

УДК 541.64 : 539.2

**О СВЯЗИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ
ПАРАМЕТРАМИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Ю. С. Липатов, В. Н. Привалко

Понятие свободного объема явилось чрезвычайно плодотворным в развитии теории жидкого состояния [1–3]. По определению доля свободного объема f_t при некоторой температуре T выражается уравнением

$$f_t = (V_t - V_t') / V_t = 1 - V_t' / V_t, \quad (1)$$

где V_t — реальный объем жидкости и V_t' — так называемый «занимаемый» объем, соответствующий максимальной плотности упаковки молекул жидкости при данной температуре T . В работе [4] была высказана гипотеза о том, что доля свободного объема в стеклообразном состоянии f_c является постоянной величиной для полимеров независимо от их химического строения. В последующие годы эта идея получила широкое распространение и была положена в основу ряда теорий стеклования [5–7]. В то же время по мере накопления экспериментальных данных стало очевидным, что предположение об инвариантности величины f_c по отношению к полимерам различной химической природы является весьма приближенным [8–10]. Повышение точности экстраполяции кривых удельного объема полимера в жидком и стеклообразном состояниях в область низких температур путем учета температурной зависимости соответствующих коэффициентов термического расширения несколько уменьшает расхождение между «универсальными» и опытными значениями свободного объема [11], однако не устраивает его полностью. Исходя из качественных соображений, несколько лет назад нами было высказано предположение о том, что различия в значениях f_c для разных полимеров могут быть связаны с различием гибкости их цепей [12, 13]. В данной работе это предположение рассмотрено более детально.

По аналогии с [1], f_c при температуре стеклования T_c определяется, как

$$f_c = (V_c - V_c') / V_c = 1 - V_c' / V_c, \quad (2)$$

где значения реального V_c и «занимаемого» V_c' объемов взяты при T_c . Величина V_c' в различных теориях определяется по-разному (рис. 1), Линия АБВ представляет собой кривую реального изменения объема аморфного образца полимера при переходе через T_c , где отрезок АБ соответствует стеклообразному, а БВ — жидкому (высокозластическому) состоянию. Прямая ГД, параллельная АБ, соответствует изменению образца в кристаллическом состоянии*. Точка V_0 , характеризующая состояние плотнейшей упаковки молекул гипотетического аморфного полимера при абсолютном нуле, получена путем линейной экстраполяции прямой БВ до $T = 0$ °К. В теории Симхи и Бойера (СБ) [7] значение занимаемого объема V_0' определяется экстраполяцией из точки V_0 параллельно прямой

* Предполагается, что коэффициенты термического расширения полимера в стеклообразном и кристаллическом состояниях одинаковы.

БВ до T_c . По определению Тобольского [14], занимаемый объем V_3' соответствует объему образца в кристаллическом состоянии при T_c . Наконец, величина V_2' представляет собой занимаемый объем в теории Вильямса—Лендела—Ферри (ВЛФ) [5], который получается экстраполяцией объема жидкости от температуры T_2 , получаемой из вискозиметрических данных [15], параллельно БВ до T_c . Таким образом, как видно из рис. 1, независимо от принятого в различных теориях метода определения V_c' численное значение f_c будет зависеть от величины отношения V_c'/V_c в уравнении (2). Следовательно, проверка условия $f_c = \text{const}$ сводится к определению характера зависимости V_c'/V_c от молекулярных параметров полимера.

Для сравнения с экспериментальными данными удобно воспользоваться определением занимаемого объема по [14], т. е. $V_c' = V_3'$. Как было показано в работе [16], отношение объемов полимера в кристаллическом и

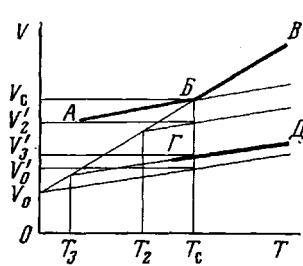


Рис. 1

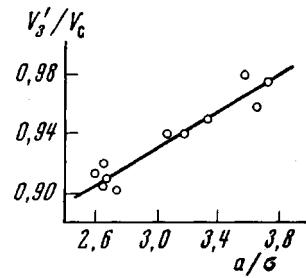


Рис. 2

Рис. 1. Схематическое изображение зависимости удельного объема полимера от температуры и определение V_0' , V_3' , V_2' и V_c . Обозначения см. текст

