

УДК 541.64:539.107

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

B. E. Эскин, O. Z. Короткина

Для 18 полимеров определено число степеней свободы C тепловой подвижности (на одно мономерное звено) на основе измерений температурного коэффициента α , парциального удельного объема \bar{v} в толуоле. Показано, что величина C/M_0 (M_0 — молекулярный вес мономерного звена) — «удельная тепловая подвижность» полимера, убывает с уменьшением равновесной гибкости цепи. Для большинства исследованных полимеров между температурой стекловидования T_c и α выполняется соотношение $\alpha T_c = 0,46$, что позволяет прогнозировать T_c полимеров по измерениям α в растворе.

В работе [1] показано, что измерения температурного коэффициента $\alpha = 1/\bar{v} \cdot d\bar{v}/dT$ парциального удельного объема \bar{v} полимеров в растворе можно использовать для определения эффективного числа C «внешних» степеней свободы внутримолекулярного теплового движения, приходящихся на одно мономерное звено цепи*. Величину C в растворе при $\approx 25^\circ$ вычисляют по соотношению

$$C = \frac{4}{3} (\bar{v} M_0) (\delta_1 \delta_2)^{1/2} / R, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, M_0 — молекулярный вес мономерного звена, δ_1 и δ_2 — плотности энергии молекулярной когезии (взаимодействия) растворителя и полимера.

Соотношение (1) вытекает из более общего соотношения для чистой жидкости [1]

$$C = A \frac{\alpha E}{R}, \quad (2)$$

получаемого в рамках принципа соответственных состояний [2—5]. Здесь E — энергия молекулярной когезии в 1 моле жидкости, α — коэффициент ее объемного расширения, A — численный множитель порядка единицы.

Заметим, что формулу, аналогичную (2), можно получить, исходя из уравнения состояния жидкости Флори [6, 7]

$$p^* v^* / T^* = v^{*1/3} (v^{*1/3} - 1)^{-1} - (v^* T^*)^{-1}, \quad (3)$$

в котором p^* , v^* и T^* — приведенные давление, объем и температура соответственно. Из уравнения (3) вытекает

$$C = (4v^{*-1/3} - 3) \alpha E / R \quad (4)$$

Величина $(4v^{*-1/3} - 3)$ составляет при 25° от $\approx 0,65$ для низкомолекулярных жидкостей до $\approx 0,75$ для полимеров. Таким образом, множитель

* К подвижности, связанный с «внешними» степенями свободы, относят обычно поступательные и вращательные колебания молекул жидкости; включающие внутреннее вращение в молекулах цепного строения.

при $\alpha E/R$ в выражениях (2) и (4) отличается в $\approx 1,7-2$ раза и, поскольку $v^* = f(T)$, он несколько зависит от температуры. В работе [1] мы использовали для вычисления C соотношение (2) с $A=4/3$, так как этот коэффициент обеспечивает величину $C=6$ для низкомолекулярных жидкостей с жесткими молекулами [5].

Таблица 1

Данные по внутримолекулярному движению и температурам стеклования полимеров

Образец, №	Полимер	M_0	\bar{v} , $\text{см}^3/\text{г}$	$\bar{\alpha} \cdot 10^4$, град^{-1}	C	$C/M_0 \cdot 10^2$	T_c , $^\circ\text{К}$	$\bar{\alpha} T_c$
1	Полиэтилен (ПЭ)	28	1,22	5,2	0,80	2,85	148	0,072
2	Полипропилен (ПП)	42	1,16	6,0	1,47	3,50	253	0,152
3	Полиизобутилен (ПИБ)	56	1,08	4,2	1,33	2,37	200	0,084
4	Поливинилакрилат (ПВА)	86	0,81	5,8	2,55	2,97	301	0,175
5	Полиметилакрилат (ПА-1)	86	0,80	5,3	2,27	2,64	279	0,148
6	Полидецилакрилат (ПА-10)	212	1,05	6,3	7,90	3,72	~ 230	0,145
7	Полиметилметакрилат (ПМ-1)	100	0,81	4,3	2,06	2,06	378	0,163
8	Полибутилметакрилат (ПМ-4)	142	0,93	5,4	3,96	2,79	293	0,158
9	Полигексилметакрилат (ПМ-6)	170	0,94	5,8	5,14	3,02	268	0,156
10	Полидодецилметакрилат (ПМ-12)	254	1,01	5,8	7,95	3,12	208	0,121
11	Полигексадецилметакрилат (ПМ-16)	310	1,07	5,4	9,30	3,00	288	0,156
12	Поливинилцилогексан (ПВЦГ)	110	1,00	5,1	3,05	2,77	363	0,185
13	Полистирол (ПС)	104	0,90	5,2	2,93	2,81	373	0,194
14	Поли- α -метилстирол (П- α -МС)	118	0,89	3,9	2,30	1,95	465	0,181
15	Поливинилнафталин (ПВН)	154	0,86	3,2	2,50	1,62	435	0,139
16	Полиаценафтилен (ПАН)	153	0,77	2,7	2,00	1,31	~ 537	0,145
17	Полифенилметилсиликсан (ПФМС)	136	0,86	5,7	$\sim 3,70$	2,72	187	0,107
18	Циклониненный фенилсиликсан (ЦЛФС)	258	0,70	4,7	$\sim 5,20$	2,01	--	--

