

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ И ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Беляев О.Ф., Айвазов А.Б., Зеленев Ю.В.

В работе [1] было показано, что температура стеклования T_c многих статистических сополимеров хорошо описывается экспериментальной формулой вида

$$T_c = W_1 \cdot T_{c_1} + W_2 T_{c_2} - \psi W_1 W_2, \quad (1)$$

где T_{c_1} , T_{c_2} , W_1 , W_2 — температуры стеклования и весовые доли компонентов в системе, ψ — параметр, величина которого зависит от вида компонент, но не от доли их содержания в системе. Как полагают авторы цитированной выше работы, параметр ψ определяется энергией взаимодействия компонентов.

В данной работе сделана попытка теоретического обоснования формулы (1) и определения значения параметра ψ с тем, чтобы данную формулу или ей аналогичную можно было бы использовать для оценки энергии взаимодействия компонентов в тех системах, которые подчиняются этим уравнениям.

Коэффициент теплового расширения полимеров при температурах выше температуры стеклования, как известно, значительно больше, чем при температурах ниже температуры стеклования. Разницу в коэффициентах расширения легко объяснить, если предположить, что увеличение объема полимера выше температуры стеклования происходит за счет двух факторов: увеличения амплитуды ангармонических колебаний атомов и увеличения в полимере количества вакантных мест-дырок. Ниже температуры стеклования из-за большой вязкости системы, препятствующей перегруппировке атомов, изменения количества дырок в ней не происходит и расширение полимера осуществляется лишь за счет увеличения амплитуды ангармонических колебаний. Согласно работе [2], температура стеклования характеризуется определенной объемной долей дырок в системе, равной доле свободного объема при температуре стеклования. Эта величина в настоящее время принимается равной 0,0235 [3].

Согласно Френкелю [4], объемную долю ψ дырок в системе при температуре T можно определить из выражения

$$\psi = \exp(-\varepsilon/kT), \quad (2)$$

где ε — энергия образования дырки, k — постоянная Больцмана. Это выражение применимо для температурного участка выше температуры стеклования. Поскольку температура стеклования является нижней границей этого участка, то данное выражение применимо и для нее [2].

Энергию образования дырки можно рассчитать, воспользовавшись решеточной моделью полимерного раствора. Пусть в системе имеется n дырок, причем каждая дырка занимает одну ячейку. Число ячеек, занятых первым компонентом, обозначим через n_1 , вторым — через n_2 . Компоненты могут входить в одну молекулу, образуя сополимер, или входить в разные молекулы, тогда будем иметь смесь двух полимеров. Для большей общности мы рассмотрим два случая: случай статистических сополимеров и случай гомогенных смесей полимеров.

Всего у дырок в системе имеется nz контактов (z — координационное число решетки), у первого компонента $n_1(z-2)$, а у второго $n_2(z-2)$ контактов. ($z-2$) появилось потому, что вокруг каждой ячейки, занятой компонентом, имеются две ячейки, занятые соседями по цепи.

Используем атермическое приближение, т. е. будем полагать, что как в статистических сополимерах, так и в гомогенных смесях полимеров компоненты и дырки распределены в системе случайным образом. Применив обычный метод расчета, нетрудно показать, что энергия E системы с дырками должна определяться выражением

$$E = \frac{n_1^2(z-2)\varepsilon_{11}}{2(n_1+n_2+n)} + \frac{n_2^2(z-2)\varepsilon_{22}}{2(n_1+n_2+n)} + \frac{n_1n_2(z-2)\varepsilon_{12}}{n_1+n_2+n},$$

где ε_{11} , ε_{12} , ε_{22} — представляют собой энергию взаимодействия компонентов: 1–1, 1–2 и 2–2 в расчете на один контакт.

Положив число дырок в этом выражении равным нулю, получим энергию системы без дырок. Вычитая энергию системы без дырок из энергии системы с дырками и разделив разность на число дырок, получим энергию образования дырки ε

$$\varepsilon = -\varphi_1 \frac{\varepsilon_{11}(z-2)}{2} - \varphi_2 \frac{\varepsilon_{22}(z-2)}{2} + \varphi_1\varphi_2(z-2)\Delta\varepsilon_{12},$$

где $\Delta\varepsilon_{12} = \frac{1}{2}(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \varepsilon_{12}$. Величина, равная $2\Delta\varepsilon_{12}$, представляет собой энергию, которая выделяется ($\Delta\varepsilon_{12} > 0$) или поглощается ($\Delta\varepsilon_{12} < 0$) в том случае, когда разрушается по одному контакту 1–1 и 2–2 и вместо них образуется два контакта типа 1–2.

Подставляя энергию дырки в выражение (2), записывая это выражение для температуры стеклования, логарифмируя и разрешая относительно температуры стеклования, получим

$$T_c = \varphi_1 \frac{\varepsilon_{11}(z-2)}{2k \ln 0,0235} + \varphi_2 \frac{\varepsilon_{22}(z-2)}{2k \ln 0,0235} - \varphi_1\varphi_2 \frac{(z-2)\Delta\varepsilon_{12}}{k \ln 0,0235}$$

Если в этом выражении положить φ_1 или φ_2 равными нулю, то видно, что $\frac{\varepsilon_{11}(z-2)}{2k \ln 0,0235} = T_{c1}$ и $\frac{\varepsilon_{22}(z-2)}{2k \ln 0,0235} = T_{c2}$. Учитывая это и вычислив $\ln 0,0235$,

будем иметь

$$T_c = \varphi_1 T_{c1} + \varphi_2 T_{c2} + 0,267 \frac{(z-2)\Delta\varepsilon_{12}}{k} \varphi_1\varphi_2 \quad (3)$$

Параметр $\Delta\varepsilon_{12}$ является константой, зависящей от природы компонентов, но не от доли содержания их в системе, и характеризует энергию взаимодействия компонентов.