Рис. 2. Зависимость V_3'/V_c от a/σ

аморфном состоянии можно количественно связать с величиной характеристического параметра цепи a/σ , где a — «толщина» цепи, σ — стерический фактор, характеризующий собой заторможенность внутреннего вращения в цепи (коэффициент жесткости). Значения V_3' , V_c , a и σ для ряда полимеров, заимствованные из литературы, приведены в таблице*. Зависимость V_3'/V_c от параметра a/σ показана на рис. 2. Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо описываются линейным уравнением

$$1 - f_c = V_3'/V_c = 0,755 + 5,85 \cdot 10^{-2} a/\sigma \quad (3)$$

Как следует из уравнения (3), величина отношения V_3'/V_c для разных полимеров не является постоянной, а закономерно возрастает (т. е. f_c уменьшается) с увеличением характеристического параметра цепи a/σ . Можно показать, что отношение V_3'/V_c в уравнении (3) представляет собой отношение коэффициентов упаковки полимера в аморфном и кристаллическом состояниях при T_c , т. е. $V_3'/V_c = K_a/K_k$, поскольку, по определению [17], $K_a = N_A V_i / V_a$ и $K_k = N_A V_i / V_k$ (здесь V_i — собственный, или ван-дер-ваальсов, объем повторяющегося звена полимера, N_A — число Авогадро). Оценка значений K_a и K_k для приведенных в таблице полимеров, проведенная согласно [17], показала, что значения K_a изменяются в диапазоне 0,66–0,70, т. е. вблизи «универсального» значения 0,68 [17], в то время как значения K_k обнаруживают закономерное возрастание от 0,70 до 0,78 при изменении характеристического параметра a/σ от 3,7 до 2,5. Иначе говоря, величина свободного объема полимера при температуре стеклования, определяемая соотношениями (2) и (3), должна закономерно уменьшаться с возрастанием рыхлости молекулярной упаковки полимера. Этот результат является количественным подтверждением предполо-

* Температурная зависимость a и σ не учитывалась.

жения о зависимости f_c от плотности упаковки полимера, впервые сформулированного в работе [18].

Соотношение (3), строго говоря, неприменимо к некристаллизующимся полимерам, поскольку в этом случае значения V_3' или a неизвестны. Для таких полимеров можно воспользоваться альтернативным определением f_c по формуле [7]

$$f_c = (\alpha_{\infty} - \alpha_c)(T_c - T''), \quad (4)$$

в котором α_{∞} и α_c — значения коэффициентов объемного термического расширения полимера в жидком и стеклообразном состоянии, T'' — температура отсчета, значения которой находятся в зависимости от величин V_0 , V_3' и V_2' , как это показано на рис. 1. Например, $T'' = 0$ соответствует теории СБ, $T'' = T_3$ соответствует определению Тобольского, и $T'' = T_2$ совпадает с определением ВЛФ. Предположение $f_c = \text{const}$ [4–7] однозначно связывает величину $\Delta\alpha = \alpha_{\infty} - \alpha_c$ в уравнении (4), которой придается смысл коэффициента термического расширения доли свободного объема [7], с T_c . Однако, поскольку f_c , в соответствии с проведенным выше анализом, не является постоянной, можно ожидать также существования связи между $\Delta\alpha$ и молекулярными параметрами полимера.

В работе [19] была получена эмпирическая формула, связывающая T_c полимеров с коэффициентом жесткости σ

$$T_c = A(\sigma - a), \quad (5)$$

где A и a — константы, численные значения которых различны для разных классов (карбоцепные или гетероцепные) полимеров. Формула (5) согласуется с соотношением СБ

$$f_c = \Delta\alpha T_c = K_1; K_1 = \text{const}, \quad (6)$$

если предположить пропорциональность между A и K_1 , а также $\Delta\alpha$ и $(\sigma - a)^{-1}$ [19]. Исключая T_c из выражений (5) и (6) и подставляя численные значения входящих в них параметров ($K_1 = 0,113$ [7], $A = 270^\circ\text{K}$ и $a = 1,0$ для карбоцепных полимеров [19]), получаем следующие соотношения:

$$\Delta\alpha = 4,2 \cdot 10^{-4} (\sigma - 1,0)^{-1} \quad (7a)$$

или

$$\Delta\alpha\sigma - \Delta\alpha = 4,2 \cdot 10^{-4} \quad (7b)$$

Интересно отметить, что численное значение коэффициента $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ в правой части уравнений (7a) и (7b), полученное с использованием «универсальной» константы СБ $K_1 = 0,113$, весьма близко к величине универсального значения коэффициента термического расширения доли свободного объема в формуле ВЛФ [5]. Однако, как видно из указанных соотношений, величина $\Delta\alpha$ не является постоянной, а закономерно возрастает с повышением гибкости цепи (т. е. с уменьшением σ). Таким образом, если формула (6) справедлива, то график зависимости $\Delta\alpha$ от $\Delta\alpha\sigma$ должен представлять собой прямую с угловым коэффициентом 1,0, отсекающую на оси $\Delta\alpha\sigma$ отрезок $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$.

