

УДК 541.64:539(199+2)

О МЕХАНИЧЕСКИХ ЗАЦЕПЛЕНИЯХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский

Критически рассмотрена концепция «механических зацеплений» полимерных цепей и проведен расчет числа возможных узлов механической сетки зацеплений. Показано, что такие узлы могут быть очень редки, так как в противном случае нарушается плотная упаковка макромолекул в блоке или в расплаве полимера, что не наблюдается практически.

В настоящее время многие свойства полимерных систем объясняют с позиций концепции образования физических узлов сетки макромолекул. В случае каучукоподобных систем расхождения между частотой поперечных связей, рассчитанной с помощью статистической теории высокоеэластичности и определенной другим независимым методом (например, с помощью химического анализа), объясняют дефектами сетки и появлением дополнительных узлов (зацеплений) физической природы. В случае расплавов полимеров их реологические свойства (появление высокоеэластичности) также объясняют с позиции образования физических узлов флуктуационной сетки зацеплений. При этом возможны два варианта: 1) узел сетки образован вследствие переплетения цепей так, как это изображено на рис. 1; 2) узел сетки представляет собой ассоциат наиболее плотно упакованных макромолекул.

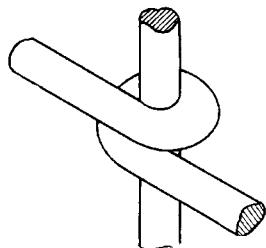


Рис. 1

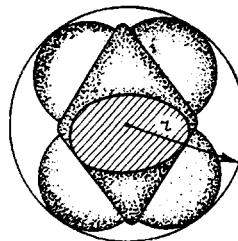


Рис. 2

Рис. 1. Изображение отдельного узла сетки механических зацеплений

Рис. 2. Сечение цепи ПЭ, окантованной цилиндром

При изображении узлов сетки в виде механических зацеплений не учитывается то обстоятельство, что каждый такой узел приводит к образованию определенной пустоты в полимерном теле, ибо его появление препятствует плотной упаковке макромолекул. Когда число узлов в единице объема станет достаточно большим, коэффициент молекулярной упаковки может снизиться настолько, что станет меньше реально наблюдаемой величины. Следовательно, в каждом полимерном теле количество узлов (зацеплений) ограничено какой-то предельной величиной, которую необходимо оценить. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Согласно представлениям, разрабатываемым в органической кристаллохимии [1], собственный (ван-дер-ваальсовый) объем молекулы складывается из объемов шаровых сегментов, каждый из которых соответствует объему одного атома, окантованного сферой с межмолекулярным радиусом R_m . В случае полимеров длинную цепь, построенную таким образом, можно приближенно окантовать цилиндром с радиусом r . Сечение такого цилиндра для ПЭ изображено на рис. 2. Тогда поставленная задача может быть несколько упрощенно решена для стержней с последующим переходом к обычным моделям полимеров.

