

35%-ной соляной кислоты при 100° в течение 8 час. СОЕ ионитов по ионам меди, железа и уранила определяли из 0,05 н. сульфатных растворов солей металлов по известной методике, с использованием метода комплексонометрического титрования [7].

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак, Итоги науки, Химия и технология высокомолекулярных соединений, том 3, «Наука», 1971, стр. 86.
2. G. Manecke, H. Heller, Makromolek. Chem., 59, 106, 1963.
3. G. Manecke, K. Stockhausen, Makromolek. Chem., 128, 229, 1969.
4. J. Kennedy, G. Ficken, J. Appl. Chem., 8, 465, 1958.
5. Л. С. Амелина, Ю. А. Лейкин и др., Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. XXX, 1974, стр. 103.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Г. Шварценбах, Г. Флашка, Комплексонометрическое титрование, 1970.

УДК 541.64:539.199

ОЦЕНКА ГИБКОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПО ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ И ПОВЕРХНОСТНОМУ НАТЯЖЕНИЮ ПОЛИМЕРА

И. А. Лавыгин

Гибкость макромолекулярной цепи является одной из важнейших характеристик полимеров, которая в значительной степени определяет весь комплекс их физико-химических и механических свойств. Так, от степени гибкости цепи молекулы зависят поведение полимеров при низких [1] и высоких [2] температурах, механические [3] свойства, а также растворимость и совместимость [4] полимеров. Гибкость цепи является обобщенной характеристикой, учитывающей строение цепи, ее химический состав, внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Основным из существующих в настоящее время методов оценки гибкости полимерной цепи является измерение величины термодинамической (равновесной) гибкости, определяемой отношением среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулярной цепи в идеальном растворителе $\bar{h}_0^{3/2}$ к таковому для свободносочлененной цепи $\bar{h}_{\text{св}}^{3/2}$ [5].

Кроме того, гибкость макромолекулы может быть оценена: а) по Куну и Серфу величиной внутренней вязкости цепи, б) энергией вращения атомов и групп атомов вокруг связей основной цепи, в) величиной кинетического или механического сегмента цепи и г) работой складывания макромолекулы при кристаллизации полимера.

Перечисленные выше методы оценки гибкости макромолекулярной цепи являются весьма трудоемкими в экспериментальном отношении, а расчетные методы вследствие ограничений теории еще не являются достаточно надежными. Поэтому в литературе крайне мало количественных данных о гибкости цепи различных полимеров [6]. Отсюда ясно, что поиск новых подходов к оценке гибкости полимерной цепи интересен в научном и важен в практическом отношении.

В данной работе мы попытались подойти к оценке гибкости полимерной цепи, используя известное соотношение между плотностью энергии когезии (ПЭК) и поверхностным натяжением. Впервые соотношение между

этими величинами было предложено Гильдебрандом [7]

$$E/V = K\gamma V^{-1/2} N^{1/2} \quad (1)$$

где E — мольная энергия испарения, V — мольный объем, γ — поверхностное натяжение, N — число Авогадро.

В дальнейшем другие авторы приходили к подобному же выражению, но величина K варьировалась в зависимости от выбранной ими геометрической модели структуры жидкости. Так, например, по Шонхорну $K = 3,02$ [8], по Бонну и ван Аартсену 1,1 или 4,0 [9], по Масону 6,0 [10].

Усиленный интерес к подобным соотношениям объяснялся заманчивой возможностью рассчитать поверхностное натяжение полимеров, используя известные величины ПЭК или параметра растворимости. Однако эта возможность оказалась лишь кажущейся, поскольку величина V , входящая в уравнение (1), в случае полимера не является ни мольным объемом повторяющегося звена, ни мольным объемом молекулы в целом [11]. Как было отмечено в работе [12], плохое соответствие между экспериментальным значением γ и предсказанным на основании этих соотношений является следствием произвольного выбора элемента цепи полимера (для расчета V), величина которого в данном случае является решающей.