Значения $\Delta\alpha$ для некоторых винильных полимеров также приведены в таблице. Из рис. 3 видно, что тенденция к возрастанию $\Delta\alpha$ с понижением σ действительно наблюдается, однако она количественно не согласуется с уравнениями (7a) и (7b) (рис. 3, прямая 1), причем отклонение

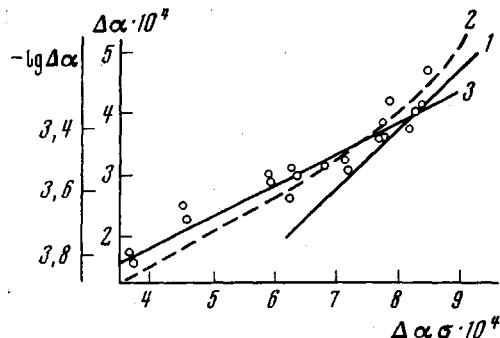


Рис. 3. Зависимость $\Delta\alpha$ (1, 2) и $\lg \Delta\alpha$ (3) от $\Delta\alpha\sigma$. Прямая 1 рассчитана по уравнению (7), кривая 2 — по уравнению (8)

Значения T_c , V_3' , V_c , a , σ и $\Delta\alpha$ для некоторых полимеров

Полимер	V_3' , см 3 /с	V_c , см 3 /с	T_c , °К	a , Å	σ	$\Delta\alpha$, град $^{-1}$	Литература
Полиэтилен	0,967	1,055	160	4,25	1,63	—	[16, 19, 22]
Полипропилен	1,050	1,120	238	6,0	1,87	4,2	[16, 22, 23]
Полихлортифтотилен	0,460	0,525	318	5,6	2,03	—	[16, 22]
Полистирол	0,920	0,985	360	8,4	2,3	3,0	[16, 22, 23]
Полиметилметакрилат изотактический	0,830	0,870	318	7,95	2,14	3,64	[16, 22, 24]
синдиотактический	—	—	378	7,95	2,4	2,6	
Полизопрен- <i>cis</i> -1,4	0,975	1,03	201	5,3	1,67	—	[16, 22]
Полизобутилен	1,02	1,04	203	6,45	1,8	4,7	[16, 22, 23]
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	—	—	295	—	1,98	2,3	[16, 23]
Полиметакрилат	—	—	282	—	2,05	2,9	[16, 23]
Поливинилацетат	—	—	302	—	2,12	4,0	[16, 23]
Поливинилхлорид	—	—	355	—	2,32	3,1	[16, 23]
Полиакрилонитрил	—	—	369	—	2,37	1,6	[16, 23]
Полиоксиэтилен	0,735	0,815	206	4,35	1,63	—	[16, 22]
Полиоксипропилен	0,885	0,945	198	4,95	1,62	—	[16, 22]
Полиокситетраметилен	0,865	0,960	187	4,45	1,68	—	[16, 22]
Полиэтиленгликольадипи- нат	0,725	0,780	216	4,45	1,68	—	[16, 22]

экспериментальных точек от теоретической прямой 1 заметно возрастает при уменьшении $\Delta\alpha$. Характерно, что наилучшее совпадение экспериментальных значений $\Delta\alpha$ с теоретической прямой 1 наблюдается для полимеров, которые подчиняются правилу СБ (поливинилхлорид, поливинилацетат и др.), что является косвенным указанием на вероятность существования связи между уравнениями (5) и (6), однако эта связь, очевидно, должна отличаться от предсказываемой формулой (7).

Как видно из рис. 3, б, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, которая описывается уравнением

$$\Delta\alpha \cdot 10^3 - \lg \Delta\alpha = 4,2 \quad (8)$$

Заслуживает внимания то обстоятельство, что зависимость (8) хорошо описывает экспериментальные значения $\Delta\alpha$ для полимеров, которые не подчиняются правилу СБ. В качестве примера можно привести полиметилметакрилат и полиакрилонитрил, для которых значения K_1 , рассчитанные по формуле (6), составляют соответственно 0,082 и 0,059. Отметим также, что подстановка в уравнение (8) значения $\sigma = 1,63$ для полиэтилена дает $\Delta\alpha = 6,1 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, что приближается к величине $\Delta\alpha = 6,3 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, рассчитанной Миллером [20]. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что соотношение (8) является достаточно корректным применительно к винильным карбоценным полимерам. В то же время оно может оказаться неприменимым к гетероценным полимерам (полиэфиры, полиамиды и т. п.), поскольку для таких полимеров численное значение констант A и a в уравнении (5) не совпадает с таковыми для карбоценных полимеров [19].

