

В то время как в полимерах с лестничными олигофенилсилоксановыми звеньями в диметилсилоксановой цепи рост длины лестничных фрагментов при постоянной длине диметилсилоксанового фрагмента приводит к незначительному увеличению температуры стеклования [8].

На дифрактограммах полимеров наблюдаются два дифракционных максимума в областях $d_1 = 11,90-11,95 \text{ \AA}$ и $d_2 = 4,4-4,5 \text{ \AA}$. Причем следует отметить, что как длина олигофенилсилесквиоксанового фрагмента, так и замена спироатома кремния на титан существенно не изменяет межцепное расстояние в полимерах. В таблице приведены значения d_1 для некоторых синтезированных полимеров. Там же сопоставлены данные ТГА спиролестничных полимеров. Как видно, увеличение длины олигофенилсилесквиоксановых фрагментов вызывает незначительное возрастание термоокислительной стабильности полимеров, при этом полимеры со спироатомами кремния (II) и титана (VII) характеризуются приблизительно одинаковой термоокислительной стабильностью. Для всех полимеров 5%-ные потери в весе наблюдаются в интервале температур 415—450°. Основной процесс термораспада протекает в области 550—730°; при 730° достигаются постоянные значения массы и остатка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К. А., Макарова Н. Н. А. с. 231813 СССР // Б. И. 1968. Т. 36. С. 82.
2. Андрианов К. А., Цветков В. Н., Витовская М. Г., Макарова Н. Н., Лавренко П. Н., Гармонова Т. И., Остапенко Э. П., Бушин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 12. № 12. С. 2746.
3. Макарова Н. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1971. С. 10.
4. Андрианов К. А., Клементьев И. Ю., Бабкина Н. А., Тихонов В. С. // Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 1973. Т. 3. Вып. 2. С. 67.
5. Меладзе С. М. Дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси: ТГУ, 1980. С. 155.
6. Твердохлебова И. И., Мамаева И. И., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 23. № 9. С. 1971.
7. Волчек З. Б., Пуркина А. В., Никитин В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 28. № 6. С. 1203.
8. Khananashvili L. M., Mukbaniani O. V. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. № 6. Р. 77.

Тбилисский государственный
университет им. И. Джавахишвили

Поступила в редакцию
17.05.90

УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов

ВЫНУЖДЕННАЯ ЭЛАСТИЧНОСТЬ И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В рамках термодинамики и модели свободного объема показано, что вынужденная эластичность стеклообразных полимеров определяется решеточным параметром Грюнайзена, отражающим ангармоничность межцепных колебаний и межмолекулярное взаимодействие, и долей флюктуационного свободного объема, замороженной при температуре стеклования.

Из фононной теории вынужденно-эластической деформации стеклообразных полимеров следует, что критическая деформация ε_b , соответствующая пределу вынужденной эластичности, обратно пропорциональна параметру Грюнайзена γ , характеризующему ангармонизм тепловых колебаний частиц

$$\varepsilon_b = 1/2\gamma \quad (1)$$

Удивительно, что такое простое соотношение находится в согласии с экспериментальными данными и служит для прогнозирования вынужденной эластичности [1]. Представляет интерес дальнейшее исследование корреляции между величинами ε_v и γ .

Настоящая работа посвящена выводу этой формулы в рамках теории с вободного объема. Показано, что деформация ε_v зависит не только от параметра Грюнайзена, но и от флюктуационного свободного объема.

Перемещение частицы в жидкости из одного квазиравновесного положения в другое определяется вероятностью образования в ее окрестности флюктуационной дырки объемом, превышающим минимальный критический объем V_h порядка объема частицы (группы частиц). Флюктуационный свободный объем V_f равен суммарному объему таких дырок, а его объемная доля $f = V_f/V$ выражается формулой [2, 3]

$$f \simeq \exp\left(-\frac{\varepsilon_h + V_h P}{kT}\right), \quad (2)$$

где ε_h — энергия образования минимальной дырки объемом V_h . Полагая в формуле (2) постоянство параметров дырочной модели, возьмем производную от давления по температуре

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{k \ln(1/f)}{V_h} \quad (3)$$

Из термодинамики известно, что такая производная равна произведению коэффициента объемного теплового расширения α на модуль объемного сжатия K

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \alpha K \quad (4)$$

В свою очередь, согласно уравнению Грюнайзена, произведение αK равно [3]

$$\alpha K = \gamma \frac{C_v}{V}, \quad (5)$$

где V — атомный объем, C_v — теплоемкость.

