

УДК 541.64.536.4

СТЕКЛОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ)

© 1993 г. В. Ф. Скородумов, Ю. К. Годовский

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10*
Поступила в редакцию 28.09.92 г.

Рассмотрено влияние гидростатического давления на температуру стеклования, удельный объем, изменение теплоемкости, коэффициентов теплового расширения и изотермической сжимаемости при стекловании аморфных гомополимеров. Проанализированы экспериментальные данные, полученные с помощью различных методов исследования полимеров под давлением (дилатометрия, ДТА, диэлектрическая релаксация и т.д.). Сопоставление экспериментальных результатов с предсказаниями различных теорий стеклования полимеров показывает, что наилучшим образом с этими данными согласуются предсказания теории Гиббса-ДиМарцио.

Интерес к влиянию высокого давления на стеклование полимеров возник достаточно давно. Это обусловлено тем, что исследование влияния такого термодинамического параметра как давление на стеклование полимеров позволяет лучше понять природу данного явления.

В настоящем обзоре рассмотрены теплофизические и некоторые другие аспекты стеклования полимеров под давлением¹, а именно: влияние высокого гидростатического давления на температуру стеклования, изменение теплоемкости, коэффициента теплового расширения и изотермической сжимаемости, удельный объем при стекловании аморфных гомополимеров.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СТЕКЛОВАНИЕ АМОРФНЫХ ГОМОПОЛИМЕРОВ

Влияние давления на температуру стеклования

Согласно наиболее распространенной теории стеклования полимеров (теории свободного объема [1]), стеклование полимерного расплава при его охлаждении происходит тогда, когда доля свободного объема f уменьшается до некоторой критической величины f_c . Согласно теории,

$$f = f_c + \alpha_f(T - T_c) - \beta_f p \quad \text{при } T > T_c, \quad (1a)$$

$$f = f_c \quad \text{при } T \leq T_c, \quad (1b)$$

где величины коэффициентов теплового расширения α_f и сжимаемости β_f , свободного объема считаются постоянными и сопоставимыми соответственно с величинами изменения коэффици-

¹ Раннее состояние этого вопроса можно найти, например, в работах: Айнбандер С.Б., Тюнина Э.Л., Цирule К.И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. Proc. conf. "High Pressure Chemistry" / Ed. by Kelm H., Reidel D. Dordrecht; Boston; London: Publishing Company, 1977.

ентов теплового расширения $\Delta\alpha_p$ и сжимаемости $\Delta\beta_T$ при стекловании полимеров.

Из формул (1a) и (1b) следует, что

$$dT_c / dp = \beta_f / \alpha_f, \quad (2)$$

так что температура стеклования T_c должна линейно возрастать с повышением давления p .

В одной из модификаций теории свободного объема, основанной на модели флюктуационных микропустот, также получена линейная зависимость температуры стеклования от давления [2, 3]

$$dT_c / dp = T_c V_h / H_h. \quad (3)$$

Здесь H_h – теплота образования флюктуационной микропустоты объемом V_h : $H_h = T S_h$, S_h – энтропия. Величины H_h , S_h и V_h предполагаются не зависящими от температуры и давления.

Необходимо отметить, что выражение для зависимости температуры стеклования от давления, подобное соотношению (3), получено также методами неравновесной термодинамики в работе [4].

Согласно теории параметров порядка, поведение стеклообразующей системы описывается одним или несколькими параметрами порядка (помимо температуры и давления), которые саморегулируются в жидком состоянии, минимизируя свободную энергию системы, и "заморожены" в стеклообразном состоянии [5 - 7]. При описании поведения системы одним параметром порядка теория дает следующие соотношения для зависимости температуры стеклования от давления, которые аналогичны уравнениям Эренфеста для фазовых переходов второго рода

$$dT_c / dp = \Delta\beta_T / \Delta\alpha_p, \quad (4)$$

$$dT_c / dp = T_c V_c \Delta\alpha_p / \Delta C_p, \quad (5)$$

где ΔC_p – изменение теплоемкости при стекловании, V_c – объем системы при стекловании. Если

для описания поведения системы требуется более чем один параметр порядка, то уравнения (4) и (5) при этом должны выполняться одновременно; в то же время полагают, что выполнение этого требования не является обязательным [5, 7 - 11].

Теория параметров порядка предсказывает, в частности, что линия стеклования, определенная изобарическим охлаждением, может не совпадать с полученной изотермическим сжатием, а также то, что температуры стеклования, определенные, например, из диэлектрических и механических измерений с одной и той же частотой будут совпадать только в том случае, если поведение системы описывается одним параметром порядка [12].