Представляется возможным дать качественное объяснение обнаруженному нами соотношению между величиной $\Delta\alpha$ и параметром жесткости σ . По определению, значение α_c определяется амплитудой колебаний отдельных молекул или входящих в их состав групп, и, таким образом, физическая природа α_c примерно одинакова для полимеров и низкомолекулярных веществ. С другой стороны, природа α_{jk} для полимерных и мономерных жидкостей неодинакова. Как известно, величина α_{jk} для последних уменьшается при увеличении сил межмолекулярного взаимодействия, в то время как T_c при этом возрастает [6], и поэтому естественно ожидать в этом случае примерного постоянства произведения $\alpha_{jk} \cdot T_c$ (а также $\Delta\alpha \cdot T_c$), т. е. выполнения правила СБ. В случае же полимеров величина α_{jk} зави-

сит не только от межмолекулярного взаимодействия, влияющего на величину среднего расстояния между центрами тяжести молекулярных групп цепи, но также и от способности макромолекулы к конформационным превращениям, которая связана с гибкостью цепи. Тогда для полимеров можно приближенно записать

$$\Delta\alpha = (\alpha_{\text{ж}})_n - \alpha_c = (\alpha_{\text{ж}} - \alpha_c)_m + \Delta\alpha_{\text{конф}}, \quad (9)$$

где индексы «*n*» и «*m*» обозначают полимер и мономер, $\Delta\alpha_{\text{конф}}$ — дополнительный вклад в $(\alpha_{\text{ж}})_n$, обусловленный изменением числа конформаций цепи в расплаве. Отсюда видно, что численное значение коэффициента $\Delta\alpha$ в уравнении (6) для полимеров будет существенно зависеть от величины «полимерного» компонента $\Delta\alpha_{\text{конф}}$ в формуле (9), который, очевидно, будет отличаться для полимеров с различной гибкостью.

В заключение отметим, что полученные результаты позволяют связать параметр T'' из уравнения (4) с молекулярными параметрами полимера, в случае, когда $T'' = T_3$. Температура T_3 , соответствующая, как это видно из рис. 1, точке пересечения экстраполированных прямых удельного объема полимера в аморфном и кристаллическом состоянии, имеет термодинамический смысл. Как показал Миллер [21], при T_3 избыточная (конформационная) энталпия полимера становится равной нулю. Из уравнения (4)

$$T_3 = T_c - f_c / \Delta\alpha \quad (10)$$

Численное значение T_3 можно определить по уравнению (10), подставляя в него значения T_c , f_c и $\Delta\alpha$, рассчитанные по уравнениям (5), (3) и (8) соответственно.

Таким образом, в результате анализа величины доли свободного объема при стекловании для полимеров, определенной двумя различными методами (см. уравнения (1) и (4)), установлена зависимость f_c от молекулярных параметров полимера.

Выводы

1. Двумя различными методами показано, что величина доли свободного объема при температуре стеклования f_c для полимеров не является постоянной, а закономерно понижается с возрастанием рыхлости молекулярной упаковки полимера.

2. Получены эмпирические уравнения, связывающие величину f_c , а также $\Delta\alpha$ (разность коэффициентов объемного термического расширения полимера в жидком и стеклообразном состояниях), с молекулярными характеристиками полимера.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Batschinski, Z. phys. Chem., **84**, 643, 1913.
2. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys., **22**, 1031, 1471, 1951.
3. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1954.
4. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., **21**, 581, 1950.
5. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3701, 1955.
6. D. Turnbull, M. H. Cohen, J. Chem. Phys., **34**, 120, 1961.
7. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., **37**, 1003, 1962.
8. R. F. Boyer, Rubber Chem. Technol., **36**, 1303, 1963.
9. S. Krause, J. J. Gormley, N. Roman, J. A. Shetter, W. N. Watanabe, J. Polymer Sci., **A3**, 3573, 1965.
10. R. B. Beevers, J. Polymer Sci., **A2**, 5257, 1964.
11. R. Simha, C. E. Weil, J. Macromol. Sci., **B4**, 215, 1970.
12. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B10**, 527, 1968.

13. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Докл. АН УССР, 1969, серия Б, № 3, 255.
14. M. H. Litt, A. V. Tobolsky, J. Macromolec. Sci., B1, 433, 1967.
15. A. A. Miller, J. Polymer Sci., A2, 1095, 1964.
16. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B15, 381, 1973.
17. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
18. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
19. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A13, 2733, 1971.
20. A. A. Miller, J. Chem. Phys., 49, 1393, 1968.
21. A. A. Miller, Macromolecules, 3, 674, 1970.
22. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B12, 102, 1970.
23. A. Eisenberg, S. Saito, J. Chem. Phys., 45, 1673, 1966.
24. F. E. Karasz, W. J. MacKnight, Macromolecules, 1, 537, 1968.