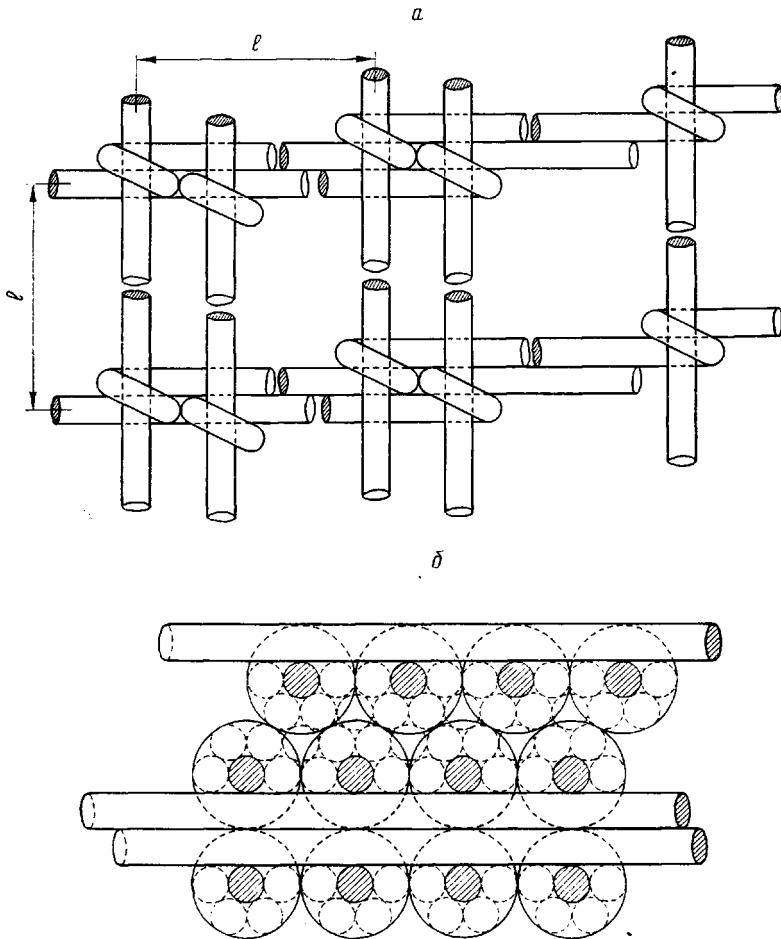


Рис. 3. Сетка механических зацеплений при наиболее плотной упаковке стержней (а) и ее вид в плане (б)

Определим коэффициент упаковки тела, составленного из стержней, которые образуют периодическую сетку узлов зацеплений (коэффициент упаковки представляет собой отношение собственного объема молекул-стержней к общему объему тела). При этом будем во всех случаях рассматривать такие условия, при которых коэффициент упаковки будет максимальным, а расстояние между соседними узлами — минимальным. Иными словами, наша задача заключается в определении максимально возможного числа узлов в единице объема полимерного тела, и, следовательно, сам узел должен быть построен так, чтобы пустот было как можно меньше. Такому условию отвечает узел, изображенный на рис. 1. Предварительно заметим, что при наиболее плотной (гексагональной) упаковке число t достаточно длинных стержней, проходящих через единицу объема,

равно (при $m \gg 1$ и $l \gg 1$)

$$m = \frac{1}{2r} \cdot \frac{0,5774}{r} = \frac{0,2887}{r^2} \quad (1)$$

а коэффициент упаковки в отсутствие узлов

$$K = \frac{m\pi r^2 \cdot 1}{4} = 0,9065 \quad (2)$$

Теперь рассмотрим сетку, образованную механическими зацеплениями, причем укладку стержней будем производить таким образом, чтобы вызвать появление как можно меньшего количества пустот (рис. 3, а). В плане такая сетка выглядит так, как это изображено на рис. 3, б, что соответствует гексагональной укладке стержней. В таком виде сетка представляет собой идеальный кристалл с наиболее плотной упаковкой макромолекул.

Из рис. 3, б видно, что один узел приводит к появлению пустоты, объем которой равен $5\pi r^2 l$, где l — расстояние между узлами. Тогда

$$K = (m\pi r^2 \cdot 1 - n \cdot 5\pi r^2 l) / 1, \quad (3)$$

где K — коэффициент упаковки макромолекул при наличии узлов, n — число узлов в единице объема.

Поскольку из каждого узла выходят четыре цепи, то собственный объем V_y стержней, приходящийся на один узел, будет равен

$$V_y = 2l\pi r^2 \quad (4)$$

и

$$n = \frac{m\pi r^2 - 5nr^2 l}{2l\pi r^2} = \frac{m - 5nl}{2l} \quad (5)$$

Подставляя выражение (1) в (5), получим

$$nl = 0,2887 / 7r^2 \quad (6)$$

Тогда из выражений (1) и (3) с учетом (6) следует, что $K=0,259$.