В статистико-термодинамической дырочной теории Симхи-Сомсинского [13, 14] температура стеклования определяется из пересечения p - V - T -поверхностей полимерного расплава и стекла. При этом уравнение состояния, для получения которого использована решеточная модель объемной полимерной фазы, имеет одинаковый вид как для расплава, так и для стекла

$$\tilde{p}\tilde{V}/\tilde{T} = \left[1 - 2^{-1/6}y(y\tilde{V})^{-1/3} \right]^{-1} + \\ + (2y/\tilde{T})(y\tilde{V})^{-2} \left[1.011(y\tilde{V})^{-2} - 1.2045 \right], \quad (6)$$

где \tilde{p} , \tilde{V} , \tilde{T} – соответственно приведенные давление, объем и температура; $\tilde{p} = p x v^* / x(z-2) + 2$; $\tilde{V} = V / N_x v^*$, $\tilde{T} = T c k_B / [x(z-2)+2]\varepsilon^*$; N_x – число макромолекул со степенью полимеризации x ; y – доля занятых мест на решетке; k_B – постоянная Больцмана; z – координационное число решетки; $3c$ – число внешних степеней свободы цепи (≤ 3); ε^* и v^* – характеристические энергия и объем сегмента цепи, V – объем системы.

Согласно теории, в расплаве параметр y принимает такое значение (при заданных p и T), при котором свободная энергия системы минимальна, что приводит к следующему выражению для определения величины y в расплаве:

$$(x/3c) \{ [(x-1)/x] + y^{-1} \ln(1-y) \} = \\ \left[2^{-1/6}y(y\tilde{V})^{-1/3} - 1/3 \right] \times \left[1 - 2^{-1/6}y(y\tilde{V})^{-1/3} \right]^{-1} + \\ + (y/6\tilde{T})(y\tilde{V})^{-2} \left[2.409 - 3.033(y\tilde{V})^{-2} \right]. \quad (7)$$

В стеклообразном состоянии при понижении температуры величина y остается постоянной

$$y_c(T \leq T_c) = y_p(T = T_c) \text{ и } (\partial y / \partial V)_T = 0 \quad (8)$$

(индексы “ p ” и “ c ” при y относятся соответственно к расплаву и стеклу).

Подобный подход развит в работах [15, 16], в которых предполагается, что при понижении температуры полимерного расплава при некоторой температуре T_2 ($T_2 < T_c$) должен происходить

фазовый переход второго рода, причем барическая зависимость T_2 находится из совместного решения уравнений состояния расплава и стекла, полученных полуэмпирическим путем и имеющих одинаковый вид для обоих состояний полимера

$$\tilde{p}\tilde{V}^5 = \tilde{T}^{3/2} - \ln \tilde{V}, \quad (9)$$

где $\tilde{p} = p/p_{(0)}$, $\tilde{V} = V/V_{(0)}$, $\tilde{T} = T/T_{(0)}$; $p_{(0)}$, $V_{(0)}$, $T_{(0)}$ – некоторые постоянные величины, имеющие разное значение для расплава и стекла.

Данный подход имеет несомненное преимущество перед предыдущим, заключающееся в том, что уравнение (9) дает возможность получить гораздо более простые, чем с помощью уравнений (6) - (8), аналитические выражения для определения величин изменений коэффициентов теплового расширения и изотермической сжимаемости, а также некоторых других высших производных объема.

В теории Адама и Гиббса [17] релаксационное поведение стеклообразующих жидкостей в области стеклования определяется величиной конфигурационной энтропии кооперативно-перестраиваемой области

$$W \sim 1/\tau = A \exp(-C'/TS_k'). \quad (10)$$

Здесь τ – время релаксации; W – вероятность кооперативного перехода; S_k' – конфигурационная энтропия 1 моля мономерных звеньев; A – величина, слабо зависящая от температуры; C' – постоянная, характеризующая исследуемое вещество.

При ряде допущений выражение (10) было использовано в работе [18] для проверки гипотезы, что барическая зависимость температуры стеклования определяется условием постоянства времени релаксации. Полученные выражения для определения температуры стеклования и величины dT_c/dp имеют следующий вид:

$$T_c[\Delta C_0 \ln(T_c/T_{20}) - V(\Delta \alpha_p - ap^2/2)] = C' / \ln \tau_c, \quad (11)$$

$$(\partial T_c / \partial p) \tau = T_c V \Delta \alpha_p / \Delta C_0 [1 + (T_{c0}/T_c) \times \\ \times \ln(T_{c0}/T_{20})], \quad (12)$$

где T_{20} , T_{c0} , ΔC_0 , $\Delta \alpha_0$ – величины соответственно температур фазового перехода второго рода и стеклования, а также изменений теплоемкости и коэффициента теплового расширения при атмосферном давлении, a – постоянная, τ_c – время релаксации при стекловании. Анализ выражений (11) и (12) показывает, что с ростом давления температура стеклования должна повышаться, но с уменьшающейся скоростью.