В табл. 1 приведены данные измерений \bar{v} и $\bar{\alpha}$ для 18 полимеров, преимущественно винильного ряда, в толуоле при 25° . Плотность растворов для определения \bar{v} измеряли обычной пикнометрией, $\bar{\alpha}$ — по методике, описанной в [8]. Величину E вычисляли по теплотам испарения низкомолекулярных аналогов мономерного звена полимера [1], а в отдельных случаях, используя принцип аддитивности, по таблицам работы [5]. Значения C , вычисленные по соотношению (1), приведены в табл. 1.

Величины C для полимеров, вычисленные по значениям $\bar{\alpha}$ в толуоле, хорошо согласуются с полученными в расплавах [4, 10] или экстраполяцией $M \rightarrow \infty$ измерений для гомологических рядов низкомолекулярных аналогов полимера [1, 5].

Значение C варьирует в довольно широких пределах (от 0,8 для ПЭ до 9,3 для ПМ-16), что в значительной степени связано со структурой боковых групп цепи. Особенно четко последнее обстоятельство прослеживается на примере полиалкилметакрилатов и полиалкилакрилатов, где C возрастает при удлинении боковой группы за счет вклада последней в суммарную тепловую подвижность мономерного звена.

Для суждения о том, в какой мере получаемые значения C можно рассматривать, как молекулярные характеристики полимеров, следует привлечь независимые данные, относящиеся к тем или иным свойствам, связанным с числом степеней свободы. Таким свойством является, например, теплоемкость. Исходя из общих соображений, можно ожидать, что та часть теплоемкости при постоянном объеме (C_v), которая связана с «внешними» степенями свободы (т. е. за вычетом части C_s , определяемой межатомными колебаниями), должна быть пропорциональна C . Проверка это-

то обстоятельства затруднена не только малым числом определений C_v для полимеров, но и приближенностью расчетов величины C_i , составляющей, как правило, значительную долю полной теплоемкости [5]. Несколько больше данных имеется по величинам теплоемкости полимеров при постоянном давлении C_p , причем отношение $C_p/C_v \approx 1,15$ практически не зависит от структуры полимера [5]. В табл. 2 представлены значения C_v , C_p и C для

Таблица 2
Данные по теплоемкости для ряда полимеров

Полимер	$T = 470^\circ\text{K}$		$T \approx T_c^*$	
	C_v	C_v/C	C_p	C_p/C
кал/град·моль				
ПП	25,2 [5]	16,8	—	—
ПИБ	—	—	21,3 [11]	16,0
ПВА	—	—	39,4 [12]	15,5
ПА-1	—	—	40,3 [13]	17,5
ПС	47,0 [5]	16,2	46,0 [13]	15,9

* T выше T_c на $\sim 5^\circ$.

ряда полимеров и отношения C_v/C и C_p/C . Последние имеют для всех сопоставляемых полимеров близкую величину $\approx (16-17)$ кал/град·моль. Такой результат является неожиданным, так как трудно допустить, что величина C_i тоже пропорциональна C . Для уяснения смысла полученной связи между теплоемкостью полимеров и числом «внешних» степеней свободы мономерного звена цепи требуется, прежде всего, значительно расширить число пар сравниваемых значений C и C_v (или C_p). Тем не менее, факт пропорциональности теплоемкости пяти полимеров числу степеней свободы весьма примечателен; он показывает, что величина C проявляется не только в тепловом расширении полимеров ($\alpha, \bar{\alpha}$), но и в процессе поглощения тепла (C_v, C_p).

