

УДК 541.64:539.199

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ СТЕКЛЮЩИХСЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. Г. Ростиашвили, И. Я. Ерухимович, В. Н. Иржак,  
Б. А. Розенберг*

Предложена молекулярная модель стеклющихся линейных гибкоцепных полимеров, лишенных сильно взаимодействующих боковых групп, позволяющая свести термодинамику системы к термодинамике цепочки, находящейся в самосогласованном ван-дер-ваальсовом поле. С ее помощью получено уравнение состояния, в частности зависимость коэффициента термического расширения от температуры, качественно передающая обычно наблюдаемый ход этой кривой. Обсуждено влияние некоторых молекулярных параметров на температуру стеклования.

Переход в стеклообразное состояние является свойством, присущим чрезвычайно широкому классу аморфных веществ с разнообразной молекулярной структурой. Это позволило дать общую феноменологическую трактовку явления стеклования в терминах свободного объема [1] или исходя из анализа энтропии системы [2].

В обоих случаях вводится представление о замораживании при переходе в стекло некоторой доли свободного объема или энтропии соответственно.

Молекулярной причиной такого замораживания в полимерах является потеря сегментальной подвижности (точнее кооперативной подвижности звеньев), причем этот процесс является релаксационно-кинетическим [3]. В терминах активационных теорий Френкеля [4] это связано прежде всего с ростом барьеров перехода. Последнее же происходит вследствие возрастания при охлаждении роли кооперативных (коррелированных) переходов, обусловленных взаимодействием. Другими словами, звено при переходе увлекает за собой все большее число соседей. Подразделяя (для удобства анализа, а также для выяснения роли цепного строения) взаимодействия на взаимодействия ближнего порядка (т. е. между поворотными изомерами) и объемные [5], мы можем учесть влияние первых на подвижность довольно точно, а влияние вторых лишь приближенно через влияние на активационные барьеры. Тогда можно сказать, что понижение подвижности звеньев цепи при охлаждении связано как с возрастанием роли одномерной кооперативности переходов поворотных изомеров, так и с повышением барьеров этих переходов за счет объемного взаимодействия.

Вместе с тем природа перехода для систем с различным молекулярным строением может быть различной. Так, если цепи обладают сильно полярными боковыми группами или водородными связями, то фиксация поворотных изомеров за счет образования межмолекулярных спивок может оказать решающее влияние на понижение подвижности звеньев [6].

В то же время для гибкоцепных полимеров, лишенных сильно взаимодействующих боковых групп (полисилоксаны) с объемным взаимодействием ван-дер-ваальсова типа можно рассматривать структурное стеклование как процесс одномерного кооперативного замораживания поворот-

ных изомеров на цепочке, находящейся в самосогласованном ван-дер-ваальсовом поле.

Ограничивааясь пока описанием лишь термодинамических свойств этих систем выше и ниже интервала стеклования, мы можем считать долю замороженных поворотных изомеров параметром теории, действительная величина которой является предметом кинетического рассмотрения. Ниже мы рассмотрим термодинамику линейных гибкодцепных полимеров в блоке с ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

Вследствие высокой плотности полимера в блоке флуктуации плотности в нем подавлены [7], и плотность является достоверной термодинамической величиной. Тогда свободную энергию системы можно рассматривать как функцию плотности и представить в виде

$$F\{n\} = F_0\{n\} - F_{0^{3B}}\{n\} + F^{3B}\{n\}, \quad (1)$$

где  $F_0\{n\}$  — свободная энергия идеального газа цепей с заданным набором плотностей (условно обозначенном через  $n$ ) разных типов звеньев (поворотных изомеров),  $F_{0^{3B}}\{n\}$  — свободная энергия (энтропия) идеального газа звеньев с тем же набором плотностей, что и полимерная система, но только с разорванными связями,  $F^{3B}\{n\}$  — свободная энергия газа звеньев с объемным взаимодействием, которая рассматривается в приближении среднего поля Ван-дер-Ваальса. Предполагается, что высокозластическое состояние характеризуется равновесным значением плотности  $g_{0w}$  (*транс*)-звеньев, которая фиксируется или замораживается при переходе в стеклообразное состояние и при дальнейшем охлаждении уже не меняется. Как указывалось выше, действительное определение доли замороженных изомеров, зависящей в частности от скорости охлаждения, составляет задачу кинетики.