Согласно статистико-термодинамической теории Гиббса-ДиМарцио [18, 19], стеклование полимеров связано с фазовым переходом второго рода, температура которого T_2 является нижним пределом реально измеряемой T_c и может быть

достигнута при бесконечно медленном охлаждении полимерного расплава. Критерием перехода является обращение в нуль конфигурационной энтропии системы S_k (для расчета которой используется решеточная модель объемной полимерной фазы), что дает неявное выражение для определения T_2

$$\begin{aligned} S_k = k_B x N_x \{ & (-V_0/V_x) \ln S_0 + [(z-2)/2V_x] \times \\ & \times \ln(V_0/S_0) - [(\ln S_x)/x] + \\ & + (1/x) \ln \{ [((z/2)-1)x+1](z-1) \} + \\ & + (x-3)/x [f_r \ln(z-2) - f_r \ln f_r - \\ & - (1-f_r) \ln(1-f_r)] \} = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

($V_0 = n_0/xN_x + n_0$, n_0 – число вакантных узлов на решетке, $V_x = 1 - V_0$, $S_0 = zn_0 / [(z-2)x + 2]N_x + zn_0$, $S_x = 1 - S_0$, f_r – доля скелетных связей цепи с повышенной энергией – доля гош-связей). Минимизация свободной энергии системы дает в явном виде выражение для определения f_r

$$f_r = \frac{(z-2) \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)}{1 + (z-2) \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)} \quad (14)$$

и неявное выражение для определения величины n_0 , которое с учетом влияния давления имеет вид [20]

$$k_B T \ln(V_0^{(z/2)-1}/S_0^{z/2}) - E_h S_x^2 - pC = 0, \quad (15)$$

где $\Delta\varepsilon$ – разность энергий связей в гош- и транс-состоянии; C – объем элементарной ячейки решетки, который предполагается независящим от температуры и давления и соответствующим объему одного сегмента цепи; E_h – дырочная энергия, $E_h = \alpha z/2$ (α – энергия межмолекулярной связи). Согласно теории, при $T < T_2$ величины параметров f_r и n_0 не зависят от температуры, а при изменении давления меняются таким образом, чтобы конфигурационная энтропия была равна нулю.

Согласно теории Гиббса–ДиМарцио, для экспериментов с длительностью проведения порядка нескольких минут между температурой стеклования и температурой фазового перехода второго рода существует зависимость $T_c/T_2 \approx 1,3$ [17].

Рассматриваемая теория предсказывает достижение постоянного значения температуры стеклования с давлением, которое должно отчетливо проявляться при давлении порядка 10 ГПа [20].

Из сопоставления предсказаний различных теорий по изменению температуры стеклования с повышением давления можно сделать вывод, что наиболее определенными из них являются предсказания теории Гиббса–ДиМарцио, и, что самое главное, предсказания этой теории с помощью соотношений (13) – (15) и упоминавшейся зависимости между температурой стеклования и темпе-

ратурой фазового перехода второго рода можно проверить количественно.

Влияние давления на изменение коэффициентов теплового расширения, сжимаемости и теплоемкости при стекловании

Наиболее простое выражение для определения величины изменения коэффициента теплового расширения дает теория свободного объема [21]

$$T_c \Delta\alpha_p = 0.113. \quad (16)$$

Поскольку, согласно формуле (2), с ростом давления величина температуры стеклования должна повышаться, из уравнения (16) следует, что с увеличением давления величина $\Delta\alpha_p$ должна уменьшаться. Согласно этой теории, примерное постоянство должно наблюдаться и для величины произведения $T_c \Delta C_p$, так что с ростом давления величина изменения теплоемкости должна уменьшаться.

Из соотношений (4) и (5) видно, что теория параметров порядка дает взаимосвязь между величиной $\Delta\alpha_p$, $\Delta\beta_T$, ΔC_p и T_c при любом давлении в виде соотношения Пригожина–Дефея

$$\Pi \equiv \Delta C_p \Delta\beta_T / T_c V_c (\Delta\alpha_p)^2, \quad (17)$$

равным единице по крайней мере для систем, поведение которых описывается одним параметром порядка.

Теория Симхи–Сомсинского позволяет получить зависимости величин $\Delta\alpha_p$ и $\Delta\beta_T$ от давления, которые, однако, сложны в математическом отношении. При атмосферном же давлении теория дает чрезвычайно простое и точное уравнение состояния полимерного расплава [22]

$$\ln V_{(T)} = \ln V_{(0)} + (T/T_{(0)})^{3/2}, \quad (18)$$

откуда

$$\alpha_{p=0}(T) = 3T^{1/2} / 2T_{(0)}^{3/2}. \quad (19)$$

В соотношениях (18) и (19) $V_{(0)}$ и $T_{(0)}$ – постоянные величины.

Как уже отмечено, согласно развитому в работах [15], [16] подходу, получаются весьма простые выражения для определения величин коэффициентов теплового расширения и сжимаемости, которые легко выводятся из соотношения (9) и имеют одинаковый вид для расплава и стекла

$$\begin{aligned} \alpha_p = (1/V) (\partial V / \partial T)_p = & (3T^{1/2} / 2T_{(0)}^{3/2}) / [1 + \\ & + (5p/p_{(0)}) (V/V_{(0)})^5], \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \beta_T = - (1/V) (\partial V / \partial p)_T = & \\ = [1/p_{(0)} (V/V_{(0)})^{-5} + 5p]. \end{aligned} \quad (21)$$

Необходимо отметить, что в рассматриваемом методе используется уравнение состояния полимерного расплава при атмосферном давлении (уравнение (18)), полученное в теории Симхи–

Сомсинского. Это видно, например, из того, что при $p = 0$ соотношение (9) переходит в формулу (18), а уравнение (20) – в выражение (19). Анализ соотношений (20), (21) показывает, что с ростом давления величины коэффициентов теплового расширения и сжимаемости должны уменьшаться.