Другим важным свойством полимеров, связанным с их тепловым движением, является стеклование. Известно, что ряд теорий стеклования аморфных полимеров основывается на положении, согласно которому все полимеры стеклются при одинаковой доле свободного объема [14-17]. Одним из математических выражений указанного положения является соотношение

$$\alpha T_c = \text{const} \quad (5)$$

Для полимеров в расплаве среднее значение произведения αT_c равно 0,164 [16, 17]. Для того чтобы выяснить, в какой мере величина $\bar{\alpha}$, измеренная в толуоле, коррелирует с T_c (табл. 1), мы исследовали зависимость T_c от $\bar{\alpha}$ для изученных полимеров (рис. 1). Видно, что большинство точек группируется вблизи кривой, отвечающей соотношению

$$\bar{\alpha} T_c = 0,161, \quad (5a)$$

где 0,161 — средняя величина произведения $\bar{\alpha} T_c$ для всех полимеров за исключением ПЭ, ПИБ и ПФМС. Однако измерения α в расплатах также приводят к малой величине произведения αT_c для полимеров с симметричными боковыми группами или с атомами кислорода в основной цепи (полизэфиры, полисилоксаны) сравнительно со средним значением 0,164 [16, 17].

Видно, что измерение $\bar{\alpha}$ в растворе весьма мало меняет среднее значение произведения αT_c . Указанное обстоятельство обусловлено незначительным изменением α при переходе полимера из расплава в раствор. По

данным [16], отношение $\alpha/\bar{\alpha}$ равно 1,03; 1,05; 1,11 и 1,06 для ПВА, ПА-1; ПМ-1 и ПС соответственно.

Сопоставление соотношений (5) и (2) показывает, что условие стеклования полимеров можно записать в виде

$$\frac{E}{CRT_c} = \text{const} \quad (6)$$

Если считать, что величина C является для полимеров реальной характеристикой теплового движения мономерной единицы цепи, эквивалентность соотношений (6) и (5) допускает иной подход к явлению стеклования полимеров. Соотношение (6) может служить основанием для точки зрения, согласно которой все полимеры стеклются, когда отношение энергии межмолекулярного взаимодействия (когезии E) к энергии теплового движения CRT достигает одной и той же (в среднем) величины $E/CRT_c \approx 4,5$ *.

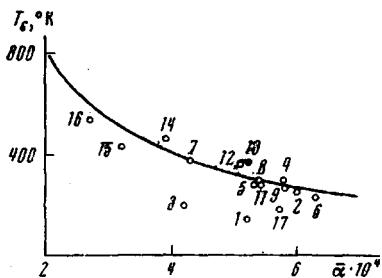


Рис. 1

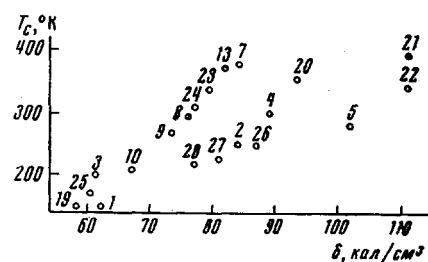


Рис. 2

Рис. 1. Соотношение между T_c и $\bar{\alpha}$ в толуоле. Здесь и на рис. 2, 3 цифры 1—13 у точек — номера полимеров в табл. 1

Рис. 2. Соотношение между T_c и δ полимеров по данным [9]: 19 — полидиметилсиликсан, 20 — ПВХ, 21 — полиметилакрилонитрил, 22 — ПЭТФ, 23 — ПМ-2; 24 — ПМ-3; 25 — ПМ-18; 26 — ПА-2; 27 — ПА-3; 28 — ПА-4

Близкая величина отношения E/CRT_c для большого класса полимеров (в частности, имеющих одинаковый механизм гибкости цепей — заторможенное вращение звеньев) обусловлена тем, что стеклование сопряжено с потерей («вымораживанием») совместного теплового движения примерно одинаковых по длине участков цепи, содержащих от 30 до 40 звеньев [17].