Поскольку плотности большинства полимеров близки, выражения (1) и (3) практически мало отличаются друг от друга. Роль параметра ψ играет величина $\left[-0,267 \frac{(z-2)\Delta\varepsilon_{12}}{k} \right]$.

На практике величина $\Delta\varepsilon_{12}$ используется довольно редко. Вместо нее обычно используют так называемый параметр Хаггинса $\chi = \frac{(z-2)\Delta\varepsilon_{12}}{kT}$,

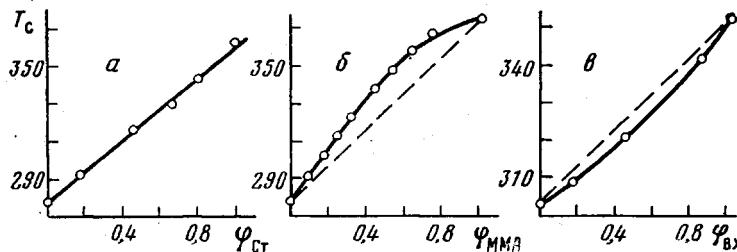
который характеризует избыточную энергию взаимодействия в системе, приходящуюся на элемент объема одного из компонентов, занимающего одну ячейку решетки ($kT\chi$ — разность энергий элемента объема одного из компонентов, занимающего одну ячейку решетки, помещенного в чистый тот же компонент и в чистый другой компонент). Используя параметр Хаггинса, выражение (3) можно окончательно записать

$$T_c = \frac{\varphi_1 T_{c1} + \varphi_2 T_{c2}}{1 - 0,267\chi\varphi_1\varphi_2} \quad (4)$$

Проанализируем теперь выражения (3) и (4). Если $\Delta\varepsilon_{12}=0$ ($\chi=0$), то температура стеклования системы аддитивно складывается из температур

стеклования отдельных компонентов. Если $\Delta\varepsilon_{12}>0$ ($\chi>0$), т. е. если разрыв по одному контакту 1—1 и 2—2 требует меньшей энергии, чем ее выделяется при образовании двух контактов типа 1—2, то температура стеклования будет больше аддитивной. Наконец, если $\Delta\varepsilon_{12}<0$ ($\chi<0$), т. е. если разрыв по одному контакту типа 1—1 и 2—2 требует большей энергии, чем ее выделяется при образовании двух контактов типа 1—2, температура стеклования будет меньше аддитивной. В эксперименте наблюдаются все три случая [5].

Температура стеклования в литературе обычно приводится в функции от весовой доли одного из компонентов. Перестраиваая эти зависимости в



Зависимость температуры стеклования некоторых статистических сополимеров от состава: а — метилакрилат — стирол (Ст), б — метилакрилат — метилметакрилат (ММА), в — винилацетат — винилхлорид (ВХ)

функции от объемной доли, нетрудно из полученных графиков определить параметр Хаггинаса для данной системы. На рисунке приведены зависимости температур стеклования некоторых сополимеров от объемной доли одного из компонентов. Точками показаны экспериментальные данные, взятые из работы [5], сплошные кривые построены согласно уравнению (4), принимая для сополимера метилакрилат — стирол $\chi=0$, метилакрилат — метилметакрилат $\chi=0,786$, винилацетат — винилхлорид $\chi=-0,235$. Экспериментальные точки довольно хорошо ложатся на теоретические кривые. Небольшие расхождения могут быть связаны с ограниченной применимостью использованного допущения о случайному распределении в системе компонентов и дырок. Очевидно, что при значительных отклонениях $\Delta\varepsilon_{12}$ (или χ) от нуля при его положительных значениях вероятность размещения различных компонент по соседству друг с другом будет увеличиваться, а вероятность образования дырок в тех местах, где контактов двух компонент больше, будет уменьшаться. Наоборот, если $\Delta\varepsilon_{12}$ (или χ) велико и отрицательно, вероятность размещения различных компонент по соседству друг с другом будет уменьшаться, а вероятность образования дырок в тех местах, где таких контактов больше, будет увеличиваться, поскольку образование их в данном случае потребует меньшей энергии.

Таким образом, уравнение (4) достаточно удовлетворительно описывает в ряде случаев отклонение температуры стеклования от аддитивности и его можно использовать для оценки избыточной энергии взаимодействия различных компонентов сополимера друг с другом.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
4 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. G. K. Dyvik, W. F. Bartoe, N. S. Steck, SPE trans. 4, 98, 1964.
2. M. Hirai, H. Eiring, J. Polymer Sci., 37, 51, 1959.
3. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 47, 332, 1978.
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975.
5. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z.-Polymere, 190, 16, 1963.