Согласно теории Гиббса–ДиМарцио, величины изменения коэффициентов теплового расширения и сжимаемости, а также теплоемкости при фазовом переходе второго рода определяются из выражений

$$\Delta\alpha_p = (V_0/T_2) (E_h S_x^2 + pC) k_B T_2 \{ (zS_x/2) - (2E_h S_0 S_x^2/k_B T_2) - [(z-2)V_x/2] \}, \quad (22)$$

$$\Delta\beta_T = T_2 V_2 (\Delta\alpha_p)^2 / \Delta C_p, \quad (23)$$

$$\Delta C_p = x N_x \{ (\Delta\alpha_p/V_x) (E_h S_x^2 + pC) + k_B (x-3)f_r(1-f_r)(\Delta\varepsilon/k_B T_2)^2/x \}. \quad (24)$$

Кроме того, эта теория дает следующее выражение для определения величины объема, занимаемого системой:

$$V = C(xN_x + n_0). \quad (25)$$

Как уже отмечалось, температура стеклования прямо пропорциональна температуре фазового перехода второго рода, что дает возможность использовать выражения (22) – (25) для определения величин $\Delta\alpha_p$, $\Delta\beta_T$, ΔC_p и V при стекловании (порядок расчета см., например, в работе [23]). Примечательно, что анализ выражений (22) – (25) показывает асимптотическое уменьшение с повышением давления величин изменений коэффициента теплового расширения и теплоемкости, а также удельного объема при стекловании [24, 25].

В связи с обсуждением теории Гиббса–ДиМарцио необходимо отметить работу [26], в которой был сделан ряд упрощающих допущений, позволивших уменьшить число неизвестных параметров в данной теории без существенного понижения точности расчета.

Сравнение рассмотренных теорий стеклования показывает, что наиболее плодотворной с точки зрения предсказаний влияния давления на температуру стеклования, изменение теплоемкости и коэффициентов теплового расширения и сжимаемости, удельный объем и ряд других теплофизических параметров является теория Гиббса–ДиМарцио.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

При исследовании влияния давления на стеклование полимеров применяют различные методы: диэлектрическую релаксацию, ядерный магнитный резонанс, дифференциальный терми-

ческий анализ, дилатометрию и т.д. Наиболее информативным с точки зрения определения влияния давления на теплофизические параметры при стекловании полимеров является метод дилатометрии. Здесь, однако, необходимо сделать одно методическое замечание.

Дилатометрические исследования при повышенных давлениях проводят с помощью установок двух типов: поршень–цилиндр, в которых сжатие образца осуществляется поршнем, движущимся в канале цилиндра высокого давления, и гидростатического типа, когда на образец передается всестороннее давление или рабочей жидкостью, или с помощью некоторой промежуточной среды, инертной по отношению к образцу: ртути, инертных газов и т.д. В литературе отмечено, что данные, полученные на установках различного типа, часто не совпадают [27, 28]. Это связано в основном с недостатками установок типа поршень–цилиндр. Наиболее существенными из них являются возможность утечки исследуемого вещества в зазор между поршнем и цилиндром, трение поршня, уплотнительных прокладок и образца о стенки цилиндра, упругое искривление цилиндра под действием внутреннего давления, изменение эффективной площади поршня и т.д. Большую роль здесь играет геометрия образца [29]. Поэтому, если не принимать специальных мер по устранению указанных недостатков, то исследуемый переход может происходить в существенно негидростатических условиях, а реальная точность измерения объема и давления может быть невысокой.

Зависимость температуры стеклования от давления

Рассмотрение экспериментальных данных целесообразно начать с результатов, полученных с помощью динамических (релаксационных) методов (диэлектрических и механических потерь), ЯМР и т.д. Известно, что при исследовании стеклования с помощью динамических методов регистрируют, как правило, несколько пиков, с самым мощным из которых (так называемым α -пиком) связывают стеклование системы. Поскольку в данном случае, по-существу, исследуется реакция системы, находящейся в расплавленном состоянии, температура стеклования, определенная таким способом, как правило, должна быть (при одинаковых давлениях) выше, чем определенная с помощью какого-либо “статического” метода (например, дилатометрии). Обширные данные по влиянию высокого давления на молекулярную динамику в полимерах приведены в обзоре [30], поэтому ниже мы рассмотрим лишь наиболее характерные результаты.

