

ПЭТФ в этаноле. Видно хорошее согласие по форме между экспериментом и расчетом. Дифференциальные кинетические кривые могут оказаться весьма удобными при определении параметров интегральных кривых, поскольку положение их максимума определяется выражением

$$\varepsilon_m \approx 2 \left(\frac{\gamma}{r_0 E \sqrt{2}} \right)^{0.5}$$

При известных значениях γ и E из этого соотношения оценивается величина r_0 — размер наиболее вероятного поверхностного дефекта, что может служить для грубой оценки качества поверхности полимера. Таким образом, приведенные результаты являются подтверждением сделанного ранее вывода о том, что зарождение микротрешины на поверхности полимера происходит в момент нарушения экспериментального условия стабильности поверхностного дефекта, определяемого критерием гриффитовского типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2192.
2. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 218.
3. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2149.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.XII.1984

УДК 541.64:536.7

О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ

Филиппов Л. П.

Цель работы — рассмотрение возможности использования для полимеров ряда закономерностей и соотношений, найденных в процессе разработки методов прогнозирования теплофизических свойств жидкостей [1, 2]. Один из существенных элементов обобщенного описания свойств — использование соотношений между безразмерными величинами. Образование безразмерных плотности и температуры в методах термодинамического подобия для мономерных веществ чаще всего проводится путем использования в качестве параметров приведения критической плотности ρ_k и температуры T_k . Чем заменить эти величины для полимеров? Рассмотрим простейшее приближенное соотношение, позволяющее определять из экспериментальных данных ρ_k и T_k [3]

$$\frac{\rho}{\rho_k} = 4 - 2 \frac{T}{T_k} \quad (1)$$

Для полимеров это будут некоторые эффективные величины ρ_k^* и T_k^* . При известной величине коэффициента теплового расширения α из формулы (1) следует формула для оценки ρ_k и T_k

$$\rho_k^* = \frac{\rho}{4} (1 + \alpha T), \quad T_k^* = \frac{T}{2} \left(\frac{1}{\alpha T} + 1 \right) \quad (2)$$

Использование данных для ρ и α при 293 К из работы [4] позволяет определить обе величины ρ_k^* и T_k^* для полимеров. При этом получаются

следующие результаты.

$$1. \text{ Значения эффективных объемов } V_k = \frac{M}{\rho_k^*} \quad \text{где } M - \text{ММ сегмента,}$$

для аморфных и незастеклованных полимеров практически совпадает с расчетами V_k^* по инкрементам из работ [1, 2]. Это подтверждает рис. 1, где сопоставлены значения, найденные из формулы (2), с полученными как сумма инкрементов

$$V_k = \sum_i V_i^{(k)} \quad (3)$$

(согласие простирается и до значений V_k вдвое больших, чем на рис. 1; так, для полидодецилметакрилата по формуле (2) $V_k^* = 922 \cdot 10^{-6}$, по формуле (3) $V_k^* = 927 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}.$

2. Значения T_k^* оказываются почти одинаковыми для разных полимеров из той же группы, но никак не коррелируют с другой характерной температурой — температурой стеклования T_c . Из рис. 2 видно, что значения T_k^* лежат вблизи 900 К несмотря на то, что T_c меняется в ~3 раза. Отсюда следует существенный вывод: для полимеров постоянная температура (в частности, 293 К) является соответственной температурой.

3. При постоянстве T_k^* и T из формулы (1) следует, что $\rho \sim \rho_k^*$. Обработка экспериментальных данных работы [4] для 293 К дает

$$\frac{\rho V_k}{M} = 3,40 \quad (4)$$

для $V_k = \sum_i V_i^{(k)}$ (при подстановке $T_k^* \approx 920 \text{ К}$ в соотношение (1), для формулы (4) получается 3,36).

Обратные расчеты плотности на основе формулы (4) обеспечивают определение плотности аморфных и застеклованных полимеров (60 веществ из работы [4]) с погрешностью ~2%. Сделанные выше выводы позволяют понять, почему для расчетов ρ при фиксированной комнатной температуре оказывается эффективным инкрементный метод расчета. Если бы не постоянство T_k^* , такой метод был бы значительно менее осмысленным.

В сравнении с формулой (4) методика расчета V по инкрементам, описанная в работе [4], имеет мало преимуществ. В 1,5 раза меньшее отличие от эксперимента достигнуто за счет значительно (в ~1,5 раза) большего набора инкрементов (в наборе работы [4] введены даже различные значения группы COO в акриловой кислоте и в иных веществах).

С точки зрения формулы (4) становится понятной наблюдающаяся пропорциональность V и ван-дер-ваальсова объема молекул V_w . Она является прямым следствием пропорциональности V_w и V_k [5].