Таким образом, если длина макромолекулы (стержня) L больше, чем расстояние между узлами l , коэффициент упаковки не зависит от l и равен 0,259. Такой случай реально никогда не выполняется, так как в твердом состоянии и в расплаве K существенно больше 0,259. Учтем наличие полидисперсности в полимерах, вследствие которой имеются макромолекулы с длиной $L < l$. Заполним этими макромолекулами имеющиеся пустоты. Тогда эффективное расстояние l_{ϕ} между узлами будет отличаться от l . Учитывая, что длина $L_{\text{общ}}$ всех стержней в единице объема $L_{\text{общ}} = V / \pi r^2 = K / \pi r^2$ (V — собственный объем всех стержней в единице объема тела), а также, принимая во внимание, что $L_{\text{общ}} = 2l_{\phi}$, $n = K / \pi r^2$ и соотношение (6), получим

$$l_{\phi} = 3,861 / Kl \quad (7)$$

или

$$x_{\phi} / \bar{x}_w = 3,861 / Kx / \bar{x}_w, \quad (7')$$

где x_{ϕ} — эффективная степень полимеризации отрезка цепи, заключенного между соседними узлами; \bar{x}_w — средневесовая степень полимеризации; x — степень полимеризации отрезка цепи, заключенного между соседними узлами при наличии правильной сетки. Обозначим через a долю макромолекул, для которых выполняется условие $L \leq l$. Тогда, если сетка образована макромолекулами, для которых $L > l$ (их доля составляет $1-a$), то коэффициент упаковки такой системы найдется из соотношения

$$(1-a)K = 0,259; \quad K = \frac{0,259}{1-a} \quad (8)$$

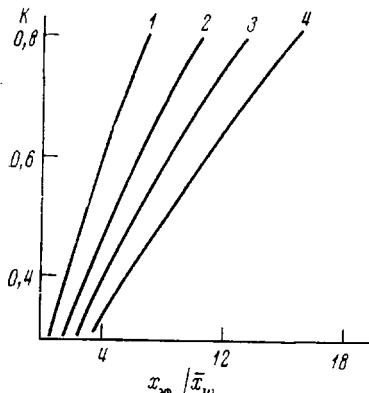


Рис. 4

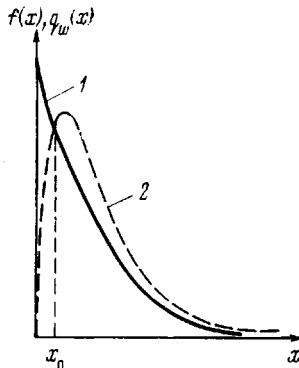


Рис. 5

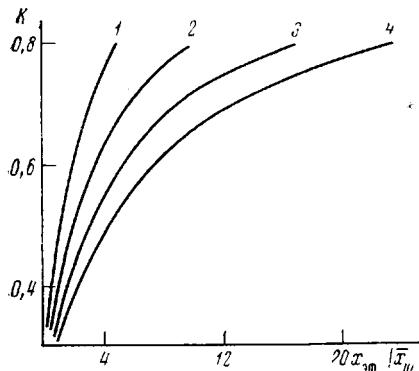


Рис. 6

Посмотрим, как меняются величины K и l_{eff} в зависимости от l и от характера ММР полимера. Для этого воспользуемся часто применяемой функцией распределения по степеням полимеризации Шульца [2]

$$q_w(x) = \frac{\alpha^{z+2}}{\Gamma(z+2)} x^{z+1} e^{-\alpha x}, \quad (9)$$

где $\alpha = 1/\bar{x}_w$, z может принимать значения 0, 1, 2, 3. В частном случае, когда $z=0$, получаем распределение по Флори

$$q_w(x) = \alpha^2 x e^{-\alpha x} \quad (10)$$

Величина a найдется как

$$a = \int_0^\infty q_w(x) dx = 1 - e^{-\alpha x} \left[1 + \sum_0 \frac{(\alpha x)^{z+1}}{(z+1)!} \right] \quad (11)$$

Результаты расчета в виде зависимости K от x_{eff}/\bar{x}_w представлены на рис. 4, из которого видно, что при реально наблюдаемых коэффициентах упаковки для твердых полимеров и их расплавов (0,6–0,75) эффективное расстояние между соседними узлами превышает средневесовую молекулярную массу в 4–12 раз в зависимости от характера ММР. Так например, при $\bar{M}_w = 100\,000$ в случае расплава ПЭ ($T = 150^\circ$, $d = 0,74 \text{ г}/\text{см}^3$), согласно данным рис. 4, эффективная молекулярная масса M_{eff} отрезка цепи между соседними узлами может составлять $\sim 400\,000$ (при $z=0$), что намного больше обычной величины $M \approx 20\,000$, необходимой для количественного описания реологических свойств расплава ПЭ. Следует также отметить, что в данном случае весь расчет проведен для стержней правильной фор-

мы, наиболее плотная укладка которых приводит к значению $K=0,9065$. На самом деле для идеального кристалла ПЭ характерна величина $K=0,746$, и, следовательно, определение $x_{\text{ср}}/\bar{x}_w$ по рис. 4 даст еще большую величину $M_{\text{ср}}$.