В одной из первых работ по изучению влияния давления на диэлектрические потери в полимерах [31] были исследованы поливинилхлорид, полизтилметакрилат и полиметилметакрилат на трех

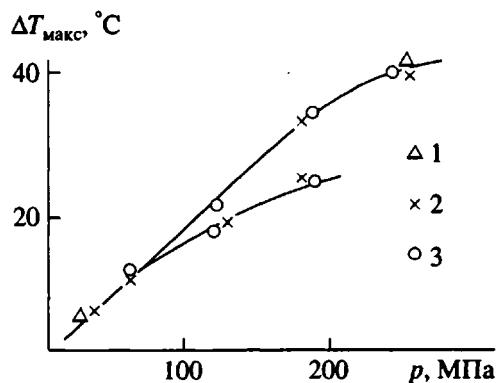


Рис. 1. Смещение температуры максимума $\text{tg } \delta$ ПМА (верхняя кривая) и ПВХ (нижняя кривая) от давления при частоте 400 (1), 1000 (2) и 5000 Гц (3) [31].

частотах – 400, 1000 и 5000 Гц. Оказалось, что при повышении давления максимум тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ сдвигается в область более высоких температур, причем в широком интервале давлений наблюдается линейная зависимость температуры максимума T_{\max} от давления. Однако, при $p \geq 200$ МПа для ПМА и при $p \geq 100$ МПа для ПВХ проявляется нелинейность (рис. 1). Примечательно, что для всех трех частот смещение T_{\max} одинаковое. По мнению авторов нелинейная зависимость T_{\max} от давления должна иметь общий характер и объясняться возрастающим влиянием упругих деформаций полимеров при повышении давления. В этой же работе было сделано еще одно важное предположение, а именно, что для полимеров с более жесткими цепями стеклование должно наблюдаться при более низких давлениях.

Систематические исследования поливинилацетата при различных частотах [32] показали, что с уменьшением частоты уменьшаются температура α -перехода T_{α} и величина dT_{α} / dp (рис. 2) приближаясь, соответственно, к величинам T_c и dT_c / dp , полученным из “статических” дилатометрических исследований. При этом, анализ полученных данных с точки зрения теории свободного объема показал, что необходимо допустить возможность изменения доли свободного объема при стекловании.

Обширные исследования диэлектрической релаксации проведены Вилльямсом и сотр. в работах [33 - 35]. Так, в работе [33] был исследован ПММА в интервалах температур 14.5 - 90 $^{\circ}\text{C}$, давлений 0.1 - 130 МПа и частот 25 - 10⁵ Гц. Как и в предыдущей работе [32] было обнаружено, что температурная область, в которой времена релаксации становятся очень большими, всегда находится вблизи измеряемой дилатометрическим методом. В более широком интервале давлений 0.1 - 300 МПа был исследован аморфный поли-

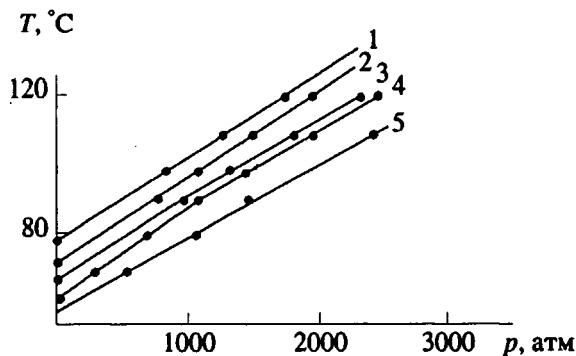


Рис. 2. Зависимость температуры максимума мнимой части диэлектрической постоянной ϵ'' для ПВА от давления при частоте 10 кГц (1), 3 кГц (2), 1 кГц (3), 500 Гц (4) и 60 Гц (5). Средний темп роста температуры 23 (1); 24.6 (2); 21.1 (3); 21.3 (4) и 20.2 К/атм (5) [32].

пропиленоксид в интервале температур 243 - 263 К и частот 100 - 10⁵ Гц, причем наблюдалась одиночная широкая дипольная релаксация. При изучении полиэтилметакрилата в широком интервале давлений, частот и температур наблюдали три релаксационные области – α , β и $(\alpha\beta)$, причем α -релаксация быстро сдвигалась в сторону низких частот с повышением давления, а β -релаксация практически не зависела от давления. Результаты этой работы однозначно показывают возможность разделения наложенных друг на друга областей α - и β -релаксаций, приводящих к $(\alpha\beta)$ -релаксации, путем приложения давления. Более детально данный вопрос рассмотрен в работе [34] на примере полибутилметакрилата. Разделение наложенных друг на друга областей релаксаций под действием приложенного давления наблюдалось также и для ряда других полимеров [35, 36].

Детального рассмотрения заслуживают работы [37] и [38]. В первой из них в широком диапазоне частот при давлении до 380 МПа было изучено стеклование цис-полиизопрена. Полученные данные были обработаны с использованием уравнения Вилльямса–Ландела–Ферри при допущении, что коэффициенты этого уравнения $C_1 = \text{const}$, а $C_2 = f(p)$. Оказалось, что если стеклование соответствует условию $\lg V_c = -2.94$ (в таком случае экспериментальные данные при атмосферном давлении хорошо коррелируют с полученными в работе [39] методом дилатометрии), то зависимость температуры стеклования от давления имеет вид

$$T_c(p) = -72.0 + 17.78p - 0.673p^2, \quad (26)$$

где T_c выражена в градусах Цельсия, а p – в килобарах. Из рис. 3 видно хорошее совпадение зависимости температуры стеклования от давления, согласно выражению (26), с данными работы [39]. Примечательно, что отождествление изохронной кривой с дилатометрической кривой стеклования приводит к завышенным величинам dT_c/dp .

