного коэффициента парциального удельного объема полимера в растворе от конформации его молекул [1—5]. Между тем, физические причины и механизм этой зависимости до сих пор не вполне ясны.

Природу температурного коэффициента α парциального удельного объема \bar{v} полимера в растворе ($\alpha = (1/\bar{v})(d\bar{v}/dT)$) следует рассматривать в рамках тех же представлений, что и величины α для чистых (низкомолекулярных) жидкостей. Из общих соображений ясно, что величина α тем больше, чем меньше энергия когезии жидкости E , ибо силы взаимодействия препятствуют увеличению среднего расстояния между молекулами. Установление количественного соотношения между α и E существенно зависит от представлений о структуре жидкости. Если рассматривать последнюю как газоподобное тело и использовать для нее уравнение Ван-дер-Ваальса, можно прийти к соотношению [6]

$$\alpha H_v = R, \quad (1)$$

где H_v — мольная теплота испарения, R — газовая постоянная. В работе [6] были приведены данные, показывающие, что для большого числа жидкостей произведение αH_v примерно в 5 раз больше R . Сильное расхождение с соотношением (1) обусловлено непригодностью уравнения Ван-дер-Ваальса для описания свойства жидкости вдали от ее критической точки.

При обычных температурах (между точками плавления и кипения) структура жидкостей сходна со структурой кристаллов (наличие близкого порядка, см. [7]). Теоретическое рассмотрение влияния на свойства кристалла амплитуды колебаний атомов (молекул) в узлах решетки привело к установлению соотношения между α , E и теплоемкостью кристалла C_p [8]. Это соотношение можно выразить в форме

$$\alpha E = KC_p, \quad (2)$$

где K — числительный множитель, определяемый типом решетки кристалла и характером взаимодействия его частиц.

Поскольку жидкость в отношении тепловых колебаний молекул кристаллоподобна, для нее должно быть справедливо соотношение типа (2) с соответственно измененным множителем K . Действительно, описание свойств жидкостей в рамках принципа соответственных состояний [9] приводит к универсальной зависимости величин $\alpha^* = (1/\rho^*)(d\rho^*/dT^*)$ от приведенной температуры $T^* = (5CR/3E)T$. Здесь приведенная плотность $\rho^* = V_w/V$ представляет отношение собственного объема молекул моля жидкости (вычисляемого по их ван-дер-ваальсовым радиусам) к его объему при температуре T , C — полное число «внешних» (трансляционные и

Таблица 1

Коэффициент объемного расширения α , мольная теплота испарения H_v , мольная энергия когезии E и произведение aE для некоторых жидкостей при 25° *

Опыт, №	Жидкость	$\alpha \cdot 10^4$, град $^{-1}$	H_v , кал/моль	E , кал/моль	aE , кал/моль·град
1	Тетрахлорметан	11,9	7161 **	7300	8,7
2	Дихлорэтан	11,6	7654 **	7700	8,9
3	Толуол	10,7	9080	8480	9,1
4	Бензол	12,0	8090	7490	9,0
5	Этилбензол	10,2	10097	9497	9,7
6	Пропилбензол	9,7	11049	10449	10,1
7	Бутилбензол	9,5	12001 ***	11401	10,8
8	Циклопентан	13,3	6818	6218	8,3
9	Циклогексан	12,0	7895	7295	8,8
10	н-Пентан	15,6	6316	5716	8,9
11	н-Гексан	13,9	7540	6940	9,7
12	н-Гептан	12,4	8735	8135	10,1
13	н-Октан	11,6	9915	9315	10,7
14	н-Нонан	10,7	11099	10499	11,2
15	н-Декан	10,5	12276	11676	12,3
16	Сероуглерод	11,9	6401 **	6000	7,2

* Значение плотности (для вычисления α) и H_v взяты из справочника [28].

** Это значение H_v относится к температуре кипения. Из отвечающей ему энергии когезии E_{25° вычислена по соотношению $E_{25^\circ} = E\left(\frac{v}{v_{25^\circ}}\right)^{3/2}$.

