

О ТЕРМОДИНАМИКЕ РАСПЛАВОВ ГИБКОЦЕННЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ

Голубев В. М.

Изменение равновесных свойств полимеров в гомологических рядах представляет известный теоретический интерес и имеет большое прикладное значение. Существующий экспериментальный материал показывает, что многие термодинамические характеристики линейных полимеров в расплаве описываются при постоянных температуре T и давлении p линейными функциями от обратной молекулярной массы [1–10]. Теоретическое объяснение этих зависимостей обычно основано на концепции свободного объема [2, 3, 7]. Другое направление поисков предполагает аддитивность мольных вкладов от концевых групп и средних звеньев цепи [4–6, 8], причем полимер предлагается рассматривать как квазибинарную систему, состоящую из этих групп и звеньев [5, 6]. Но из-за большого числа приближений теорию свободного объема нельзя отнести к строгой статистической теории [11], а аддитивность свойств является приближенным полуэмпирическим выводом, который вряд ли может претендовать на широкие обобщения. В рамках этих теоретических разработок не удается описать надежно влияние распределения по ММ на свойства полимеров. Остаются, однако, неисследованными другие возможные следствия, которые можно извлечь из представлений о полимере как квазибинарной системе. В связи с этим особый интерес приобретает принцип конгруэнтности Бренстеда, согласно которому свойства гомологической смеси цепных молекул определяются их среднечисленной длиной [12, 13]. Этот принцип, очевидно, легко перефразировать (не меняя существа дела), заменив среднюю длину цепей на концентрацию концов этих цепей. На основе принципа конгруэнтности получены эмпирические формулы для описания энталпии и объема смешения некоторых n -алканов [14]. Это обстоятельство, а также отмеченная универсальность зависимости ряда свойств полимеров от обратной ММ, по-видимому, не случайны и свидетельствуют о существовании аналогичных закономерностей для характеристических термодинамических функций полимеров в гомологических рядах. Исходя из этого и используя понятие квазибинарной системы, в данной работе предпринята попытка отыскать общие теоретические соотношения для зависимости термодинамических величин от ММ полимерного расплава (жидкости).

Как известно, тепловое движение полимеров в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях осуществляется за счет движения элементов цепных молекул – сегментов [15]. В этих условиях тепловое движение концов цепи происходит также независимо от движения ее в целом [16]. Поэтому будем считать элементарные звенья цепи и концевые группы квазисвободными единицами или квазичастицами разной природы. Замена сегментов на повторяющиеся звенья ничего принципиально не меняет в структуре термодинамических функций полимера, так же как и в статистике разбавленных растворов полимеров [17]. Примем далее во внимание гипотезу о тождественности взаимодействия между звеньями независимо от того, каким макромолекулам они принадлежат (одной и той же или разным). Все это позволяет сформулировать следующий основной постулат: в функцию состояния равновесного расплава полимера число звеньев и число концевых групп можно ввести в качестве переменных или компонентов системы независимо от того, к какой цепи они принадлежат. Другими словами, это применение метода Гиббса [18] к полимерной системе, которая представлена как разбавленный квази раствор концевых групп в среде звеньев макромолекул, что, очевидно, неприемлемо

для слишком коротких цепей. Исходя из величины статистического сегмента макромолекул в невозмущенном состоянии [19] можно полагать, что нижний предел по степени полимеризации для обычных гибкоцепных полимеров составляет около 10. Это требование исключает из рассмотрения также смеси полимеров с их низкомолекулярными гомологами. При этих ограничениях исходный постулат позволяет представить зависимость равновесных свойств полимера от ММ в виде степенного ряда по малому параметру — концентрации концевых групп или (что то же самое) по обратной величине среднечисленной степени полимеризации. Структура этих зависимостей такова, что для надежной экстраполяции свойств в область предельно высоких ММ достаточно исследовать образцы со степенью полимеризации примерно от 20 до 100–200, чтобы перекрыть не менее 4/5 полного диапазона по ММ. Возможность получения полимеров с такими степенями полимеризации в состоянии равновесного расплава в реальном масштабе времени не встречает каких-либо принципиальных возражений. Степенные ряды по обратной длине цепи, основанные на принципе конгруэнтности, уже применяли для конфигурационной энталпии или энталпии смешения [13, 14]. Но энталпия не является характеристической функцией в переменных p и T , поэтому применение этих разложений весьма ограничено. С целью получения более полной информации о термодинамике расплава полимера будет рассмотрена свободная энергия Гиббса (термодинамический потенциал). Разложение этой функции в ряд выполним по схеме, предложенной Ландау и Лифшицем для разбавленных растворов [20]. Есть, однако, одна важная особенность при использовании указанного вывода для полимерной жидкости. Она состоит в том, что в статистическом интеграле надо учитывать не перестановки концевых групп, а перестановки неразличимых цепных молекул. Поскольку другие отличия сводятся лишь к замене актов введения частиц вещества в растворитель на акты разрыва произвольным образом гипотетической бесконечной цепи и присоединения к образовавшимся концам функциональных групп, этот вывод полностью опущен.