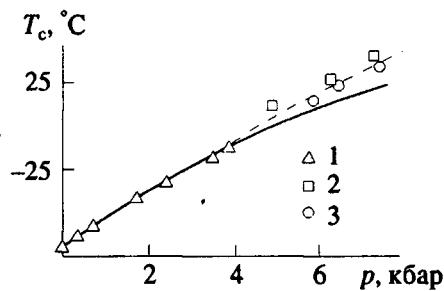


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования цис-полиизопрена от давления. 1 – по данным работы [37]; 2, 3 – соответственно по изотермическим и изобарическим дилатометрическим данным работы [39].

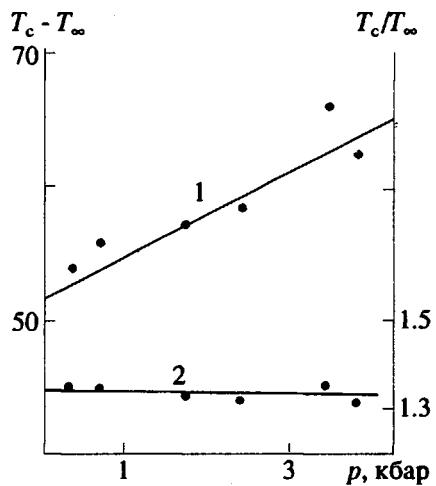


Рис. 4. Зависимость от давления величин $T_c - T_\infty$ (1) и T_c / T_∞ (2) цис-полиизопрена [40].

Но, по-видимому, наиболее интересный результат заключается в том, что, как показала обработка полученных данных, сделанная в работе [40], величина отношения T_c/T_∞ ($T_\infty = T_c - C_2$) практически не зависит от давления и равна $\sim 1.34 \pm 1\%$, в то время как разность $T_c - T_\infty$ увеличивается с ростом давления (рис. 4). Полученная величина отношения T_c/T_∞ прекрасно согласуется с величиной этого отношения из работы Адама и Гиббса [17].

В работе [38] при давлениях до 640 МПа был исследован полиуретановый эластомер "Solithane-113". Оказалось, что α -пик не только сдвигается в сторону повышенных температур, но и расширяется при приложении гидростатического давления, что является весьма редким явлением. При этом величина dT_α/dp при низких частотах равна величине dT_c/dp , полученной из данных дилатометрических исследований для указанного полимера (рис. 5 и 6). Анализ полученных в настоящей работе данных отчетливо показывает сопоставимость дилатометрических кривых стеклования, полученных при скоростях изменения

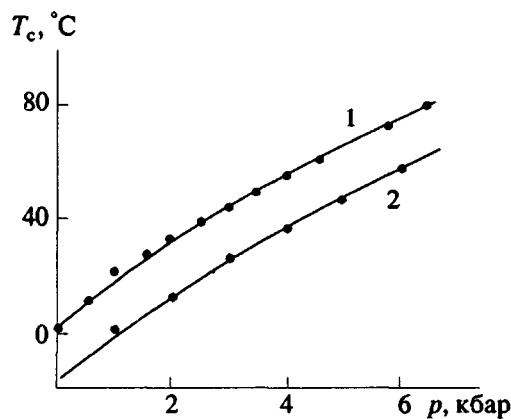


Рис. 5. Зависимость температуры α -пика (1) и температуры стеклования, полученной из дилатометрических данных при охлаждении (2), от давления для "Solithane-113" [38].

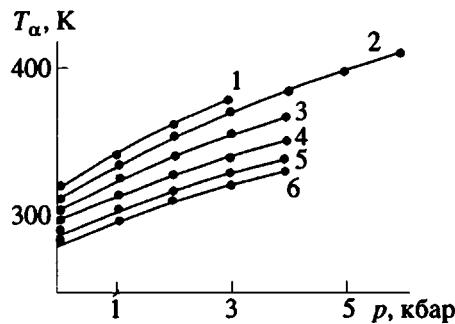


Рис. 6. Зависимость температуры α -пика от давления для "Solithane-113" при частоте 30 кГц (1), 3 кГц (3), 300 Гц (4), 30 Гц (5) и 3 Гц (6); 2 – данные УЗ-измерений при 5 МГц [38].

температуры порядка нескольких градусов в минуту, с изохронными кривыми стеклования, полученными при частотах примерно несколько миллигерц.