Естественно предположить, что величина V , входящая в выражение (1), является мольным объемом сегмента цепи полимера. Если это так, то отношение V к мольному объему повторяющегося звена полимера $V_{\text{зв}}$, или количество повторяющихся звеньев в сегменте n может служить мерой гибкости макромолекулярной цепи.

Для расчета V мы воспользовались преобразованным соотношением Масона [10], подставив величины параметра растворимости и γ , взятые из литературы

$$E/V = 6K\gamma V^{-1/2} N^{1/2}, \quad (2)$$

где K — коэффициент, учитывающий тип симметричного расположения молекул в поверхностном слое, по величине близкий к единице [13].

В таблице представлены значения V , $V_{\text{зв}}$, n для ряда полимеров и известные для них данные по жесткости цепи: характеристическое отношение $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$, внутренняя вязкость цепи B , энергия внутреннего вращения $E_{\text{вр}}$ и работа складывания макромолекулы при кристаллизации полимера q , а также величина сегмента Куна S .

Из таблицы видно, что максимальной гибкостью цепи обладает полидиметилсилоксан (ПДМС), а минимальной — ПТФЭ. Это вполне соответствует существующим в настоящее время представлениям о жесткости цепей молекул этих полимеров. Из таблицы также видно достаточно хорошее соответствие между величиной n и параметрами жесткости, рассчитанными другими методами, хотя, строго говоря, относительная степень жесткости макромолекул в растворе и в конденсированной фазе может не совпадать. Вероятно, этим объясняются отклонения в случае полизопрена (ПИ), полибутидиена (ПБ) и ПЭ, наблюдающиеся при сравнении величин n и σ . Другая возможная причина таких отклонений может заключаться в том, что в некоторых случаях (например для ПС, ПММА и др.) имеющиеся в литературе значения σ варьируют в довольно широких пределах [5]. Это также затрудняет относительную оценку жесткости цепей молекул этих полимеров. Так, судя по величине σ , у ПС цепь более жесткая, чем у ПИБ, однако данные по внутренней вязкости цепи свидетельствуют об обратном, что согласуется с нашими результатами.

Малая достоверность полученной нами оценки гибкости цепи акрилонитрила и нейлона, у которых величина n оказалась меньше единицы, вероятно, явилась следствием того, что формула (1) пригодна лишь для ансамбля частиц, взаимодействие между которыми обусловлено в основном дисперсионными силами. По-видимому, для полимеров, у которых это

Физические свойства полимеров

Полимер	Формула повторяющегося звена	V_{3B} , см ³ /моль	δ^* , (кал/см ³) ^{1/2}	γ , эрд/см ²	V , см ³ /моль	n	σ	B [6]	E_{bp} [1]	S [5]
ПДМС	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$	76,09	7,9 [4]	20,4 [42]	88,45	1,4	1,3 [17]	—	Свободная	4,9
ПЭТФ	$-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	143,28	10,7 [1]	53,6 [18]	182,45	1,3	1,22 [23]	—	—	—
ПВС	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$	34,14	12,6 [9]	55,8 [18]	76,69	2,2	2,04 [23]	—	—	—
ПАВ	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	72,27	9,4 [19]	42,2 [20]	193,69	2,7	2,12 [23]	—	—	6,9
ПИ	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2$	76,40	8,5 [20]	36,6 [18]	231,14	3,0	1,67 [23]	—	—	—
ПБ	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	60,67	8,44 [21]	35,7 [18]	223,85	2,7	1,78 [24]	—	—	—
ПММА	$-\text{CH}_2\text{CCH}_3(\text{CH}_3\text{OCO})-$	84,75	9,08 [1]	46,6 [18]	324,02	3,8	2,08 [23]	—	—	6,0
ПС	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	98,11	8,56 [1]	45,2 [18]	418,51	4,3	2,22 [23]	0,33	—	7,9
							2,44 [25]			
ПИБ	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	61,54	7,8 [1]	34,0 [12]	310,32	5,0	2,2 [5]	0,42	—	7,3
ПП	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	49,4	8,1 [20]	29,4 [12]	252,44	5,1	2,4 [5]	—	—	8,6
ПВХ	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})-$	45,29	9,57 [21]	46,0 [18]	231,03	5,1	2,8 [5]	—	—	11,7
ПЭ	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	32,82	7,9 [1]	35,6 [12]	330,02	10,11	2,4 [5]	—	3,3	8,3
ПТФЭ	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	50,01	6,2 [1]	27,2 [18]	629,95	12,6	3,9 [26]	—	>4,7	—
Найлон	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC(O)(CH}_2)_4\text{C(O)-}$	198	13,6 [1]	46 [22]	27,54	0,1	2,1 [5]	—	—	6,6
ПАН	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$	46,07	15,4 [1]	58,8 [18]	39,3	0,8	2,6–3,2 [5]	—	—	12,6