Свободная энергия идеального газа цепей (см. уравнение (1))

$$F_0\{n\} = Nf_0\{n\} - NT \ln \frac{eV}{N}, \quad (2)$$

где  $f_0\{n\}$  — свободная энергия одной цепи,  $V$  — полный объем системы,  $N$  — число цепей в системе, причем энергия здесь и ниже измеряется в градусах. Будем рассматривать каждую цепь длины  $L$  как одномерную кооперативную систему со взаимодействием ближайших соседей, причем каждое звено может находиться либо в *гош*-состоянии I, либо в *транс*-состояниях (состояние 2). Пусть  $n_1$  звеньев цепи находятся в *гош*-состоянии,  $n_2$  звеньев — в *транс*-состоянии, а число *гош* (*транс*)-участков  $k$ . Тогда выражение для свободной энергии цепочки имеет вид [8]

$$f_0\{n_1, n_2, k\} = n_1 f_1 + n_2 f_2 + k f_3 - T \{ n_1 \ln n_1 - (n_1 - k) \ln (n_1 - k) + n_2 \ln n_2 - (n_2 - k) \ln (n_2 - k) - 2k \ln k \}, \quad (3)$$

где  $f_1 = e_1 - Ts_1$  — свободная энергия на звено чистого *гош*-состояния цепи,  $f_2 = e_2 - Ts_2$  — то же, для *транс*-состояния,  $f_3 = e_3 - Ts$  — дополнительная свободная энергия за счет стыков между *транс*- и *гош*-участками (границчная свободная энергия).

Выражение для  $F^{3B}\{n\}$  дается с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Это вполне оправдано, так как плотность полимера в блоке высока, а интересующая нас область температур такова, что возможно даже  $T \geq \epsilon$ , где  $\epsilon$  — грубина ямы потенциала взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

Известно [9], что в этих условиях можно ввести понятие среднего поля, и подход Ван-дер-Ваальса для описания состояния газа звеньев оказывается наиболее предпочтительным. Кроме того, предположим, что минимальный мольный объем системы (т. е. мольный объем при  $T=0$ ) определяется ее составом или относительными долями *гош*- и *транс*-звеньев. В приближении среднего поля минимальный мольный объем системы

$v_0 = v_1\vartheta + v_2(1-\vartheta) = v_2(1+\delta\vartheta)$ , где  $\delta = (v_1 - v_2)/v_2$ , а  $v_1$  и  $v_2$  — минимальные мольные объемы гош- и транс-состояний соответственно, причем  $v_1 > v_2$  вследствие различия в способе их упаковки.

Тогда свободная энергия газа звеньев (см. уравнение (1)) [10]

$$F^{3B}\{n\} - F_0^{3B}\{n\} = -TNL \ln \left[ 1 - \frac{v_2(1+\delta\vartheta)}{v} \right] - NL \frac{a}{v}, \quad (4)$$

где  $v$  — мольный объем газа звеньев, а среднее поле, характеризуемое константой  $a$ , не зависит от состава газа звеньев.

Окончательное выражение для свободной энергии полимерной системы (уравнение (1)) для заданного набора плотностей  $\{\vartheta, \omega\}$  имеет вид

$$F\{\vartheta, \omega\} = Nf_0\{\vartheta, \omega\} - NT \ln eLv - NTL \ln \left[ 1 - \frac{v_2(1+\delta\vartheta)}{v} \right] - NL \frac{a}{v}, \quad (5)$$

где  $\omega = k/L$ , а  $f_0\{\vartheta, \omega\}$  дается выражением (3). Равновесный состав  $\{\vartheta, \omega\}$  в высокоэластическом состоянии определяется условиями  $\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_{\omega, T} = 0$  и

$\left(\frac{\partial F}{\partial \omega}\right)_{\vartheta, T} = 0$ . С учетом выражения (5) получим

$$\frac{1 - \omega/(1 - \vartheta)}{1 - \omega/\vartheta} = S\beta \quad (6)$$

$$\left(\frac{\vartheta}{\omega} - 1\right) \left(\frac{1 - \vartheta}{\omega} - 1\right) = \frac{1}{\sigma}, \quad (6a)$$

где

$$\beta = \exp \left\{ \delta v_2 \frac{\frac{1}{v}}{1 - v_2(1 + \delta\vartheta)/v} \right\}, \quad S = \exp \left\{ \frac{f_1 - f_2}{T} \right\}, \quad \sigma = \exp \left\{ - \frac{f_3}{T} \right\}$$

Уравнение состояния  $P = -\frac{1}{LN} \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T$  принимает вид

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{v} \left( \frac{1}{L} - 1 \right) + \frac{1/v}{1 - v_2(1 + \delta\vartheta)/v} - \frac{a}{Tv^2} \quad (7)$$

Тогда выражение для  $\beta$  можно переписать в виде

$$\beta = \exp \left\{ \delta v_2 \left[ \frac{P}{T} + \frac{1}{v} \left( 1 - \frac{1}{L} \right) + \frac{a}{Tv^2} \right] \right\} \quad (8)$$