Из комбинации соотношений (3)–(5) получаем следующее выражение для относительного минимального объема микропустоты:

$$\frac{V_h}{V} = \frac{k \ln(1/f)}{C_v \gamma} \quad (6)$$

В рамках дырочной модели стеклование жидкости объясняется уменьшением доли флюктуационного свободного объема до минимального значения [3, 4]

$$f_{T < T_c} = f_{T=T_c} = f_c \simeq \text{const},$$

при котором частицы не могут перемещаться друг относительно друга и структура системы фиксируется; f_c — доля свободного объема, замороженная при температуре стеклования T_c . Принимая во внимание выполнение закона Дилюнга — Пти $C_v \simeq 3k$ в твердом стеклообразном состоянии и $f = f_c$, после упрощения формулы (6) приходим к выводу о том, что критическая объемная деформация V_h/V обратно пропорциональна параметру Грюнайзена

$$\frac{V_h}{V} = \frac{\ln(1/f_c)}{3} \frac{1}{\gamma} \quad (7)$$

Для линейных аморфных полимеров коэффициент пропорциональности близок к единице (таблица): $(1/f_c) \ln(1/f_c) \simeq 1,2$.

Рождение и миграция дырок в стеклообразующих расплавах и стеклах обусловлены флюктуацией плотности в виде локальных расширений и сжатий структуры, которые тесно связаны с нелинейностью сил взаимо-

Доля флюктуационного свободного объема f_c и коэффициент a для ряда аморфных полимеров и неорганических стекол

Аморфное вещество	$f_c \cdot 10^3$	$\frac{1}{3} \ln \left(\frac{1}{f_c} \right)$	$a = \frac{9}{\ln (1/f_c)}$	Литера- тура
Полиизобутилен	26	1,2	2,5	[4]
Поливинил acetат	28	1,2	2,5	
Поливинилхлорацетат	25	1,2	2,4	
Полиметилакрилат	24	1,2	2,4	
Полигексен-1	20	1,3	2,3	
Полиуретан	28	1,2	2,5	
Натуральный каучук	26	1,2	2,5	
Натриево-силикатное стекло Na_2O , мол. %				
19,0	26	1,2	2,5	[3]
32,9	28	1,2	2,5	
36,2	29	1,2	2,5	
Сульфатно-фосфатные стекла NaPO_3	16	1,4	2,2	[9, 10]
$0,9\text{NaPO}_3 \cdot 0,1\text{ZnSO}_4$	18	1,3	2,2	
$0,6\text{NaPO}_3 \cdot 0,4\text{ZnSO}_4$	20	1,3	2,3	

действия частиц и с ангармонизмом их тепловых колебаний [5]. Поэтому вполне понятно, почему объем микропустоты зависит от параметра Грюнайзена. Чем сильнее выражен ангармонизм колебаний, тем меньше объемная деформация, необходимая для образования критической флюктуационной дырки ($V_h/V \sim 1/\gamma$).

Параметры дырочной модели V_h и ε_h можно рассчитать по формулам [3, 5].

$$V_h = \frac{3(1-2\mu)kT_c}{f_c E}, \quad \varepsilon_h = kT_c \ln \left(\frac{1}{f_c} \right),$$

где E — мгновенный модуль упругости при одноосном растяжении, μ — коэффициент Пуассона, характеризующий поперечное сжатие тела при его линейном удлинении.