*** Вычислено добавлением 952 кал к той же величине для пропилбензола.

вращательные колебания) степеней свободы молекулы. При низких температурах α^* — слабая функция T^* : при возрастании T^* от 0,5 до 0,8 α^* меняется лишь от 0,45 до 0,55 [9]. Переходя от $\frac{d\alpha^*}{dT^*}$ к $\frac{dV}{dT}$, можно получить

$$aE = \frac{5\alpha^*}{3} CR, \quad (3)$$

где множитель $5\alpha^*/3$ порядка единицы (0,8). Соотношение (3) означает, что для жидкостей, как и для кристаллов, температурный коэффициент объемного расширения α пропорционален отношению «конфигурационной теплоемкости» CR к мольной энергии когезии E . Последнюю легко вычислить, зная мольную теплоту испарения жидкости H_v при той же температуре

$$E = H_v - RT$$

Справедливость соотношения (3) можно проверить на примере жидкостей с жесткими молекулами, для которых C известно. Из табл. 1 видно, что для жидкостей с $C = 6$ (опыты 1—4) aE имеет близкую величину и составляет около 9 кал/г-моль*. Эта величина меньше ожидаемой $CR = 12$ кал/г-моль, что определяется двумя причинами. Во-первых, согласно уравнению (3), CR отличается от aE множителем $3/5\alpha^*$, который в данной области T^* (от 0,6 до 0,8) составляет $\approx 1,2$. Во-вторых, в соотношении (3) следует использовать величину E вблизи точки плавления [9], отличающуюся от E при 25° до $\approx 10\%$.

* В работе [6] для 37 жидкостей с жесткими (или почти жесткими) молекулами было получено (25°) $(aH_v)_{cp} = (10,1 \pm 0,4)$ кал/г-моль. Если перейти к величине E , можно получить $(aE)_{cp} = (9,2 \pm 0,6)$ кал/г-моль.

Показательно, что для палочковидной молекулы сероуглерода (опыт 16), для которой $C = 5$, $aE = 7,2 \text{ ккал/г-моль}$. Отношение $9,0 : 7,2 = 1,25$ практически совпадает с отношением числа степеней свободы соответствующих молекул $6 : 5 = 1,20$. Удлинение жесткой молекулы за счет алифатической цепочки приводит к возрастанию aE (табл. 1, опыты 4—7). То же обнаруживается при сравнении циклических предельных углеводородов с нормальными (опыты 8—15). Возрастание числа степеней свободы в указанных рядах молекул связано с вкладом в C внутреннего вращения звеньев цепи.

Приведенных примеров достаточно для демонстрации справедливости соотношения (3), устанавливающего прямую пропорциональность между числом степеней свободы молекулы и произведением aE .

Соотношение (3) можно преобразовать к форме

$$(avM) \frac{E}{V} = \frac{5a^*}{3} CR, \quad (3a)$$

где v — удельный, V — мольный объем жидкости, а M — молекулярный вес. Отношение $E / V \equiv \delta$ представляет плотность энергии молекулярной когезии в жидкости, а величина $\delta^{1/2}$ хорошо известна в физической химии как «параметр растворимости» вещества [10, 11]. Произведение avM есть производная мольного объема жидкости по температуре $dV / dT = avM$, поэтому свойство, выражаемое соотношением (3a), можно сформулировать как пропорциональность числа степеней свободы молекулы (связанных с удельным объемом жидкости) произведению плотности энергии когезии на производную dV / dT .

$$CR = \frac{3}{5a^*} \frac{dV}{dT} \delta \quad (4)$$

Поскольку произведение aE для жидкостей с жесткими молекулами ($C = 6$) составляет при 25° вместо 12 лишь 9 ккал/г-моль , множитель $3 / 5a^*$ в соотношении (4) следует увеличить до $4/3$. Поэтому число степеней свободы, приходящееся на молекулу, можно вычислять (при измерениях вблизи комнатной температуры) как

$$C = \frac{4}{3} \frac{(avM)\delta}{R} \quad (5)$$

При измерениях в растворах плотность энергии когезии определяют, как среднее геометрическое из величин для растворителя δ_1 и растворенного вещества δ_2 [10, 11]

$$\delta = (\delta_1 \delta_2)^{1/2} \quad (6)$$

Сопоставление приведенных в табл. 2 величин C с 6,8 для *n*-гексана, 8,1 для *n*- nonана и 10,2 для *n*-тетрадекана, полученных из плотности или

