

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. Ю. И. Матвеев, А. А. Аскадский

**АДДИТИВНАЯ СХЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ
АКТИВАЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ПОЛИМЕРАХ**

На основе анализа нелинейной модели полимерного тела, а также с использованием результатов теории молекулярного подобия получено аддитивное выражение для определения энергии активации γ -перехода. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных, показавшее хорошее их совпадение.

Прогнозирование долговечности полимеров, акустических и релаксационных свойств, сорбции и проницаемости требует знания энергий активации, связанных с различными переходами в полимерных системах. Если полимер рассматривать как линейную систему, тогда это будет набор энергий активации, обычно связываемый с движением определенной группы атомов цепи [1, 2]. Если же его рассматривать как нелинейную систему, описываемую моделью, предложенной в работе [3], необходимо знать энергию активации только элементарных актов, связанных, например, с перескоком атомов в поворотном изомере из одного состояния равновесия в другое, и которую обычно связывают с энергией активации γ -перехода. Все остальные времена релаксации, обусловленные другими переходами, выражаются через исключенную энергию активации и температурные коэффициенты, определяемые параметрами нелинейной модели [4]. Таким образом, можно найти температурную зависимость энергии активации в области α -перехода, получить формулу Вильямса — Ландела — Ферри и т. д.

Однако полученные ранее решения для нелинейной модели скорее характеризовали ее возможности. Чтобы активно использовать эту модель для расчетов конкретных полимерных систем, необходимо знать, как параметры модели связаны с химическим строением повторяющегося звена. К числу таких параметров относятся и вязкости, входящие в элементы Александрова — Лазуркина (А — Л) нелинейной модели.

Цель данной работы — показать, что из соотношений работы [4] можно получить выражения для определения энергии активации, которая фигурирует в температурных зависимостях времен релаксации (вязкости). Ниже будет видно, что энергия активации связана простыми зависимостями с температурой стеклования и поэтому для нее может быть построена аддитивная схема.

Рассмотрим выражения для времен релаксации τ_3 и τ_5 нелинейной модели, приведенные в работе [4], в области температур начала $T_{c,n}$ и конца $T_{c,k}$ стеклования. Для этого разложим τ_2/τ_5 и τ_2/τ_3 в ряд относительно температур $T_{c,k}$ и $T_{c,n}$ соответственно и ограничимся членами первого порядка малости по $T - T_{c,k}$ и $T - T_{c,n}$. Тогда

$$\frac{\tau_2}{\tau_5} \simeq \left(\frac{d}{dT} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_5} \right) \Big|_{T=T_{c,k}} \cdot (T - T_{c,k}),$$

так как

$$\tau_2/\tau_5|_{T=T_{c,k}} = 0 \quad \text{и} \quad \tau_2/\tau_3|_{T=T_{c,n}} = 0$$

(τ_2 — время релаксации одного из элементов А — Л, которое может быть выражено по формуле Аррениуса — Эйринга).

Выражения τ_2/τ_5 и τ_2/τ_3 можно записать через переменную δ_0 соответственно как

$$\frac{\tau_2}{\tau_5} \simeq \left(\frac{d}{d\delta_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_5} \right) \Big|_{T=T_{c,k}} \left(\frac{d\delta_0}{dT} \right) \Big|_{T=T_{c,k}} \cdot (T - T_{c,k})$$

$$\frac{\tau_2}{\tau_3} \simeq \left(\frac{d}{d\delta_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_3} \right) \Big|_{T=T_{c,n}} \left(\frac{d\delta_0}{dT} \right) \Big|_{T=T_{c,n}} \cdot (T - T_{c,n})$$

Поскольку, согласно работе [4], величины

$$\left(\frac{d}{d\delta_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_5} \right) \Big|_{T=T_{c,k}}$$

и $\left(\frac{d}{d\delta_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_3} \right) \Big|_{T=T_{c,n}}$ одного порядка, в дальнейшем ограничимся рассмотрением выражений τ_2/τ_5 и под $T_{c,k}$ будем подразумевать T_c . Определим $\frac{d}{dT}(\delta_0)$ при $T_{c,k}$. Так как, согласно работе [4],

$$\delta_0 = \left(1 - \frac{16}{21} \cdot \frac{K_1}{K_3} \right)^{-1}, \quad K_1 = f_1 e^{-Y_1}, \quad K_3 = f_3 e^{-Y_3}$$