Проведенный нами расчет представляет частный случай, в котором рассматривается идеальная сетка с равными расстояниями между соседними узлами. Естественно предположить, что на самом деле узлы располагаются в полимерном теле беспорядочно, т. е. по закону случая. Тогда заполнение макромолекулами пустот, образовавшихся вследствие наличия узлов, будет происходить по-иному. Доля объема пустот, заполненных макромолекулами, будет зависеть от характера кривой распределения по расстояниям между соседними узлами и кривой ММР. Нарушим нашу идеальную сетку и будем перемещать узлы случайным образом в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Для решения поставленной задачи достаточно рассмотреть одномерное пространство, так как распределения по расстояниям для двух других, перпендикулярных направлений, независимы. Для случного поля точек, распределенных на оси, функция распределения по расстояниям между соседними точками имеет вид [3]

$$F(l) = \begin{cases} 1 - e^{-l/l_{\text{ср}}} & \text{при } l \geq 0 \\ 0 & \text{при } l < 0 \end{cases} \quad (12)$$

где $l_{\text{ср}}$ — среднее расстояние между соседними точками.

Функция плотности распределения выглядит так:

$$f(l) = \begin{cases} \frac{1}{l_{\text{ср}}} e^{-l/l_{\text{ср}}} & \text{при } l \geq 0 \\ 0 & \text{при } l < 0 \end{cases} \quad (13)$$

Будем укладывать стержни в пустоты таким образом, чтобы заполнить как можно больший объем, так как в этом случае мы получим наибольший коэффициент упаковки и наименьшее расстояние между узлами. Такое условие, естественно, будет соблюдаться при укладке стержней в ячейки, имеющие одинаковые с ними размеры. Максимальное количество стержней, которые могут быть помещены в имеющиеся пустоты, зависит от вида функций плотности распределения по размерам для стержней и ячеек. На рис. 5 схематически изображен вид этих функций* $q_w(x)$ и $f(x)$, при чем точка пересечения соответствует случаю, когда доля стержней и ячеек (пустот) с размерами между x_n и x_n+dx , одинакова.

Поскольку до точки пересечения кривая $f(x)$ всегда расположена выше кривой $q_w(x)$, то на этом участке все стержни будут уложены в ячейки, причем часть объема пустот останется незанятой. Наоборот, стержни длиной $x > x_n$ не могут быть все уложены в ячейки, и оставшаяся часть их будет образовывать сетку. Оценим теперь, чему будет равен коэффициент упаковки в этом случае. До того, как стержни уложены в ячейки, максимальный объем последних (в единице объема тела) в соответствии с изложенным выше составляет $0,9065 - 0,259 = 0,6475$. После укладки стержней в имеющиеся пустоты незанятый объем составит $0,6475 \cdot F(x_n) - K a_n$, а коэффициент упаковки, представляющий собой объем стержней в единице объема, определится из соотношения

$$K = 0,9065 - [0,6475 \cdot F(x_n) - K a_n] \quad (14)$$

т. е.

$$K = \frac{0,9065 - 0,6475 F(x_n)}{1 - a_n}, \quad (15)$$

* Заметим, что $l/l_{\text{ср}} = x/x_{\text{ср}}$, и поэтому $F(l) = F(x)$ и $f(l) dl = f(x) dx$. В дальнейшем размеры стержней и ячеек мы будем выражать через степень полимеризации x .