Остановимся на природе флюктуационных микропустот в аморфных линейных полимерах [3, 5]. Объем «дырки» $V_h = 30-40 \text{ \AA}^3$ по порядку величины совпадает с объемом звеньев цепи. Энергия образования микропустоты $\varepsilon_h \approx 8 \text{ кДж/моль}$ близка к энергии межмолекулярного взаимодействия между цепями. Поэтому естественно предположить, что процессы образования и схлопывания флюктуационных дырок в аморфных полимерах происходят за счет локальных деформаций цепей путем преодоления межмолекулярного взаимодействия между участками соседних цепей.

Известно, что элементарный акт вынужденно-эластической деформации стеклообразных полимеров имеет аналогичную межмолекулярную природу и может произойти лишь при наличии флюктуационной микропустоты достаточных размеров [1]. С этих позиций отношение V_h/V можно рассматривать как вынужденно-эластическую деформацию при всестороннем сжатии или растяжении.

Линейная деформация в 2 раза меньше изотропной объемной деформации $V_h/V = 3\varepsilon_b$, поэтому из формулы (7) окончательно приходим к следующему выражению для одноосной вынужденно-эластической деформации

$$\varepsilon_b = \frac{\ln (1/f_c)}{9} \frac{1}{\gamma}, \quad (8)$$

которое совпадает с соотношением (1)

$$\varepsilon_b = 1/a\gamma, \quad (9)$$

если коэффициент $a = 9/\ln(1/f_c)$ равен двум. У большинства аморфных полимеров доля флюктуационного свободного объема составляет $f_c = 0,015-0,030$ [3, 4], откуда величина a действительно близка к двум (таблица)

$$a = 9/\ln(1/f_c) \simeq 2 - 2,5 \quad (10)$$

Таким образом, вынужденная эластичность наряду с параметром Грюнайзена зависит еще от доли флюктуационного свободного объема, замороженной при температуре стеклования.

Доля свободного объема f_c характеризует жесткость цепи [3]. Например, при переходе от стеклообразного метаfosфата натрия к сульфатно-fосфатному стеклу наблюдается рост f_c от 0,016 до 0,020, что связано со сминающей ролью катионов и увеличением степени жесткости фосфатных цепей (таблица). Для стеклообразных систем одного структурного типа коэффициент a остается практически постоянным (таблица), так как величина f_c в целом слабо зависит от природы аморфных веществ и входит в формулу для a под логарифмом.

Остановимся на одном следствии соотношения (8). Путем модификации уравнения Грюнайзена (5) была установлена связь параметра γ с коэффициентом Пуассона μ и долей флюктуационного свободного объема [6]

$$\gamma = \frac{2 \ln(1/f_c)}{9} \left(\frac{1 + \mu}{1 + 2\mu} \right) \quad (11)$$

Подстановка γ из формулы (11) в равенство (8) приводит к выводу о том, что вынужденно-эластическая деформация является функцией только коэффициента Пуассона

$$\varepsilon_b = \frac{1}{2} \left(\frac{1 - 2\mu}{1 + \mu} \right) \quad (12)$$

Эта формула рассматривалась как приближенная, ибо была основана на определенных допущениях [6]. Теперь в рамках изложенных выше представлений она является достаточно строгой.

Результаты расчета ε_b с помощью формулы (12) по значениям $\mu = 0,30-0,45$ находятся в согласии с экспериментальными данными для вынужденной эластичности $\varepsilon_b = 0,05-0,15$ [1, 7]. В дальнейшем представляет интерес более детальная проверка корреляции между ε_b и μ для полимерных систем различных классов.

Следует отметить, что в физике полимеров различают термодинамический $\gamma_T = 0,5-1$ и решеточный $\gamma_L = 4-10$ параметры Грюнайзена [8]. Термодинамический параметр γ_T выражает ангармонизм, усредненный по всем колебательным модам, а решеточный параметр γ_L отражает ангармоничность межцепенных колебаний, связанных с межмолекулярным взаимодействием. В формулах (1) и (9) для вынужденно-эластической деформации величина γ должна иметь смысл решеточного параметра Грюнайзена. Действительно, значения $\gamma_L = 1/2\varepsilon_b = 3-10$ у жесткоцепных полимеров ($\varepsilon_b = 0,05-0,15$) согласуются с результатами расчета γ_L другими методами [8]. С помощью нашей формулы (11) по данным о коэффициенте Пуассона и f_c определяется также решеточный параметр Грюнайзена [6].