Пусть расплав линейного полимера содержит N молей звеньев и n молей концевых групп, причем N в пределе бесконечно большое число, а $n \gg 1$. Для упрощения дальнейших выкладок принимаем, что концевые группы одинаковы, поэтому $n/2 = N_z$ — общее число макромолекул. Тогда для свободной энергии Гиббса $G_n(p, T, N, n)$ имеем, следя работе [20], с точностью до квадратичного члена

$$G_n = G_0 + RT \sum_z N_z \ln(N_z/eN) + nf + (n^2/2N)g, \quad (1)$$

где $G_0(p, T, N)$ — свободная энергия системы с бесконечной цепью, R — газовая постоянная, $f(p, T)$ и $g(p, T)$ — функции давления и температуры, N_z — число макромолекул со степенью полимеризации z , так что $\sum N_z = N$. Функции f и g в общем случае зависят от природы концевых групп в отличие от G_0 . При выводе формулы (1) использовано то обстоятельство, что G_n должна быть однородной функцией первого порядка по отношению к N и n . Это означает также, что величина G_0 должна быть такой же функцией от N , т. е.

$$G_0 = N \mu_N^0,$$

где через $\mu_N^0(p, T)$ обозначен химический потенциал звеньев в полимере с бесконечной ММ. Однородность по N легко проверить, если учесть, что $N = (n/2)z_n = N_z z_n$, где $z_n = \sum z N_z / N$ — среднечисленная степень полимеризации. Отсюда заменой переменных формулу (1) можно представить как

$$G_n = \mathcal{N} \left[z_n \mu_N^0 + RT \sum x_z \ln(x_z/ez_n) + 2f + 2g/z_n \right], \quad (2)$$

где $x_z = \mathcal{N}_z / \mathcal{N}$. Из формулы (2) видно, что функция G_n удовлетворяет требованию аддитивности и по отношению к числу цепей при заданном распределении их по длине. Для каждого из членов полимергомологического ряда, очевидно, можно записать

$$G_n = N \mu_N^0 + RT \mathcal{N} \ln(\mathcal{N}/eN) + nf + (n^2/2N) g \quad (3)$$

Из формул (1) – (3) обычным образом легко найти остальные термодинамические функции. Для энтропии S_n и объема V_n имеем, например

$$S_n = S_0 - R \sum \mathcal{N}_z \ln(\mathcal{N}_z/eN) - n(\partial f/\partial T)_p - (n^2/2N)(\partial g/\partial T)_p, \quad (4)$$

$$V_n = V_0 + n(\partial f/\partial p)_T + (n^2/2N)(\partial g/\partial p)_T, \quad (5)$$

где S_0 и V_0 – энтропия и объем полимера с бесконечной ММ.

Таким образом, введение понятия о звеньях и концевых группах как компонентах расплава линейного полимера дает возможность строго решить поставленную задачу. Полученные выше соотношения могут служить основой для количественного описания изменения термодинамических функций полимера как в гомологических рядах, так и в смесях полимергомологов. Детальный анализ этих вопросов выходит за рамки данного сообщения. Попытаемся обратить внимание лишь на некоторые из самых общих следствий, вытекающих из этих соотношений. Используя формулу (5), можно показать, что удельный объем полимера определяется только среднечисленной ММ независимо от ММР. Этот же вывод относится к удельной теплоемкости, коэффициентам теплового расширения и изотермического сжатия. Это позволяет существенно упростить задачу определения перечисленных характеристик, так как для исследования можно использовать полидисперсные образцы. Из формулы (4) следует, что широко используемая пропорциональность мольной энтропии числу атомов в цепях углеводородов [21] неточна из-за пренебрежения не только нелинейными членами ряда, но и логарифмическим членом. В случае полидисперсных образцов величины G_n и S_n зависят также от ММР. Это обстоятельство дает возможность определить характер равновесного ММР из условия минимума свободной энергии (формула (2)). Метод неопределенных множителей Лагранжа с учетом уравнений связи $\sum x_z = 1$ и $\sum z x_z = z_n$ приводит к экспоненциальному распределению