4. Следующий уровень понимания закономерностей, относящихся к эффективным значениям ρ_k^* и T_k^* полимеров, достигается привлечением соотношения, связывающего T_k с характеристиками атомов молекул, значениями c_i , параметрами дисперсионного взаимодействия атомов i -го сорта друг с другом. Это соотношение имеет вид [1, 2]

$$10^{-3} \cdot \frac{T_k^{0,5} V_k}{\sum_i \sqrt{c_i}} = f(A), \quad (5)$$

где $f(A)$ — однозначная функция критерия подобия индивидуальной характеристики молекул A , определяющей ее принадлежность к той или иной группе термодинамически подобных [3].

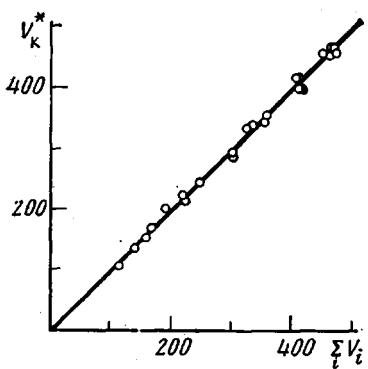


Рис. 1

Рис. 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных эффективных объемов полимеров

Рис. 2. Проверка отсутствия корреляции между эффективной температурой T_k^* и температурой стеклования

Рис. 3. Сопоставление значений эффективных объемов V_k^* , найденных из данных по сжимаемости, с результатами расчетов, вычисленными инкрементным методом

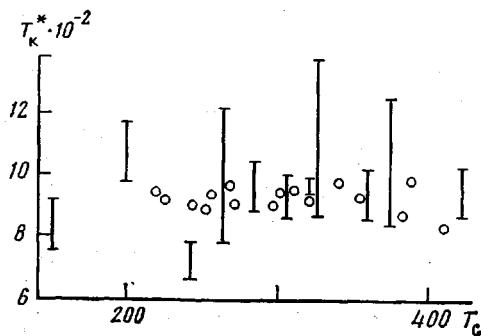


Рис. 2

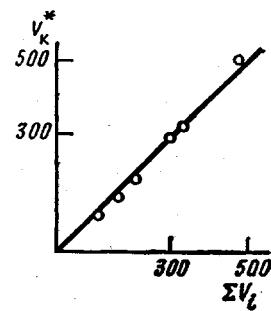


Рис. 3

С точки зрения соотношения (5) приближенное постоянство T_k^* полимеров можно рассматривать как результат приближенного постоянства отношения $V_k / \sum_i \bar{V}_{c_i}$ при постоянном, одинаковом для всех полимеров, значении f . В наличии параллелизма $\bar{V}_{c_i}^{(k)}$ и $\sum_i \bar{V}_{c_i}$ для большинства сегментов полимеров можно непосредственно убедиться при сопоставлении этих величин на основе таблиц инкрементов $\bar{V}_{c_i}^{(k)}$ и \bar{V}_{c_i} из работ [1, 2]. Этот результат — следствие отмечавшейся ранее [1] приближенной пропорциональности значений \bar{V}_{c_i} и σ_i^3 , где σ_i — ван-дер-ваальсов диаметр атомов.

Для определения значений f можно ввести соотношение (5) в формулу (1), что дает

$$f = \frac{2,42}{\left[4 - \left(\sum_i V_{i0}/M \right) \right]} \cdot \frac{\left(\sum_i V_i/100 \right)}{\sum_i \bar{V}_{c_i}} \quad (6)$$

Тем самым можно найти значения f по данным для плотности каждого полимера, убедиться в постоянстве этой величины. Из данных для 60 веществ (аморфных и застеклованных) получено значение $f=0,88$ с дисперсией $\sim 0,5\%$. Сопоставление с известной функцией $f(A)$ приводит к выводу, что значения f также характерны для молекул углеводородов типа гексадекана.

5. Соотношение (5) с найденным значением f можно использовать для уточнения значений T_k^* полимеров. Результаты расчетов позволяют выяснить, что T_k^* для 1/3 веществ лежит в интервале 900–1000 К, для 1/2 – в интервале 1000–1100 К. Наименьшую критическую температуру имеет ПТФЭ (660 К), наиболее высокая T_k^* – у ПС, $T_k^*=1200$ К.

6. Из формулы (1) для коэффициента расширения α получается формула

$$\alpha T = \frac{\tau}{2-\tau}, \quad \tau = T/T_k^*. \quad (7)$$

Подстановка для T_k^* найденного ранее «среднего» значения 920 К дает для $T=293$ К

$$\alpha \approx 6 \cdot 10^{-4} K^{-1} \quad (8)$$

Отличия экспериментальных данных от этой ориентировочной величины, как правило, не превышают различия в значениях α по разным источникам.

