

будет способствовать установлению детального механизма релаксационных процессов в полимерах.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
3. R. Cerf, J. Phys. et radium, 19, 122, 1958.
4. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 5, A-2, 179, 1967.
5. В. Н. Покровский, В. С. Волков, Высокомолек. соед., A20, 255, 1978.
6. K. Osaki, Advances Polymer Sci., 12, 1, 1973.

УДК 541.64:536.58

О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ И ЖЕСТКОСТИ ЦЕПЕЙ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТРУКТУРНОГО СТЕКЛОВАНИЯ

Ростиашвили В. Г., Иржак В. И.

В работе [1] была рассмотрена изотермическая релаксация объема блочного полимера. Рассмотрение основывалось на предложенной модели взаимодействующих структур дырок, возникающих при поворотно-изомерных переходах звеньев. Было показано, что наблюдаемые экспериментально аномалии температурной зависимости времени структурной релаксации (неаррениусовское поведение) качественно объясняются кооперативным характером возникновения и исчезновения дырок, вызванным их взаимодействием. Модель содержала два параметра взаимодействия: I — энергию взаимодействия ближайших по цепи поворотных изомеров, характеризующую жесткость цепи; $\lambda = \frac{1}{2} \sum_i \chi_{ij}$ — энергию объемного взаимодействия

дырок (χ_{ij} — энергия парного взаимодействия), определяемую энергией когезии среды, а также параметр h — энергию образования дырки. Было получено кинетическое уравнение для средней доли дырок s

$$-\frac{\tau}{1-\gamma} \frac{ds}{dt} = \left[s + \frac{sh\beta E}{(sh^2\beta E + e^{-2\beta I})^{1/2}} \right], \quad (1)$$

где τ — величина порядка обратной частоты колебаний поворотного изомера, $\gamma = th\beta I$, $E = -h/2 - \lambda s$, $\beta = 1/RT$, R — газовая постоянная, T — температура; уравнение (1) исследовалось при $I/\lambda \ll 1$ и $\beta I \ll 1$. При этом уравнение (1) обнаруживало сильный рост времен релаксации объема в окрестности температуры T_c , удовлетворяющей уравнению

$$\beta_s \lambda \approx 1 - I/\lambda \quad (2)$$

и интерпретируемой как температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Здесь мы хотим рассмотреть случай произвольных I/λ и βI , удовлетворяющих, однако, неравенствам

$$\frac{\beta h}{2} e^{\beta I} \ll \beta \lambda e^{\beta I} |s| \ll 1 \quad (3)$$

Разлагая правую часть (1) с учетом (3), получим уравнение

$$-\frac{\tau}{1-\gamma} \frac{ds}{dt} = ks + \eta s^3 - \zeta, \quad (4)$$

где

$$k = 1 - \beta \lambda e^{\beta I}, \quad \eta = \frac{e^{\beta I}}{2} \left(e^{2\beta I} - \frac{1}{3} \right) (\beta \lambda)^3, \quad \zeta = \frac{\beta h}{2} e^{\beta I}, \quad (4a)$$

которое при $I/\lambda \ll 1$, $\beta I \ll 1$ сводится к уравнению, рассмотренному в работе [1]. Так же, как и в работе [1], температура структурного стеклования определяется условием $k=0$, т. е.

$$\beta g \lambda e^{\beta g I} = 1 \quad (5)$$

Отсюда видно, что в случае, если жесткость цепи такова, что $I/\lambda \gg 1$ и $\beta I \gg 1$, температура перехода T_c существенно возрастает (по сравнению со случаем $I/\lambda \ll 1$ и $\beta I \ll 1$) и определяется выражением

$$\beta g I \simeq \ln \frac{I}{\lambda} - \ln \ln \frac{I}{\lambda} \quad (6)$$

Таким образом, хотя сам переход обусловлен объемным взаимодействием дырок (при $\lambda=0$ перехода вообще нет), параметр жесткости I может сильно изменить положение точки перехода.

К сожалению, в настоящее время отсутствуют какие-либо сведения о взаимодействии дырок в аморфных системах. В работе [1] предполагалось, что энергия взаимодействия дырок пропорциональна энергии когезии полимерной системы

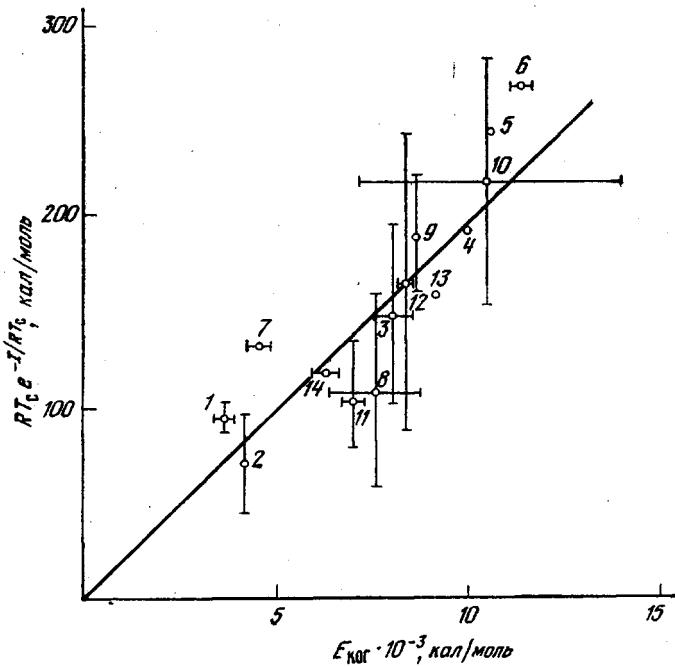
$$\lambda = c E_{\text{ког}}, \quad (7)$$

где c — безразмерная константа.