Таблица 2
Мольная энергия когезии E , ее плотность δ_2 , произведение avM и число степеней свободы молекулы C для некоторых *n*-алканов в толуоле ($\delta_1 = 71$) при 70° по данным работы [12]

Вещество	Формула	$E, \text{ ккал/моль}$	$\delta_2, \text{ ккал/см}^3$	$\delta^*, \text{ ккал/см}^3$	$(avM) \cdot 10^3, \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{град}$	C
<i>n</i> -Гексан	C_6H_{14}	6250	43,4	55,5	185,5	6,9
<i>n</i> -Октан	C_8H_{18}	8870	49,0	59,0	211	8,3
<i>n</i> -Декан	$C_{10}H_{22}$	11 000	53,3	61,5	238	9,7
<i>n</i> -Додекан	$C_{12}H_{26}$	13 140	54,0	62,0	248	10,3
<i>n</i> -Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	17 420	55,0	62,5	294	12,2
<i>n</i> -Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	20 630	57,0	63,8	307,5	13,0
<i>n</i> -Дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$	34 540	59,5	65,0	424	18,3

$$* \delta = (\delta_1 \delta_2)^{1/2}.$$

давления паров указанных жидкостей [9], обнаруживает вполне удовлетворительное согласие значений C при измерениях в растворе и в чистой жидкости. Это дает основание применить соотношения (5) и (6) для определения C полимеров в растворе. В последнем случае некоторой трудностью является недостаточная точность, с которой определены значения E для полимеров. Указанную трудность можно обойти, используя в качестве E полимера ту же величину для низкомолекулярной жидкости, молекула которой моделирует мономерное звено полимера. В тех случаях, когда это исключено, для вычисления E можно использовать аддитивность этой величины по отношению к атомным группам, составляющим мономерное звено полимера.

В табл. 3 приведены измеренные парциальные величины $\bar{\alpha}$ и \bar{v} для ряда полимеров в толуоле (25°), а также результаты вычисления для них C (на мономерное звено).

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные данные для определения числа C степеней свободы на мономерное звено некоторых атактических полимеров в толуоле при 25° ($\delta_1 = 79,5$)

Полимер	$M \cdot 10^{-5}$	M_0	\bar{v} см ³ /г	$\bar{\alpha} \cdot 10^{12}$ град ⁻¹	$(\bar{\alpha} \bar{v} M_0) \cdot 10^2$ см ³ /град. моль	E , ккал/ моль	δ_2 , ккал/ см ³	δ , ккал/ см ³	C	
									данный результат	[9, 17]
ПЭ *	0,14	28	1,22	5,2	1,80	2,14	62,8	66,8	0,80	0,88
ПП	0,36	42	1,16	6,0	2,92	3,54	72,8	76,1	1,47	1,15
ПИБ	2,5	56	1,08	4,2	2,54	4,71	78,0	78,9	1,33	1,00
ПС	3,0	104	0,90	5,2	4,90	9,50	101,5	90,0	2,93	2,80
ПМС **	9,0	118	0,89	5,0	5,25	10,2	97,1	82,5	2,90	—
ПВА	2,0	86	0,81	5,8	4,03	7,90	113,5	95,4	2,55	2,46
ПМА	5,0	86	0,80	5,3	3,64	7,66	111,1	94,3	2,27	—
ПМ-1	1,0	100	0,81	4,3	3,48	8,06	99,4	89,0	2,06	1,89
ПМ-4	4,0	142	0,93	5,4	7,13	11,6	88,0	83,6	3,96	—
ПМ-6	2,0	170	0,94	5,8	9,27	14,0	87,4	83,5	5,14	—
ПМ-12	2,0	254	1,01	5,75	14,75	21,0	82,2	81,0	7,95	—
ПМ-16	6,0	310	1,07	5,35	17,75	25,8	77,8	78,7	9,30	—

* Температура — 70° . ** Измерено в декалине ($\delta_1 \approx 70$).

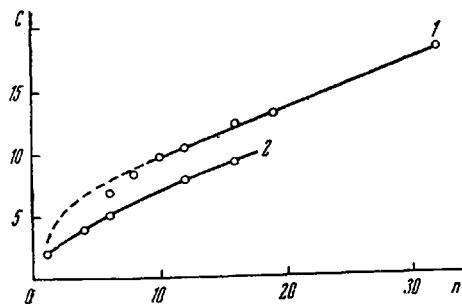
Примечание. Молекулярные веса полимеров ПЭ, ПП, ПИБ, ПВА, ПМА, ПМ-4, ПМ-6, ПМ-12, ПМ-16 получены из значений характеристической вязкости с использованием формул из работ [19–27] соответственно. Молекулярные веса остальных полимеров — методом светорассеяния.