где $F(x_n)$ и a_n — значения $F(x)$ и a в точке пересечения. В частном случае, когда все расстояния между узлами сетки одинаковы, вместо $F(x_n)$ следует подставить единицу, и соотношение (15) переходит в (8). Введем обозначение

$$\beta = x_{cp}/\bar{x}_w \quad (16)$$

Тогда интересующая нас точка пересечения графиков зависимостей $f(x)$ и $q_w(x)$ найдется из соотношения

$$\frac{\beta \left(\beta \frac{x_n}{x_{cp}} \right)^{z+1} - \frac{x_n}{x_{cp}} (\beta - 1)}{(z+1)!} - 1 = 0 \quad (z=0, 1, 2, 3) \quad (17)$$

Задавая различные произвольные значения β , находим с помощью соотношения (17) соответствующие величины x_n/x_{cp} *. Полученные значения величин x_n/x_{cp} в точке пересечения с учетом (16) подставляем в выражение (11)

$$a_n = 1 - e^{-\left(\frac{x_n}{x_{cp}} \beta\right)} \left[1 + \sum_0^z \frac{\left(\frac{x_n}{x_{cp}} \beta\right)^{z+1}}{(z+1)!} \right] \quad (z=0, 1, 2, 3) \quad (18)$$

Теперь с помощью соотношения (15) и с учетом (12) и (18) легко рассчитать коэффициент упаковки, зависящий от $\beta = x_{cp}/\bar{x}_w$, а затем по формуле (7') — отношение x_{ϕ}/\bar{x}_w . Результаты расчета приведены на рис. 6 в виде зависимостей K от x_{ϕ}/\bar{x}_w . Видно, что при случайному расположении узлов сетки для реально наблюдаемых коэффициентов упаковки в твердых полимерах и их расплавах эффективное расстояние между узлами также превышает средневесовую молекулярную массу в несколько раз, хотя по сравнению с частным случаем, рассмотренным выше, отношения x_{ϕ}/\bar{x}_w несколько ниже при равных K . Таким образом, при всех возможных вариантах количество узлов сетки механических зацеплений может быть лишь весьма малым, а расстояние между соседними узлами — чрезвычайно большим**.

В заключение кратко рассмотрим термодинамические вопросы, связанные с образованием сетки зацеплений. Изменение свободной энергии системы при образовании узлов определится обычным путем:

$$\Delta F = \Delta U - \Delta ST \quad (19)$$

Проведем расчет ΔF для ПЭ. Для определения проигрыша во внутренней энергии ΔU воспользуемся обычным соотношением

$$U = \frac{U_0}{2} (1 - \cos 3\varphi), \quad (20)$$

где $U_0 \approx 3$ ккал/моль; φ — угол поворота около связи.

Для определения φ в нашем случае необходимо знать зависимость φ от радиуса R петли, имеющей, согласно рис. 1, одинаковую кривизну. Совершенно очевидно, что для образования такой петли в случае ПЭ, цепи которого имеют форму плоского зигзага, необходимо повернуть каждое

* Расчет на ЭВМ был проделан А. Д. Чистяковым, которому авторы выражают благодарность.

** На первый взгляд может показаться, что при быстром процессе полимеризации (или поликонденсации) возможность образования узлов имеется, так как цепи могут прорастать сквозь координационные сферы других макромолекул. Однако, как показали проведенные нами расчеты, в сформированном после синтеза полимерном теле коэффициент молекулярной упаковки мало отличается от такового для образцов, сформированных из расплава или раствора. Следовательно, и в этом случае количество узлов может быть весьма малым.

звено на равный угол в противоположные стороны по отношению к соседнему звену, как это изображено на рис. 7. Кривая, соединяющая центры звеньев, будет представлять собой ось стержневидной макромолекулы.

Для определения радиуса кривой запишем координаты трех соседних точек (1, 2 и 3), через которые она проходит (рис. 7).

$$x_1 = h + \frac{h}{2} \cos \alpha; \quad x_2 = \frac{h}{2}; \quad x_3 = -\frac{h}{2} \cos \alpha$$

$$y_1 = \frac{h}{2} \sin \alpha \sin \varphi; \quad y_2 = 0; \quad y_3 = -\frac{h}{2} \sin \alpha \sin \varphi$$

$$z_1 = \frac{h}{2} \sin \alpha \cos \varphi; \quad z_2 = 0; \quad z_3 = -\frac{h}{2} \sin \alpha \cos \varphi$$

Проведя через эти три точки окружность и определив ее радиус R , получаем

$$R = \frac{(1+\cos \alpha) \frac{h}{2}}{\sin \alpha \sin \varphi}, \quad (21)$$

где h — длина звена, α — угол, дополнительный до 180° к валентному углу.