$$Y_{1,3} = 1 - \sqrt{2(1 - T/T_{c,3})},$$

$$\text{то } \frac{d\delta_0}{dT} = \frac{16}{21} \delta_0^2 \frac{K_1}{K_3} \left(\frac{1}{T_{c,3}} \cdot \frac{1}{1 - Y_3} - \frac{1}{T_{c,1}} \cdot \frac{1}{1 - Y_1} \right).$$

$$\text{Отношение } \frac{K_1}{K_3} \Big|_{T=T_{c,k}} = 57/32, \quad \delta_0 = -2,8 \text{ [4]. } K_1 \text{ соответствует упругости химической связи, а } K_3 \text{ – коэффициенту упругости межмолекулярной связи, поэтому } T_{c,1} = T_d \text{ (температура начала интенсивной термодеструкции), } T_{c,3} = T_{pl} \text{ (температура плавления). Тогда}$$

$$\frac{d\delta_0}{dT} \Big|_{T=T_{c,k}} = \frac{7,6}{T_{pl}} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{T_{c,k}}{T_{pl}}}} - \frac{T_{pl}}{T_d} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{T_{c,k}}{T_d}}} \right)$$

Из работы [4] можно найти $\left(\frac{d}{d\delta_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_5} \right) \Big|_{T=T_{c,k}} \simeq -0,3$. Учитывая выражение $\frac{d\delta_0}{dT}$ и значение $\left(\frac{d}{d\delta_0} \cdot \frac{\tau_2}{\tau_5} \right) \Big|_{T=T_{c,k}}$, зависимость τ_2/τ_5 от температуры в области T_c (полагая $T_c = T_{c,k}$) можно записать как

$$\frac{\tau_2}{\tau_5} \simeq -\frac{2,3}{T_{pl}} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{T_c}{T_{pl}}}} - \frac{T_{pl}}{T_d} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{T_c}{T_d}}} \right) (T - T_c) \quad (1)$$

Полученное выражение, согласно работе [4], описывает переход в стеклообразное состояние. Можно показать, что к аналогичному виду приводится формула Бачинского. Действительно, для описания вязкости жидкостей η Бачинским [5] была предложена эмпирическая формула

$$\eta = \frac{C}{v - \omega} \quad (2)$$

Здесь v – удельный объем жидкости, ω – молекулярный предельный объем жидкости (по Бачинскому $M\omega = \sum_i \varepsilon_i$, где ε_i – инкременты атомов, образующих молекулу; M – молекулярная масса), C – константа. Выражение (2) очень хорошо описывает вязкость жидкости в широком интер-

вале температур и давлений, причем константа C может быть найдена из теории подобия молекулярных систем Камерлинг — Оннеса. Бачинским было показано [5], что для многих жидкостей выполняется соотношение

$$\frac{CM^{1/2}}{T_c^{1/2}\omega^{1/2}} = 0,531 \cdot 10^{-4}, \quad (3)$$

при этом точность определения C в зависимости от химического строения составляет $\pm 6,2\%$.

Преобразуем выражение (2). Для этого рассмотрим температурную зависимость удельного объема, которую можно записать следующим образом:

$$v = \omega [1 + \alpha_v (T - T_c)], \quad (4)$$

где α_v — коэффициент объемного расширения, который в случае потенциала «6–12», согласно работе [6], равен $1/42T_c$. Соотношение (2) с учетом формулы (4) примет следующий вид:

$$\frac{\eta_0}{\eta} = \frac{T - T_c}{42T_c} \quad (5)$$

($\eta_0 = C/\omega$). Выражение (5) будет аналогично уравнению (1), полученному из нелинейной модели, причем $\eta_0 = \eta_2 = K_1\tau_2$, а $\eta = K_1\tau_5$. Только в отличие от формулы Бачинского, которая выведена для перехода от жидкости к стеклу, искомое выражение описывает переход со стороны низких температур (переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое). Поэтому

$$\eta_2 = 2,3 \frac{T_c}{T_{пл}} \left(\sqrt{\frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_{пл}}}} - \frac{T_{пл}}{T_d} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_d}}} \right) 42\eta_0 \quad (6)$$

Из соотношения (6) можно найти выражение для энергии активации. Оценим для реальных полимерных систем величину

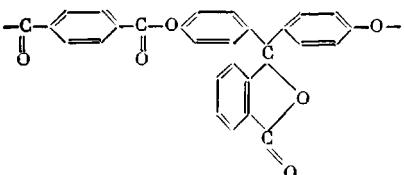
$$A = 2,3 \frac{T_c}{T_{пл}} \left(\sqrt{\frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_{пл}}}} - \frac{T_{пл}}{T_d} \cdot \sqrt{\frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_d}}} \right) 42$$

В таблице приведены исходные данные (температуры стеклования T_c , температуры плавления $T_{пл}$, температуры начала интенсивной термической деструкции T_d) и результаты расчетов величин A для ряда полимеров. Величины T_c , $T_{пл}$ и T_d , как правило, взяты из экспериментальных данных, но в ряде случаев, когда, например, полимер не кристаллизуется или когда его температура плавления лежит выше температуры начала интенсивной термической деструкции и поэтому не может быть экспериментально измерена, они найдены расчетным путем по соотношениям, приведенным в работе [6].