Измерения $\bar{\alpha}$ проводили по методике, описанной в работе [43], плотности (для расчета \bar{v}) определяли обычной пикнометрией. В качестве E для поливинилацетата (ПВА) использовали ту же величину для этилацетата, для полиметилметакрилата (ПМ-1) — метилизобутират, для полистирола (ПС) — этилбензола, для поли- α -метилстирола (ПМС) — изопропилбензола. Значение δ_2 вычисляли как $E / \bar{v} M_0$ (M_0 — молекулярный вес мономерного звена). В качестве E для мономерного звена полиэтилена (ПЭ) брали удвоенный инкремент ΔE в ряду n -алканов (см. табл. 1). Для полипропилена (ПП) и полизобутилена (ПИБ) использовали соответственно $3\Delta E$ и $4\Delta E$. Для $70^\circ E$ n -алканов пересчитывали по соотношению $(E_{70^\circ} / E_{25^\circ}) = (v_{25^\circ} / v_{70^\circ})^{3/2}$, выполняющемуся в этой области температур с хорошим приближением. Для эфиров полиметакриловой кислоты от ПМ-4 до ПМ-16 E получали как сумму E метилизобутират и $(n - 1) \Delta E$, где n — число атомов углерода в алкильной цепочки полиэфира. Число C степеней свободы, приходящихся на мономерное звено полимера, вычисляли затем по соотношениям (5) и (6). Результат такого определения C сопоставлен в табл. 3 с полученными путем изучения C в гомологических рядах соответствующих низкомолекулярных веществ (для последних C найдено по плотности или упругости паров [9, 14]). Согласие двух рядов значений C для полимеров, как правило, вполне удовлетворительное.

Таким образом, измерения парциальных величин $\bar{\alpha}$ и \bar{v} для полимеров в растворе может служить методом определения числа степеней свободы, приходящихся на мономерное звено, т. е. степени внутримолекулярной тепловой подвижности у полимеров. Применение этого метода освобождает от необходимости изучать свойства веществ соответствующих гомологических рядов (в некоторых случаях последнее

вообще невозможно). Важным приложением предлагаемого метода является возможность изучать связь между внутримолекулярной подвижностью C и конформационным состоянием макромолекулы. При этом исключаются некоторые неточности, связанные с используемыми значениями δ и численного множителя в соотношении (5), поскольку измерения проводят в одном и том же растворителе (δ_1), а величина δ_2 весьма мало зависит от конформации цепи [15].

Как явствует из кривой 1 рисунка, более быстрый рост C для низших алканов далее замедляется и после n -декана составляет $\Delta C = 0,39$ на каждую группу CH_2 . Это почти точно совпадает с величиной 0,40 на группу CH_2 цепи для ПЭ (табл. 3). Кривая 2 изображает зависимость C (на мономерное звено) от числа атомов углерода в алкильной цепи боко-



Зависимость числа C степеней свободы на мономерное звено от числа углеродных атомов n в цепи n -алканов (1) и в алкильной цепи боковой группы эфиров полиметакриловой кислоты (2) по измерениям α и $\bar{\alpha}$ в растворах в толуоле. Пунктир — предполагаемое изменение C для низших нормальных алканов

вой группы эфиров полиметакриловой кислоты*. И в этом случае более быстрый рост C для коротких боковых групп затем замедляется и приближается к ΔC для длинноцепенных алканов (равенство наклонов).

Получение числа степеней свободы, отличного от целого, свидетельствует о взаимной согласованности («подстраивании») движений отдельных атомных групп в сложных молекулах. В частности, величина 0,40 на одну группу CH_2 цепи полиэтилена указывает, что корреляция вращательных колебаний распространяется на несколько соседних звеньев макромолекулы. В применении к сложным молекулам жидкостей принято считать, что величина C связана с высотой потенциальных барьеров, ограничивающих вращение вокруг соответствующих связей цепи [9]. В принципе, подобная зависимость должна иметь место и для полимеров. Тем не менее вопрос о том, насколько степень корреляции флюктуационной подвижности звеньев полимера связана с равновесной гибкостью его цепи, требует еще специального исследования.