Согласно уравнению (6), $T_c \sim E/C$. Влияние на T_c обоих факторов (E и C) можно качественно проверить раздельно. На рис. 2 изображена зависимость T_c полимеров от плотности энергии когезии $\delta = E/V$ (V — объем моля мономерных звеньев) по данным [9]. Можно отметить (по крайней мере в интервале $\delta = 60$ —100 $\text{кал}/\text{см}^3$) возрастание T_c с δ . Особенно четко оно прослеживается для ряда полиалкилметакрилатов (образцы 7—10, 23—25) и полиалкилакрилатов (образцы 5, 26—28).

При обсуждении зависимости T_c от C следует учитывать, что стеклование связано, в первую очередь, с ограничением подвижности основной цепи макромолекулы, а не боковых групп. В настоящее время нельзя еще достаточно точно выделить вклад в величину C движения атомных групп основной цепи и движения боковых групп макромолекулы. В качестве первого приближения можно положить, что вклад соответствующей атомной группы мономерного звена пропорционален доле ее массы, поскольку $C \sim M_0$. Тогда вклад движения скелетных атомных групп цепи в величину C у полимеров винильного ряда будет равен $27C/M_0$, если в мономерном звене одна боковая группа, и $26C/M_0$ — в случае двух боковых групп. Правомер-

* При этом стеклование рассматривается как квазиравновесный процесс. Мы не касаемся здесь кинетических аспектов стеклования полимеров.

ность указанного приближения подтверждается тем, что для полимеров, представленных в табл. 1, вычисленный таким образом вклад в C движения атомов основной цепи оказывается порядка величины C полизтилена и меньше таковой, если существенно ниже равновесная гибкость цепи соответствующего полимера.

Если ввести «удельную тепловую подвижность» полимера, как число степеней свободы, приходящихся на единицу молекулярного веса мономерного звена цепи

$$C/M_0 = \frac{4}{3} \bar{\alpha}_0 (\delta_1 \delta_2)^{1/2} / R, \quad (7)$$

то для указанного класса полимеров число степеней свободы, связанных с движением основной цепи, будет отличаться от C/M_0 на постоянный множитель (27–26) (табл. 1). Из приведенных данных видно, в частности,

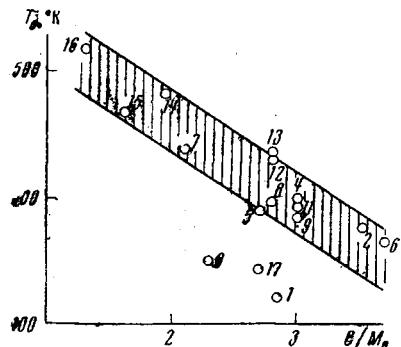


Рис. 3

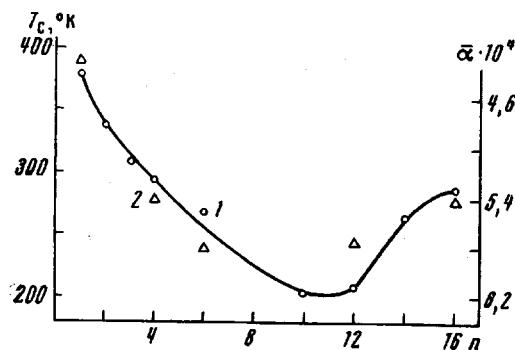


Рис. 4

Рис. 3. T_c полимеров и число степеней свободы, приходящихся на единицу молекулярного веса мономерного звена цепи

Рис. 4. Зависимость T_c (1) и α в толуоле (2) от числа углеродных атомов в алкильной боковой группе полиалкилметакрилатов

что «удельная подвижность» для полимеров с ароматическими боковыми группами убывает с уменьшением равновесной гибкости цепи в ряду ПС – П- α -МС – ПВН. Наименьшая величина C/M_0 у ПАН, статистический сегмент которого вдвое превышает ту же величину для ПС [18]. Для жесткоцепной молекулы лестничного ЦЛФС величина C/M_0 заметно ниже, чем у его линейного аналога ПФМС.