Авторы благодарят Г. М. Бартенева и Г. В. Козлова за обсуждение результатов и внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Михиташев А. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1766.
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.; Л., 1945. С. 424.
3. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. С. 259.

4. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 535.
5. *Сандитов Д. С.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л., 1988. С. 140.
6. *Сандитов Д. С., Мантатов В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т 32. № 11.
7. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М., 1973. С. 448.
8. *Годовский Ю. К.* Теплофизика полимеров. М., 1982. С. 280.
9. *Архипов В. Г., Мамошин В. Л., Булер П. И., Дудникова Е. Ю.* // Матер. Всесоюз. семинара «Строение и природа металлических и неметаллических стекол». Ижевск, 1987. С. 43.
10. *Мамошин В. Л., Архипов В. Г., Булер П. И., Барыкин Ю. В.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Строение, свойства и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол». Рига, 1990. С. 87.

Бурятский государственный
педагогический институт
им. Доржи Банзарова

Поступила в редакцию
21.05.90

УДК 541.64 : 537.22

© 1991 г. А. П. Карпинец, В. Д. Безуглый

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПОЛИСТИРОЛА

При изучении полимеризации стирола в системе 9-флуоренон (0,1 м.) — мономер (4 м.) — диметилформамид (7,75 м.) — $MtClO_4$ (0,2 м.) [$Mt^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$, а также $(C_2H_5)_4N^+$] установлено, что природа катиона фона определяет величину потенциала электросинтеза и посредством ассоциации влияет на механизм образования активных центров и скорость роста макромолекул. Электролиз осуществляли в условиях генерирования кетильных анион-радикалов $R^- \cdot$. Ионы пары $R^- \cdot Mt^+$, димеры $Mt^{+-}R - R-Mt^+$, а также продукты взаимодействия $R^- \cdot$ и димеров со стиролом идентифицированы УФ- и ЭПР-спектрами.

Среди перспективных направлений электрохимической полимеризации (ЭХИП) важное практическое значение приобретают процессы, при которых активные центры генерируются в условиях восстановления инициаторов [1]. При этом заметно снижается потенциал E рабочего электрода и энергетические затраты для получения ВМС. Дополнительные возможности регулирования E электролиза и скорости отдельных стадий ЭХИП удается реализовать при изменении состава фонового электролита.

Цель данной работы — выяснение влияния катионов фона на процесс электросинтеза ПС в условиях генерирования кетильных анион-радикалов $R^- \cdot$.

9-Флуоренон (ч. д. а.) хроматографировали на Al_2O_3 и перекристаллизовывали из изопропанола. Мономер (St) и ДМФА после высушивания $CaCl_2$ и $MgSO_4$ дважды перегоняли в вакууме, отбирая фракции с $T_{\text{кип}} = 306$ (1 кПа) и 324 К (2 кПа) [2]. Удельная электропроводность ДФМА составляла $5 \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹, содержание воды по Фишеру — $5 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Фоновые электролиты подвергали перекристаллизации из этанола и высушиванию в вакуум-эксикаторе. Степень чистоты инициатора, мономера и токопроводящих солей контролировали на полярографе ПУ-1.

Эксперименты по ЭХИП в системе —9-флуоренон (0,1 м.) — St (4 м.) — ДМФА (7,75 м.) — $MtClO_4$ (0,2 м.) [$Mt^+ = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$, а также $(C_2H_5)_4N^+$] проводили в электролизере с диафрагмой ($V = 0,1$ дм³) в атмосфере аргона при 298 К. Катодом служила стальная пластина площадью 10 см², анодом — стеклографитовая; электрод сравнения — хлорсеребряный. Поляризационные измерения и электросинтез при $E = E'_{1/2}$, 9-флуоренона осуществляли с помощью потенциостата П-5827 М. $R^- \cdot$ и интер-