$$\ln(x_z/z_n) = -\alpha - \beta z,$$

где α и β – постоянные. Известно, что такое же распределение получается из кинетического метода на основе принципа о независимости реакционной способности групп от длины и конфигурации цепных молекул [22]. Нетрудно понять, что указанный принцип отождествляет активные центры цепей и концевые группы с компонентами системы, т. е. принцип Флори оказывается тесно связанным с исходным постулатом, и, по-видимому, именно последний можно использовать для термодинамического обоснования этого принципа в случае расплавов линейных полимеров.

Рассмотрим коротко вопросы, касающиеся термодинамических функций смешения полимергомологов. Из формул (1) и (3) можно получить выражение для свободной энергии смешения

$$\Delta G = RT \sum \mathcal{N}_z \ln(N_z/N) + 2 \left[\mathcal{N}^2/N - \sum (\mathcal{N}_z^2/N_z) \right] g, \quad (6)$$

где N_z – число звеньев в макромолекулах со степенью полимеризации z , а $N = \sum N_z$. Первая составляющая в правой части формулы (6) соответствует результату, полученному в решеточной теории [23] для смеси полимергомологов. Поэтому последняя является частным случаем изложенного здесь

более общего подхода, точнее, его первым приближением. Отсюда следует, кроме того, что решеточная теория не пригодна для описания смесей полимеров с низкомолекулярными членами того же полимергомологического ряда. Выявленное расхождение решеточной теории с экспериментом для растворов, полидиметилсилооксана в низкомолекулярном ПДМС со степенью полимеризации 2 [24] подтверждает этот вывод. Формула (6) показывает далее, что свободная энергия и другие термодинамические функции смешения зависят не только от среднечисленной ММ, но и от ММР смеси. Следовательно, принцип конгруэнтности в своей начальной формулировке справедлив лишь в первом приближении. При этом использование его для смесей, содержащих гомологи с очень низкими степенями полимеризации, также сомнительно с позиций изложенной здесь теории.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
10 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 343.
2. Т. Г. Fox, Р. І. Flory, J. Polymer Sci., 14, 315, 1954; J. Appl. Phys., 21, 581, 1950.
3. Т. Г. Fox, S. Loshaek, J. Polymer Sci., 15, 371, 1955.
4. K. Ueberreitor, G. Canig, Z. Naturforsch., 6a, 554, 1951.
5. K. Ueberreitor, E. Otto-Laupenmuhlen, Z. Naturforsch., 8a, 664, 1953.
6. K. Ueberreitor, U. Rohde-Liebenau, Makromolek. Chem., 49, 164, 1961.
7. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
8. J. Géczky, Plaste und Kautschuk, 13, 11, 1966.
9. W. Scholtan, L. Ying, Makromolek. Chem., 108, 104, 1967.
10. H. Shih, Р. І. Flory, Rubber Chem. and Technol., 46, 331, 1973.
11. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, 1961.
12. H. C. Longuet-Higgins, Disc. Faraday Soc., 1953, № 15, 73.
13. D. Patterson, S. N. Bhattacharyya, P. Picker, Trans. Faraday Soc., 64, 648, 1968.
14. J. Hijmans, Th. Holleman, Advances Chem. Phys., 16, 223, 1969.
15. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 80.
16. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 190.
17. A. R. Khokhlov, Polymer, 19, 1387, 1978.
18. А. Мюнстер, Химическая термодинамика, «Мир», 1971, стр. 67.
19. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 286.
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Либшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964, стр. 330.
21. Краткий справочник физико-химических величин, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равдела, «Химия», 1974, стр. 87.
22. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975, стр. 26.
23. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
24. R. G. Kirste, B. R. Lehnert, Makromolek. Chem., 177, 1137, 1976.

УДК 541.64:547.65

ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ НА ОСНОВЕ 1,1'-бис-НАФТИЛ-4,4',5,5',8,8'-ГЕКСАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Полина Т. В.,
Соломатин Г. Г.*

Одним из направлений развития химии полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ) является сообщение этим полимерам структуры, максимально приближенной к полностью лестничным системам, что достигается путем использования в качестве исходных соединений диангидридов перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой [1] и периксантеноксантен-3,4,9,10-тетракарбо-