Поскольку молекулярное тепловое движение препятствует стеклованию полимеров, должна существовать корреляция между C/M_0 и T_c . Если исключить три полимера — ПЭ, ПИБ и ПФМС (об «аномальном» поведении которых см. выше), корреляция между величинами T_c и C/M_0 очевидна (рис. 3).

Таким образом, мы убедились, что в соответствии с соотношением (6) T_c растет с увеличением E и убывает с возрастанием C/M_0 . Обе зависимости $T_c=f(E)$ и $T_c=f(C/M_0)$ сочетаются в соотношении (6) или в эквивалентных ему уравнениях (5) и (5а). Корреляцию между T_c и α (в толуоле) иллюстрирует рис. 4, на котором представлены данные для полиалкилметакрилатов. Увеличению числа атомов углерода n в алкильной цепи боковой группы полимера отвечает сперва падение, а затем возрастание T_c и обратный ход температурного коэффициента α .

Влияние внутримолекулярного движения (величины C , или, точнее, E/CRT_c) на стеклование вещества хорошо прослеживается на соединениях какого-либо гомологического ряда. Воспользуемся с этой целью данными Уберрайтера и Канига [19] для олигомеров стирола, к которым мы присоединим в качестве аналога мономерного звена этилбензол (ЭБ), стеклюющийся при $T_c = 111^\circ\text{K}$ [20].

Обрабатывая данные работы [19] на основе принципа соответственных состояний, Симха и Хавлик [4] получили для олигомеров (начиная от димера) и фракций ПС эмпирическое соотношение для C , которое в наших обозначениях имеет следующий вид:

$$C=3+5,72/P, \quad (8)$$

где P — степень полимеризации. Величины C , вычисленные по формуле (8), представлены в табл. 3. Обработка зависимости $v=f(T)$ для ЭБ (по

Таблица 3

Данные по стеклованию [19] и внутримолекулярному движению
для олигомеров и фракций ПС и ЭБ

M	E^* , ккал/моль	v_c , $\text{см}^3/\text{г}$	$\alpha \cdot 10^4$, град $^{-1}$	T_c , $^\circ\text{К}$	C	$\frac{E_c}{CRT_c}$	T_c^*
106(ЭБ)	11,90	~0,972**	8,7**	111[20]	8,20	6,54	0,153
204,2	11,49	0,9130	7,8	195	5,90	5,00	0,200
317,8	11,10	0,9245	7,06	233	4,87	4,90	0,204
348	11,05	0,9215	7,12	228	4,71	5,10	0,196
428,5	10,90	0,9267	6,73	248	4,39	5,01	0,200
714	10,60	0,9370	6,45	292	3,83	4,74	0,211
839,5	10,52	0,9383	6,19	284	3,71	5,00	0,200
1210	10,37	0,9465	5,98	311	3,49	4,77	0,210
2559	10,17	0,9555	5,90	336	3,23	4,68	0,214
93450	9,99	0,9682	5,65	371	3,06	4,40	0,227

* E (на одно мономерное звено цепи) вычислено по данным таблицы в [5] и пересчитано к $T = T_c$ по соотношению $E_1/E_2 = v_2/v_1$.

** Экстраполировано к $T = 111^\circ\text{K}$ по данным [21].

данным [21]) по методу, применяемому в работе [4], приводит к $C=8,2$. На рис. 5 изображена зависимость (αT_c) от C , которую можно аппроксимировать прямой

$$\alpha T_c = A_1 - B_1 C = 0,263 - 0,0204 C \quad (9)$$

Учитывая соотношение (2), получаем

$$\frac{CRT_c}{AE} = A_1 - B_1 C \quad (10)$$

Если ввести «приведенную температуру стеклования» [5, 10]

$$T_c^* = CRT_c/E, \quad (11)$$

то из уравнения (10) следует

$$T_c^* = (AA_1) - (AB_1)C = 0,262 - 0,0135 C, \quad (12)$$

где коэффициенты определены по прямой 2 рис. 5.