Результаты расчета показывают (таблица), что величина A лежит в пределах от 24 до 82. В некоторых случаях она принимает отрицательные значения. Это характерно для полимеров, у которых температура начала интенсивной термической деструкции лежит вблизи температуры стеклования, или температуры плавления и стеклования близки, т. е. для теплостойких полимеров. Как видно, найденные расчетным путем коэффициенты A у большинства полимеров больше нуля, что, согласно выражению (6), соответствует положительному значению вязкости. Так как в нелинейной модели полимерного тела вязкость связана с релаксационными механизмами, согласно теории Мандельштама — Леоновича [1], фигурирующая в наших выражениях вязкость будет второй вязкостью, поскольку предложенная нами нелинейная модель [5] описывает поведение полимерного тела с помощью набора кинетических уравнений. Однако, как видно из таблицы, у некоторых полимеров $A < 0$. Последнее означает, что

Исходные данные и результаты расчета величины A для ряда полимеров

Полимер	T_c , К	$T_{пл}$, К (эксперимент/ расчет)	T_d , К	$T_c/T_{пл}$	T_c/T_d	$T_{пл}/T_d$	A
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$	263	449/451	673	0,583	0,391	0,667	39,1
$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}}-$	378	513/509	618	0,743	0,612	0,824	46,6
$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}}-$	249	405/413	664	0,603	0,375	0,622	46,5
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	302	508/500	678	0,605	0,445	0,737	35,2
$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}}-$	453	633/625	588	0,724	0,770	1,06	-21,5
$-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	205	332/314	663	0,654	0,309	0,474	71,4
$-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	214	311/315	659	0,679	0,325	0,478	77,6
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$	254	359/387	704	0,655	0,361	0,550	64,1
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$	260	417/398	704	0,653	0,369	0,565	62,2
$-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{O}-$	150	234/234	771	0,640	0,194	0,303	82,2
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	213	410/410	713	0,519	0,575	0,299	37,8
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-$	246	438/397	651	0,620	0,379	0,609	50,9
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	206	339/348	794	0,592	0,259	0,438	60,4
$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}-\text{O}-$	198	348/356	742	0,556	0,267	0,480	50,5
$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	194	309/311	721	0,622	0,269	0,431	67,4
$-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	318	433/465	629	0,682	0,506	0,739	47,6
$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$	223	323/334	655	0,667	0,340	0,510	71,2
$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$	351	530/539	621	0,651	0,565	0,868	23,7

Полимер	T_c , К	$T_{пл}$, К (эксперимент/ расчет)	T_d , К	$T_c/T_{пл}$	T_c/T_d	$T_{пл}/T_d$	A
$-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}-$	323	499/494	622	0,654	0,519	0,794	35,1
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	323; 348	499/496	621	0,651	0,520	0,799	34,0
$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	319	467/481	653	0,662	0,488	0,737	42,5
$-\text{CH}_2-\overset{\text{ }}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}-$	298	-/458	640	0,651	0,716	0,466	44,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\overset{\text{ }}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	199	-/300	713	0,663	0,420	0,279	78,6
	620	-/801	667	0,774	0,930	1,200	-180,9

вторая вязкость этих полимеров отрицательна. Полученный результат нещен физического смысла и, как следует из работ [2, 3], связан с неравненностью среды в области температуры стеклования. Этот результат нуждается в дальнейшем анализе.

Выражение (6) с учетом $\eta_0 = C/\omega$ и $\eta_2 = \frac{h}{Nl^2q} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E^*}{kT_c}\right)$ можно записать как

$$\frac{\Delta E^*}{kT_c} = \ln\left(\frac{Nl^2q}{h} \cdot \frac{AC}{\omega}\right), \quad (7)$$

где N — число звеньев макромолекулы, l — размер звена, $q = \exp(\Delta E/kT)$, ΔE^* — разность энергий поворотных изомеров.