* δ — параметр растворимости.

условие невыполнимо (например, дипольный момент ПАН составляет ~ 4 дебая [14]), предлагаемый метод расчета гибкости цепи неприменим.

Интересно отметить, что определенная нами величина сегмента ПЭ совпада с величиной термодинамического сегмента углеводородной цепи, определенного Эйрингом (20—25 атомов С) [15]. В работе [16] показано, что размер сегмента полидиметилсилоксановой цепи почти равен одному полидиметилсилоксановому звену, которое ведет себя как независимая кинетическая единица. Результаты нашей работы также согласуются с этими данными.

При сравнении величин сегментов цепей полимеров, вычисленных по нашим данным, с величиной сегмента по Куну видно, что первая величина во всех случаях (кроме ПЭ) меньше. По-видимому, отсюда можно было бы сделать двоякий вывод: либо жесткость цепи изолированной макромолекулы в подавляющем большинстве рассмотренных здесь полимеров возрастает по сравнению с таковой в конденсированной фазе (а это, как ранее отмечалось [4], вполне возможно), либо величина n является мерой величины сегмента в поверхностном слое полимера. Если принять последнее, то отсюда, в свою очередь, можно предположить, что, вероятно, молекулы полимеров на границе раздела полимер — воздух обладают большей гибкостью, чем в объемной фазе, что вполне допустимо, если учесть разрыхленность структуры поверхностного слоя.

В заключение автор благодарит И. И. Скороходова, В. А. Огарева и В. А. Рудого за ценные замечания при обсуждении этой работы.

Поступила в редакцию
23 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
2. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
3. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 283.
6. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
7. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, N. Y., 1950.
8. H. Schonhorn, J. Chem. Phys., 43, 2041, 1965.
9. R. Bonn, J. J. van Aartsen, Europ. Polymer J., 8, 1055, 1972.
10. E. A. Mason, Amer. J. Phys., 34, 1193, 1966.
11. R. -J. Roe, J. Phys. Chem., 72, 2013, 1968.
12. K. S. Siow, D. Patterson, Macromolecules, 4, 26, 1971.
13. Э. А. Мельвин-Хьюз, Физическая химия, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 811.
14. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 291.
15. W. Kauzmann, H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3113, 1940.
16. H. Watanabe, T. Miyauchi, J. Chem. Engng Japan, 6, 109, 1973.
17. R. R. Buch, H. M. Klimisch, O. K. Johannson, J. Polymer Sci., 8, 4-2, 541, 1970.
18. С. М. Янгягинская, Л. Я. Каплунова, С. С. Воюцкий, Ж. физ. химии, 44, 1445, 1970.
19. H. Burrell, Interchem. Rev., 14, 3, 1955.
20. С. М. Янгягинская, С. С. Воюцкий, Л. Я. Каплунова, Коллоидн. ж., 34, 132, 1972.
21. C. J. Scheehan, A. L. Bisio, Rubber Chem. and Technol., 39, 149, 1966.
22. W. A. Zisman, Adhesion and Cohesion, Elsevier, 1962, p. 176.
23. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Fortsch., 3, 196, 1963.
24. F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polymer Sci., 51, 475, 1961.
25. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 618.
26. T. W. Botes, W. H. Stockmayer, Macromolecules, 1, 17, 1968.