Зависимость величины C и E/CRT_c в рассматриваемом гомологическом ряду от длины цепи представлена на рис. 6 прямыми $C=f(1/M)$ и $E/CRT_c=f(1/M)$. В частности, для отношения E/CRT_c

$$E/CRT_c = 4,6 + 169/M \quad (13)$$

Таким образом, при удлинении цепи требуемая для стеклования величина отношения энергии взаимодействия к энергии теплового движения убывает как линейная функция $1/M$. Соотношение (13) с соответствующи-

ми коэффициентами должно, по-видимому, иметь место и для других полимергомологических рядов. Причиной уменьшения E/CRT_c с ростом M является снижение подвижности звена (C) при удлинении цепи за счет корреляции движения звеньев.

Величины C , E и α связаны соотношением (2). Поэтому, как указано выше, трактовки стеклования, исходящие из представления о свободном объеме или определенной величине отношения E/CRT_c , с формальной стороны эквивалентны. Вторая представляется нам предпочтительной, во-первых, ввиду некоторой неопределенности, связанной с понятием «свободный объем» [7], и, во-вторых, первичности молекулярного движения и взаимодействия по отношению ко всем явлениям, относящимся к изменению состояния аморфных веществ.

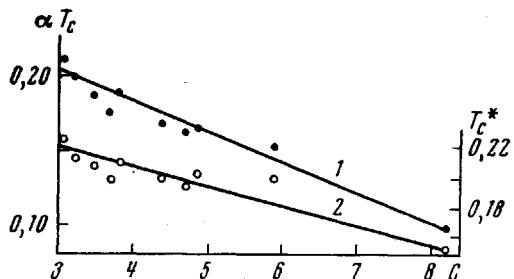


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость αT_c (1) и T_c^* (2) от C в гомологическом ряду ПС

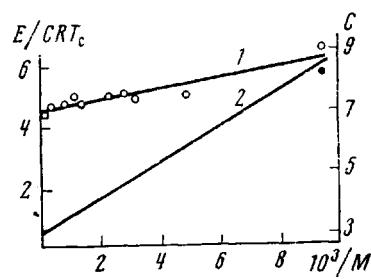


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость E/CRT_c (1) и C (из уравнения (8)) (2) от M^{-1} в гомологическом ряду ПС. Темный кружок – значения C для этилбензола

Итак, измеряемое числом степеней свободы внутримолекулярное тепловое движение, несомненно, имеет прямое отношение к таким свойствам полимеров, как теплоемкость и стеклование. Менее наглядной является зависимость от C других теплофизических свойств полимеров, в частности их теплопроводности.

Дилатометрические измерения с расплавами полимеров, имеющих высокие температуры размягчения, достаточно затруднительны. Кроме того, деструкция многих термостойких полимеров начинается еще до достижения T_c . Поэтому определение α в растворе, как мы стремились показать в данной работе, является удобным практическим способом определения C и прогнозирования некоторых теплофизических свойств полимеров, в частности их теплоемкости и температуры стеклования.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., А14, 2058, 1972.
2. I. Prigogine, N. Trappeniers, V. Mathot, J. Chem. Phys., 21, 559, 1953.
3. I. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
4. R. Simha, A. J. Havlik, J. Amer. Chem. Soc., 86, 197, 1964.
5. A. Bondi, Phisical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, N. Y., 1968.
6. P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrii, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3507, 3515, 1964; 87, 1833, 1965; 89, 6814, 6822, 1967.
7. P. J. Flory, Disc. Faraday Soc., 49, 7, 1970.
8. И. Н. Сердюк, В. Е. Эскин, Вестник ЛГУ, 1970, № 10, 57.
9. Polymer Handbook, ed. Immergut, N. Y. 1965.
10. A. Bondi, J. Polymer Sci., A2, 3159, 1964.
11. I. Ferry, G. Parks, J. Chem. Phys., 4, 70, 1936.
12. М. В. Волькенштейн, Ю. А. Шаронов, Высокомолек. соед., 3, 1739, 1961.

13. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950, стр. 260.
14. T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581, 1950.
15. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701, 1955.
16. R. Simha, R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1003, 1962.
17. R. F. Boyer, *Rubber Revs.*, **36**, 1305, 1963.
18. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. Н. Захарова, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, Высокомолек. соед., **A13**, 2532, 1971.
19. K. Ueberreiter, G. Kanig, *Z. Naturforsch.*, **a6**, 551, 1951.
20. M. R. Carpenter, D. B. Davies, A. J. Matheson, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2451, 1967.
21. Н. Б. Варгаштик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Физматгиз, 1963, стр. 328.