Оценка уравнения (7) позволяет провести проверку зависимости (5), используя имеющиеся в литературе данные по значениям температур стеклования T_c , энергиям когезии [2, 3] и энергии «стыка» между гомополимерами и температуры стеклования полимеров винилового ряда

№ п/п	Полимер	Энергия «стыка» $I \cdot 10^{-3}$, кал/моль	Энергия когезии $E_{\text{ког}} \cdot 10^{-3}$, кал/моль	T_c , К
1	Полипропилен	0,8–1,1	3,2–4,2	253
2	Полибутилен	0,8–1,1	4,2	228–249
3	Полистирол	1,0–1,5	7,7–8,5	373
4	Поли- <i>n</i> -хлорстирол	1,0	10,0	363
5	Поли- <i>n</i> -бромстирол	1,0	10,6	410
6	Поли- <i>n</i> -иодстирол	1,0	11,4–11,7	429
7	Поливинилхлорид	1,2	4,0–5,2	356
8	Поливинилацетат	0,8–1,5	6,4–8,8	301
9	Поликарболовая кислота	0,8–1,1	8,7	360
10	Полиметилметакрилат	0,8–1,3	7,2–14,0	378–399
11	Полиметилакрилат	0,8–1,2	6,4–7,6	279–282
12	Полизтилметакрилат	0,7–1,1	8,2–8,6	285–338
13	Поли- <i>a</i> -метилстирол	1,0–1,5	9,2	433
14	Поливиниловый спирт	0,8–1,3	5,6–7	358

и транс-поворотными изомерами I [4] («энергиям деспирализации», согласно терминологии [4]). В таблице приведены указанные величины в основном для полимеров винилового ряда с несимметричными привесками типа $(-\text{CH}_2-\text{CR}'\text{R}-)_n$, так как для них каждая мономерная единица может находиться лишь в двух поворотно-изомерных состояниях [4]. Значения I вычислили по теоретическим зависимостям [4], связывающим I с отношениями средних размеров $(\bar{h}_2/\bar{h}_{\text{св. вр}}^2)^{1/2}$ или средних дипольных моментов $(\bar{\mu}^2/mn)^{1/2}$, при использовании экспериментальных значений для $(\bar{h}^2/\bar{h}_{\text{св. вр}}^2)^{1/2}$ и $(\bar{\mu}^2/mn)^{1/2}$. Величины энергии когезии на моль поворотных изомеров (или на моль мономерных единиц, так как для рассматриваемых полимеров это одно и то же) брали либо из эксперимента, либо вычисляли согласно методу групповой аддитивности [2]. Следует отметить, что при достаточно сильном разбросе данные по энергиям когезии все же более непосредственно связаны с экспериментом, чем значения энергии «стыка» I , зависящие от предположений о строении цепи (величины валентных углов, наличия крутильных колебаний, числа поворотных изомеров и разности энергий между ними) [4].



Сопоставление теоретической зависимости (5) с литературными данными по энергиям когезии и энергиям «стыка», представленными в таблице. Цифры у точек соответствуют номерам в таблице

Из рисунка следует оценка $c \approx 2 \cdot 10^{-2}$, это дает $I/\lambda \approx 10-100$ и позволяет заключить, что выполняется предельный случай $I/\lambda \gg 1$ и справедливо выражение (6), а энергия взаимодействия дырок $\lambda \approx 10-100$ кал/моль. То, что I сильнее, чем λ , влияет на положение точки перехода (хотя сам факт перехода обусловлен ненулевым λ), по-видимому, объясняет обнаруженные эмпирические корреляции между $(\hbar^2/\hbar_{\text{св. вр}}^2)^n$ и T_c [5].

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Ростиашвили, И. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., А20, 1458, 1978.
2. Д. В. Ван Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
3. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Штыцки, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
5. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А13, 2733, 1971.

УДК 541.64:532.77:547.422

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ «ЖИВЫХ» ПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С ЦЕЗИЕВЫМ ПРОТИВОИОНОМ

Берминова И. В., Панайотов И. М., Цветанов Хр. Б.

В работе [1] было показано, что полимерные цепи, образующиеся при полимеризации окиси этилена (ОЭ) в ТГФ с противоионом K^+ , способны конкурировать с растворителем при сольватации активного центра. При этом, если цепь ПОЭ состоит более чем из трех звеньев ОЭ, не наблюдается повышения константы диссоциации ионных пар с увеличением числа звеньев ОЭ.

Цель настоящей работы — установление влияния длины цепи ПОЭ на ионное равновесие при полимеризации ОЭ с противоионом Cs^+ . Известно, что ТГФ плохо сольватирует относительно большой ион цезия, в то время