Обращает на себя внимание большая величина C в ПП сравнительно с ПЭ. Она свидетельствует о флюктуационной подвижности его группы CH_3 , выраженной в низкомолекулярных веществах лишь в очень слабой степени [9]. Причины такого различия еще подлежат выяснению. Следует отметить, что присоединение к тому же скелетному атому углерода второй метильной группы (ПИБ, ср. также ПМА и ПМ-1) резко снижает вклад группы CH_3 в тепловую подвижность мономерного звена цепи C . Интересно также различие величин C для ПВА сравнительно с полиметилакрилатом (ПМА). Это различие отражает ограничение тепловой подвижности бокового привеска цепи полимера в том случае, когда карбонильная группа присоединена непосредственно к углеродному атому скелета макромолекулы.

Сравнение значений C для ПЭ и ПС показывает, что фенильный цикл последнего вносит в C величину не менее 2. Отсюда следует, что наряду с вращательной подвижностью фенильный цикл ПС обладает еще одной степенью свободы. Таковой, по-видимому, могут являться колебания цик-

* Авторы благодарят Н. А. Платэ и В. П. Шибаева за предоставление образцов ПМ-12 и ПМ-16.

ла с деформацией валентного угла его связи со скелетным атомом углерода.

Для ПМС величина C получена по измерениям в декалине*. Увеличение C для ПМС сравнительно с ПП меньше, чем для ПС сравнительно с ПЭ. Это, в принципе, свидетельствует об уменьшении степени подвижности метильной группы и фенильного цикла в ПМС. Различие в растворителе (декалин вместо толуола) делает, однако, такой вывод предварительным.

Измерение $\bar{\alpha}$ для данного полимера в различных растворителях приводит к несколько отличающимся значениям C . Примером могут служить измерения в растворах в пяти растворителях для атактического полистирола с $M_w = 3 \cdot 10^5$.

$\cdot 10^5$, представленные в табл. 4 [4]. В первых четырех растворителях получена (в пределах погрешности измерения $\bar{\alpha} \approx 5\%$) одинаковая величина C . Отличие значения C , полученного в толуоле, лежит уже за пределами погрешности измерений и, по-видимому, реально. Из работ Ланге [17] известно, что в таких растворителях, как толуол

или бензол, макромолекула ПС сорбирует (при 25°) ≈ 3 молекулы растворителя на каждую мономерную единицу цепи. Такое сорбирование, вероятно, может явиться причиной некоторого ограничения флюктуационной подвижности фенильных циклов в боковых группах ПС (уменьшение C). Этот интересный вопрос требует дальнейшего изучения.

Для изотактического ПС в хлороформе $\bar{\alpha} = 4,2 \cdot 10^{-4}$ [4], что дает существенно меньшую величину $C = 2,4$. Таким образом, различие локальной конформации цепи изотактического и атактического ПС приводит к заметному уменьшению внутримолекулярной тепловой подвижности для первого. Поскольку равновесная гибкость цепи стереоизомеров данного полимера либо одинакова, либо отличается незначительно [18], столь заметное отличие C для изотактического ПС следует приписать большему ограничению подвижности его боковой группы.

Мы видим, что представленные здесь феноменологические соображения о связи температурного коэффициента парциального удельного объема полимеров в растворе с их тепловой подвижностью (выраженной числом степеней свободы C) позволяют изучать целый комплекс внутримолекулярных движений. Можно надеяться, что дальнейшее изучение даст материал для более однозначной интерпретации получаемых величин C .

Измерения температурного коэффициента парциального удельного объема полимеров в растворе позволяют сравнительно простыми экспериментальными средствами (дилатометрия) изучать зависимость внутримолекулярной тепловой подвижности от структуры мономерного звена полимера, конформации цепи (стереорегулярности) и характера взаимодействия полимера с растворителем. Полная реализация этих возможностей еще предстоит. Данную работу следует рассматривать как первый шаг в указанном направлении.

* По данным работы [16], коэффициент $\bar{\alpha}$ у ПМС зависит от доли регулярных последовательностей в цепи. Величина $\bar{\alpha} = 5 \cdot 10^{-4}$ получена экстраполяцией α к содержанию $1/3$ триад звеньев с одинаковой стереоизомерией в макромолекуле.