В случае ПЭ $\alpha=71^\circ$, $R=4,8 \text{ \AA}$ (рис. 2), $h=1,54 \text{ \AA}$, и согласно уравнению (21), $\varphi \approx 13^\circ$. Тогда, исходя из соотношения (20), получаем $\Delta U = -0,334 \text{ ккал/моль}$ звена. Поскольку для образования одного узла требуется осуществить поворот $2\pi R/h \approx 20$ звеньев, то общий проигрыш в энергии на один узел составит $6,68 \text{ ккал/моль}$ узла.

Теперь определим выигрыш конфигурационной части энтропии ΔS , который имеет место вследствие хаотического расположения узлов в объеме тела. Поскольку количество узлов в единице объема мало, изменение энтропии системы при образовании узлов и случайном их расположении можно рассчитывать по уравнению для определения энтропии смешения, которое выполняется для разбавленных растворов

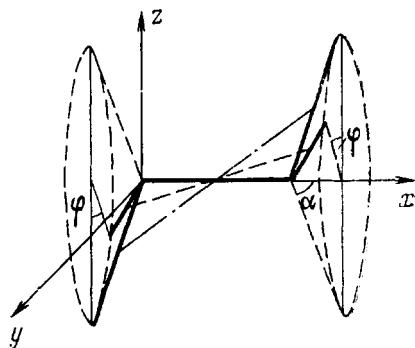


Рис. 7. Фрагмент оси цепи ПЭ в форме плоского зигзага

$$\Delta S = -R(\alpha_1 \ln N_1 + \alpha_2 \ln N_2), \quad (22)$$

где R — универсальная газовая постоянная, α_1 и α_2 — числа молей компонентов 1 и 2, N_1 и N_2 — мольные доли компонентов 1 (узлы) и 2 (стержни). Поскольку те и другие построены из одинаковых повторяющихся единиц, величина N_1 определяется отношением объемов узлов V_y' к полному объему, т. е.

$$N_1 = \frac{V_y'}{K} = \frac{m\pi r^2 20h}{\pi r^2 2l_{cp} m} = \frac{10}{x_{cp}}, \quad (23)$$

где V_y' — объем полимера, приходящийся на все узлы, имеющиеся в единице объема; l_{cp} и x_{cp} — среднее расстояние и средняя степень полимериза-

ции цепи между соседними узлами*. Учитывая, что $\alpha_1=m/N_A$ и $\alpha_2=\frac{m2l_{cp}}{20h}=\frac{mx_{cp}}{10N_A}$, согласно (22) имеем

$$\Delta S=-R \frac{m}{N_A} \left[\ln \frac{10}{x_{cp}} + \frac{x_{cp}}{10} \ln \left(1 - \frac{10}{x_{cp}} \right) \right], \quad (24)$$

где N_A — число Авогадро.

Допустим, что $x_{cp}=10\,000$, тогда при $T=293^\circ\text{K}$ величина $\Delta ST=4,25 \frac{m}{N_A}$,

$$\Delta F=6,68 \frac{m}{N_A} - 4,25 \frac{m}{N_A} > 0$$

Конечно, незначительная поправка в это неравенство была бы внесена учетом молекулярного движения. Однако представляется, что наличие узлов не даст выгоды колебательной свободной энергии. Итак мы видим, что самопроизвольное образование сетки механических зацеплений также невыгодно термодинамически. Все изложенное приводит к выводу, что узлами флуктуационной сетки служат в основном не механические зацепления, а ассоциаты, которые характеризуются более плотной упаковкой макромолекул.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
2. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантона, «Мир», 1971.
3. Е. С. Вентцель, Л. А. Овчаров, Теория вероятностей, «Наука», 1973, стр. 92.

* При вычислении полного объема мы пренебрегаем объемом узлов.