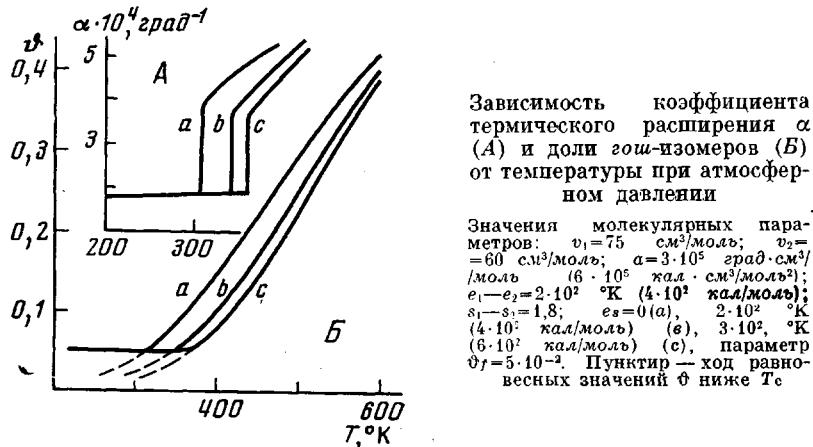
Как следует из выражения (6), влияние среднего поля на равновесный состав  $\{\vartheta, \omega\}$  сводится к переопределению константы равновесия  $S \rightarrow S\beta$ , причем при  $\delta = 0$ ,  $\beta = 1$  состав  $\{\vartheta, \omega\}$  тот же, что и в случае идеального газа цепей.

Введем в качестве параметра теории долю замороженных гош-звеньев  $\vartheta_f$ , таких, что доли поворотных изомеров замораживаются при охлаждении как только выполняется равенство  $\vartheta = \vartheta_f$ . Из уравнений (6), (6a) при  $\vartheta = \vartheta_f$  формально определяем температуру стеклования  $T_c(\vartheta_f)$ . Выше этой температуры в высокоэластической области состояния системы определяется совместным решением уравнений (6)–(8), а ниже — (в стекле) — уравнением (7) при  $\vartheta = \vartheta_f$ .

Некоторые результаты численного решения этих уравнений приведены на рисунке для типичных значений молекулярных параметров при атмосферном давлении. Подобно коэффициенту теплового расширения остал-

шые вторые производные свободной энергии испытывают при  $T = T_c$  скачок.

Наличие резкого скачка является, конечно, следствием того, что мы не рассматриваем кинетику процесса замораживания, при учете которой скачок размажется в интервал перехода. Мы видим, что увеличение граничной энергии  $e_s$  (граничая энтропия  $s$  принимается равной нулю), соответствующее росту жесткости цепи при неизменности других параметров, повышает  $T_c$ . Однако  $\vartheta_f$  зависит от  $e_s$  и от других молекулярных параметров, по-



этому приведенные результаты имеют иллюстративный смысл. Из рисунка, Б видно, что изменение параметра  $\vartheta_f$  (считая, что  $\vartheta_f$  растет с повышением скорости охлаждения) также качественно верно передает сдвиг  $T_c$ .

Существование двух механизмов теплового расширения ниже и выше  $T_c$  связано с тем, что в высокоэластической области с увеличением температуры растет доля поворотных изомеров, имеющих большой мольный объем. Это, естественно, приводит к возникновению скачка у  $\alpha$  и других вторых производных при  $T_c$ . В решеточной модели Симхи и Сомсинского [11] сходные эффекты достигаются путем введения дырок на решетке. Однако в нашем случае эти эффекты непосредственно связаны с молекулярным строением системы и, в частности, с одномерной кооперативностью цепей. Кроме того, сведение термодинамики системы к термодинамике цепочки, находящейся в самосогласованно среднем поле, упрощает рассмотрение кинетики замораживания состояний на цепи в рамках предложенной модели.

Институт химической физики АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
по биологическим испытаниям  
химических соединений

Поступила в редакцию  
16 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
2. C. B. Немилов, Физика и химия стекла, 2, 97, 193, 1976.
3. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Байера, «Мир», 1968.
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
6. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Докл. АН СССР, 72, 269, 1950.
7. Р. Браут, Фазовые переходы, «Мир», 1967.
8. А. А. Веденов, А. М. Дыхне, М. Д. Франк-Каменецкий, Успехи физ. наук, 105, 479, 1971.
9. Физика простых жидкостей. Статистическая теория, под ред. Г. Темперли, Дж. Роулинсона, Дж. Рашибрука, «Мир», 1971.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
11. R. Simha, T. Somcynsky, Macromolecules, 2, 342, 1969; J. Appl. Phys., 42, 4545, 1971.