Таблица 4

Температурный коэффициент парциального удельного объема $\bar{\alpha}$ и число степеней свободы на мономерное звено C для атактического полистирола ($M_w = 3 \cdot 10^5$) в растворителях с различной плотностью энергии молекулярной когезии δ_1 при 25°

Растворитель	$\bar{\alpha} \cdot 10^4$, град $^{-1}$	δ_1 , кал/см 3	C
Хлороформ	5,8	84,6	3,3
Бромоформ	6,0	≈ 85	3,5
Метиленхлорид	5,2	96	3,2
Диоксан	5,4	100	3,4
Толуол	5,2	79,5	2,9

Выводы

1. Уточнен характер связи между температурным коэффициентом парциального удельного объема растворенного вещества (полимера) и тепловой подвижностью (числом степеней свободы) его молекул.

2. Показано, что определение числа степеней свободы молекулы *n*-алканов по величине температурного коэффициента их парциального удельного объема в растворе приводит к результатам, согласующимся с измерениями в чистых жидкостях.

3. Тем же методом определено число степеней свободы *C* на мономерное звено ряда атактических полимеров. Показано, что характеризуемая величиной *C* внутримолекулярная тепловая подвижность полимеров зависит от структуры мономерного звена, конформации цепи (стереорегулярности) полимера и характера его взаимодействия с растворителем.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., 8, 1316, 1966.
2. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., А9, 2431, 1967.
3. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, J. Polymer Sci., C23, 309, 1968.
4. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Докл. АН СССР, 179, 1396, 1968.
5. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Высокомолек. соед., А11, 372, 1969.
6. F. T. Wall, W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 17, 1274, 1949.
7. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 194.
8. W. Ludwig, J. Phys. Chem. Solids, 4, 283, 1958.
9. A. Bondi, Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses, J. Wiley, N. Y., 1968.
10. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Наука», 1969.
11. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, Изд-во «Мир», 1967.
12. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., Б11, 645, 1969.
13. И. Н. Сердюк, В. Е. Эскин, Вестник ЛГУ, 1970, № 10, 57.
14. A. Bondi, J. Polymer Sci., A2, 3159, 1964.
15. I. M. G. Cowie, Polymer, 10, 708, 1969.
16. И. Н. Сердюк, Диссертация, 1968.
17. H. Lange, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 199, 128, 1964; 209, 26, 1965.
18. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
19. K. Ueberreiter, H. I. Orthmann, G. Sorgé, Makromolek. Chem., 8, 21, 1952.
20. F. Danusso, G. Moraglio, Rend. Accad. Naz. Lincei, 25, 509, 1958.
21. T. G. Fox, P. I. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197, 1949.
22. W. R. Moore, M. Migray, J. Polymer Sci., 56, 519, 1962.
23. G. M. Guzman, Anales Real. Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), 52B, 377, 1956.
24. S. N. Chinai, R. A. Guzzi, J. Polymer Sci., 21, 417, 1956.
25. S. N. Chinai, J. Polymer Sci., 25, 413, 1957.
26. S. N. Chinai, R. A. Guzzi, J. Polymer Sci., 41, 475, 1959.
27. I. Y. Chieng, M. H. Shih, Z. phys. Chem., 207, 60, 1957.
28. A. Вайсбергер, Э. Прокшайэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

TEMPERATURE COEFFICIENT OF THE PARTIAL SPECIFIC VOLUME AND THE INTRAMOLECULAR THERMAL MOBILITY OF POLYMERS

V. E. Eskin, O. Z. Korotkina

Summary

The dependence of the temperature coefficient of the partial specific volume $\bar{\alpha}$ of the solute (polymer) on the thermal mobility (the number of degrees of freedom per monomer unit *C*) of its molecules has been determined. The determination of *C* for molecules of *n*-alkanes from the value of their $\bar{\alpha}$ in toluene solutions (dilatometric method) leads to the same results as the determination of *C* in pure liquids from density or vapor pressure. The parameter *C* has been determined experimentally for a number of polymers from measurements of $\bar{\alpha}$ in solutions. The intramolecular thermal mobility of polymers has proved to depend on the monomer unit structure, the chain conformation and the nature of interaction with solvent.