Далее рассмотрим возможность определить характерный «критический» объем полимеров из данных по сжимаемости β_T , на основе связи этой величины с приведенным объемом [1]

$$\frac{RT}{V} \beta_T = 120(V/V_k)^8 \quad (9)$$

Из соотношения (9) получаем

$$V_k^* = V_{293} \cdot 1,82 \left[\frac{VK}{293R} \right]^{1/8}, \quad (10)$$

где K – объемный модуль упругости. Сравнение результатов расчета по формуле (10) со значениями, найденными суммированием инкрементов по формуле (3), приведено на рис. 3.

Для расчетов V_k^* еще более удобна разновидность формулы (10), выражающая эту величину через скорость звука c [6].

$$V_k^* = 1,76V \left(\frac{Mu^2}{RT} \right)^{1/4} \quad (11)$$

Ниже приведены расчеты V_k^* для ПММА разной степени полимеризации [7] (данные для 291 К).

$M \cdot 10^{-4}$	3	4.2	2.7
$\rho, \text{ кг}/\text{м}^3$	1185	1190	1200
$u, \text{ м}/\text{с}$	2590	2618	2750
$V_k^*, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot 10^6$ (11)	300	300	301
$V_k^*, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot 10^6$ (3)	300	300	300

Еще одна возможность определения эффективного критического объема полимеров основана на связи между V_k^* и поверхностным натяжением. В работе [8] было показано, что популярная в физической химии величина парабора P представляет собой «замаскированный» критический объем

$$P = V\delta'' = V_k(0,0741\delta)^{1/4}, \quad (12)$$

где δ – масштабный параметр поверхностного натяжения. Величина δ'' очень слабо меняется от вещества к веществу, оставаясь почти постоянной. Для углеводородов, согласно работе [8], $\delta'' = 5,62 \left(\frac{H}{m} \right)^{1/4}$. При таком

значении δ^u из формулы (12) получается

$$V_k^* = 7,53V\sigma^u \quad (13)$$

для σ в Н/м.

Значения V_k^* , найденные по этой формуле, согласуются с инкрементными расчетами по формуле (3), но лучшие результаты дает скорректированная на 4% формула

$$V_k^* = 7,82V\sigma^u \quad (14)$$

Расчет V_k^* по формуле (14) на основе данных для поверхностного напряжения из работы [4] дает значения, согласующиеся с инкрементными расчетами со средним отклонением в 4%, что соответствует различным значениям σ , найденным разными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов Л. П. Инж.-физ. журн., 1983, т. 44, № 5, с. 839.
2. Филиппов Л. П. Закон соответственных состояний. М.: Изд-во МГУ, 1983. 87 с.
3. Филиппов Л. П. Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. 255 с.
4. Ван-Кравелен Д. К. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414 с.
5. Охочимский А. Д. Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 5, с. 1313.
6. Филиппов Л. П. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 7, с. 1780.
7. Буниев И. В. В кн.: Применение ультраакустики к исследованию веществ. М.: Моск. обл. пед. ин-т, 1957, вып. 5, с. 101.
8. Филиппов Л. П. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 3, с. 744.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.XII.1984

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ЗАЦЕПЛЕНИЙ НА ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛЫ

Покровский В. Н., Кокорин Ю. К.

В настоящее время наиболее результативный подход в теории динамических свойств линейных неразбавленных полимеров связан с одномолекулярным приближением, суть которого состоит в рассмотрении динамики одной цепи при ограничениях на ее движение, имитирующих влияние окружающих цепей [1–3].

В термодинамически равновесном случае эти ограничения удачно могут быть заданы как трубка некоторого диаметра 2ξ , внутри которой движется макромолекула [1, 2]. Рептационный характер теплового движения макромолекулы среди других, указанных де Женом [1], приводит к характерной зависимости ее коэффициента самодиффузии от длины или $MM D \sim M^{-2}$. Существуют экспериментальные свидетельства в пользу такой зависимости [4, 5].

Распространение модели рептаций на неравновесный случай, предложенное Дои и Эдвардсом [2], не оправдало ожиданий: теория [2] испытывает затруднения при объяснении эффектов вязкоупругости [6], и не верна в одномолекулярном (первом и грубом) приближении. Это связано, по-видимому, с тем, что указанные ограничения на движение макромолекулы являются статическими и слишком жесткими.

Другая формулировка неравновесной динамики предполагает [3, 7] эти ограничения динамическими: окружающие макромолекулы заменяются вязкоупругой средой. Такой подход позволяет объяснить наблюдаемое распределение времен релаксации и зависимость вязкоупругих характе-