Рассматривая полимер в стеклообразном состоянии как замороженную жидкость и воспользовавшись данными теории молекулярного подобия Камерлинг — Оннеса, как это сделал Бачинский, можно по аналогии с формулой (3) записать выражение для C следующим образом:

$$\frac{CM^{1/b}}{T_c^{1/b}\omega^{1/b}} = 10^{-b}$$

Здесь b — величина показателя степени, которая в случае полимерных систем несколько зависит от химического строения и будет найдена в дальнейшем в процессе сравнения с конкретными характеристиками полимеров. Так как $\omega \sim N \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{повт.зв}}$, где

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{повт.зв}} -$$

$$\text{ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена, } l \sim \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3} \quad \text{и } C = \\ = 10^{-b} T_c^{1/2} \omega^{1/3} / M^{1/6}, \\ \frac{\Delta E^*}{kT_c} = 2,3 \left(27 - b + \ln \frac{AT_c^{1/2} M^{1/6}}{M_{\text{повт. зв}}} \right) \quad (8)$$

Если для реальных полимерных систем взять логарифм от средних по полимерным системам T_c , M , $M_{\text{повт. зв}}$, то оказывается, что флуктуации, обусловленные отличием параметров T_c , M и $M_{\text{повт. зв}}$ конкретной полимерной системы от средних, дают малую погрешность (<10%) при определении энергии активации ΔE^* этой системы. Вклад же логарифма от средних значений параметров по полимерным системам учитывается через константу b . Поэтому выражение (8) можно записать в упрощенном виде

$$\Delta E^* = 2,3(27 - b) kT_c$$

По экспериментальным данным работ [7, 8] можно оценить величину b , которая равна 15,7. Соответственно

$$\Delta E^* \approx 26 kT_c \quad (9)$$

Ниже приведены некоторые значения энергии активации, найденные расчетным ($\Delta E_{\text{расч}}^*$) и экспериментальным ($\Delta E_{\text{эксп}}^*$) путем для ряда полимеров по данным работ [7, 8].

Полимер	ПЭО	ПХТФЭ	ПЭ	ПВА	Бутиловый каучук
T_c , К	206	323	243	303	200
$\Delta E_{\text{расч}}^*$, кДж/моль	44,8	70,3	46,0	65,8	45,6
$\Delta E_{\text{эксп}}^*$, кДж/моль	37,7	72,7	50,3	60,8	49,9

Наблюдающиеся расхождения $\Delta E_{\text{расч}}^*$ и $\Delta E_{\text{эксп}}^*$ не превышают ~15%.

Рассматривая перескоки атомов или групп атомов в поворотных изомерах вдоль цепи как диффузию этих атомов в полимере, можно, по данным работы [8] (стр. 298, рис. XVIII.7), определить отношение $\Delta E^*/d^2$, где d – размер диффундирующей группы атомов. Но ΔE^* находится из выражения (8). Отсюда можно сразу же определить размер d пересекающей группы атомов. Так, в случае ПС $\Delta E^*/d^2 = 600$, $T_c = 378$ К, $\Delta E^* = -82,2$ кДж/моль и $d = 5,7$ Å, что по размеру соответствует группе C_6H_5 . Однако в ПС возможны перескоки группы атомов водорода. Зная размер этих атомов, из соотношения $\Delta E^*/d^2$ можно найти энергию активации, которая будет равна $\Delta E_{\text{в.}}^* = 19,7$ кДж/моль, а из выражения (9) – оценить температуру перехода этой группы атомов $T_{\text{в.}}$. Если провести вычисления, то $T_{\text{в.}} = 91$ К, что по порядку величины соответствует температуре δ -перехода в ПС (о точном совпадении не может быть и речи, поскольку константа в выражении (9) найдена для γ -перехода). Выполненные оценки позволяют предположить, что если повторяющееся звено полимера имеет разные по размеру боковые группы атомов (несимметричные), то в таком полимере появляется δ -переход.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
2. Клименко Г. А., Молотков А. П., Зеленев Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 256.
3. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1347.
4. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2611.
5. Бачинский А. И. Избранные труды. М., 1960. 276 с.
6. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

7. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под редакцией Р. Бойера.
М., 1968. 384 с.

8. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
10.07.90

Yu. I. Matveev, A. A. Askadskii

**THE ADDITIVE SCHEME FOR THE DETERMINATION
OF THE ACTIVATION ENERGY OF LOW-TEMPERATURE
TRANSITIONS IN POLYMERS**

S u m m a r y

On the basis of analysis of the nonlinear model of the polymer solid and using the results of the molecular similarity theory the additive expression for the determination of the activation energy of the γ -transition has been derived. The calculated and experimental data are compared and their good coincidence is shown.