Достаточно сложным, но перспективным методом исследования полимеров под давлением является ядерный магнитный резонанс. Основными трудностями здесь являются выбор среды, передающей давление на образец, и материала камеры высокого давления. В качестве характерного примера использования метода ЯМР можно привести работу [41], в которой изучено молекулярное движение в натуральном каучуке, полизобутилене, цис-полибутидане и сополимере этилена с пропиленом при давлении от 0.1 до 68 МПа и температуре от -120 до +100°C. Величину наклона кривой стеклования dT_c/dp определяли по сдвигу температуры минимума времени спин-решеточной релаксации. Она оказалась равной для указанных полимеров соответственно 0.29, 0.13, 0.35 и 0.1 К/МПа. Эти величины достаточно

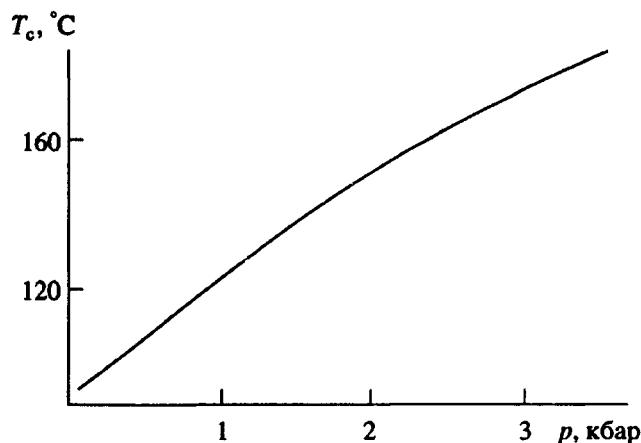


Рис. 7. Зависимость температуры стеклования ПС от давления [45].

хорошо согласуются с данными диэлектрической релаксации полимеров под давлением.

Для исследования стеклования полимеров под давлением применяются и динамические механические методы. Так, в работе [42] было исследовано влияние гидростатического давления на вязкоупругие свойства ряда термопластичных полимеров и натурального каучука с помощью торсионного маятника, специально сконструированного для работы внутри толстостенного цилиндрического сосуда высокого давления при давлении от 0.1 до 150 МПа и температуре от -20 до +120°C. Рабочей средой в большинстве экспериментов служил азот, в некоторых случаях (для предотвращения контакта азота с полимером) образец был окружен углеводородным маслом. Оказалось, что в зависимости от вещества величина dT_c / dp изменялась от 0.15 до 30.3 К/МПа. Этот же метод был использован в серии работ [43].

Полученные в указанных работах и в работе [42] данные по темпу роста температуры стекло-

Таблица 1. Темп роста температуры стеклования $\Delta T_c / \Delta p$ для различных полимеров

Полимер	$\Delta T_c / \Delta p$ (К/1000 атм)	Литература
ПВХ	16	[42]
ПС	32	[42]
ПЭНП	21	[43]
ПП	5	[43]
ПВДХ	16	[43]
ПВФ	12	[43]
ПВДФ	28	[43]
ПЭТФ	16	[43]
ПВА	18	[43]

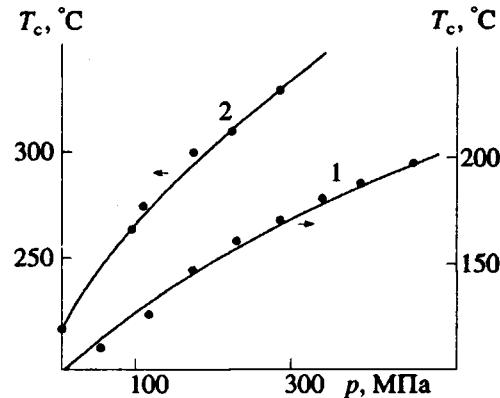


Рис. 8. Зависимость температуры стеклования от давления для статистического сополимера *o*- и *n*-фторстирола (1) и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (2) по данным работ [46, 47].

вания в зависимости от приложенного давления приведены в табл. 1.

В работе [44] зависимость температуры стеклования от давления определялась по точкам излома на кривых зависимости модуля Юнга от давления при различных температурах для ПП. Несмотря на сравнительно невысокую точность определения температуры стеклования с помощью данного метода, оказалось, что экстраполяция на атмосферное давление дает величину $T_c = -20^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с литературными данными, полученными другими методами.

Отдельно необходимо остановиться на работе [45], в которой зависимость температуры стеклования от давления определялась в изобарических экспериментах по зависимости Бриллюеновского сдвига частот от температуры при рассеянии света для ПС при давлениях до 300 МПа и температурах до 230°C. При этом, если скорость изменения температуры составляла 2 град/ч, то изобары нагревания и охлаждения не различались. Кроме того, было обнаружено, что в изотермических экспериментах стеклование определялось менее четко, чем в изобарических. Но наиболее существенно то, что полученные данные, как это видно из рис. 7, показывают отчетливую тенденцию зависимости температуры стеклования от давления к запределиванию.

Как уже отмечалось ранее, для определения зависимости $T_c(p)$ применяется и дифференциальный термический анализ при высоком давлении. Например, в работах [46, 47] помимо прочего была исследована зависимость температуры стеклования от давления для поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида, статистических сополимеров *o*- и *n*-фторстирола и статистических сополимеров стирола и *n*-фторстирола. Из полученных данных следует, что зависимость $T_c(p)$ проявляет тенденцию к запределиванию (рис. 8). Кроме того, как уже было показано, очень важную инфор-

мацию можно было бы получить из данных по зависимости изменения теплоемкости при стекловании от давления, однако эти данные в упомянутых работах не приведены.

Наиболее широко методом дилатометрии было исследовано влияние давления на температуру стеклования ПММА и ПС [24, 25, 28, 48 - 58]. При этом сравнение данных, полученных на установках типа поршень-цилиндр и гидростатического типа, показывает, что они существенно различаются. Так, при исследовании ПММА до давлений 300 МПа на установке типа поршень-цилиндр в работах [49, 50] было обнаружено, что при давлениях до 50 - 100 МПа температура стеклования не меняется и лишь при увеличении давления выше указанного она начинает расти. Аналогичный результат был получен и в работе [48] с использованием более современной установки такого же типа. Подобное явление не наблюдается при использовании установок гидростатического типа.

Постоянство температуры стеклования в работах [49, 50] было объяснено тем, что при низких давлениях с ростом давления происходит лишь такое уменьшение свободного объема, которое не влияет на движение сегментов цепей. Но при дальнейшем повышении давления происходит уменьшение свободного объема, затрудняющее молекулярную переупаковку. При этом конформационный набор макромолекул обедняется, что и приводит к росту температуры стеклования.

Однако постоянству температуры стеклования при небольших давлениях может быть дано и другое объяснение. Выше отмечалось, что в установках типа поршень-цилиндр имеется трение о стенки канала сосуда высокого давления. Кроме того, если диаметр образца меньше диаметра канала, то при небольших давлениях, пока образец не заполнит канал целиком, схема сжатия является одноосной, а не объемной. В связи с этим при небольших давлениях вполне возможно постоянство температуры стеклования [25]. Такой же вывод можно сделать и при анализе данных работы [28], где на одном и том же образце ПММА проведено исследование влияния высокого давления на температуру стеклования и другие теплофизические параметры с помощью установок типа поршень-цилиндр и гидростатического типа (рис. 9).

Все полученные данные по стеклованию ПММА свидетельствуют о замедлении темпа роста температуры стеклования с повышением давления. Более того, в работах [24, 48] было обнаружено, что при давлениях выше 500 МПа температура стеклования не зависит от давления (рис. 10). По-видимому, работа [48] является первой, в которой экспериментально обнаружено запределивание температуры стеклования полимеров с увеличением давления.

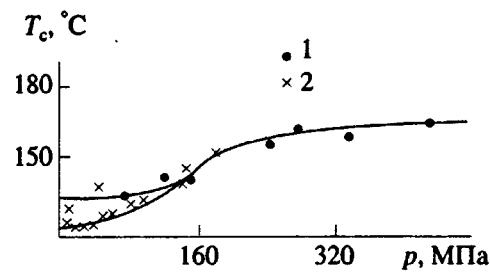


Рис. 9. Зависимость температуры стеклования ПММА от давления: 1 - установка типа поршень-цилиндр, 2 - установка гидростатического типа [28].

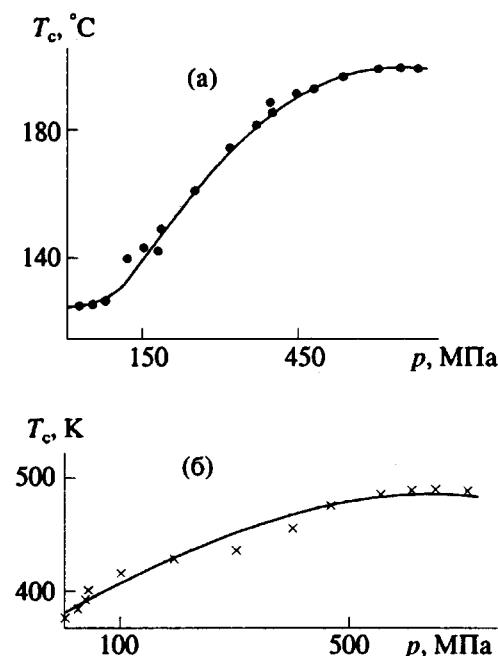


Рис. 10. Зависимость температуры стеклования ПММА от давления по данным работ [48] (а) и [24] (б).

Выше отмечалось, что асимптотическое изменение температуры стеклования с ростом давления предсказывает только теория Гиббса-Ди-Марцио. Более того, эта теория позволяет оценить величину асимптотической температуры стеклования исходя из данных, полученных при атмосферном давлении. Действительно, совместное решение уравнений (13) - (15) показывает, что при очень больших молекулярной массе полимера и давлении величину асимптотической температуры фазового перехода второго рода можно оценить из соотношения [24]

$$T_2(\infty) = K_1(\Delta\varepsilon / k_B), \quad (27)$$

где K_1 - параметр, зависящий от z , значения которого при различных величинах z приведены в табл. 2.

Относительно величины z необходимо сделать следующее пояснение. Для упрощения расчетов в теории Гиббса–ДиМарцио координационное число решетки (которое может меняться в зависимости от типа упаковки) принято равным валентности скелетных атомов. Но в общем случае, и это отмечается в теории, указанные числа не равны. Поэтому величина z в уравнениях (13) – (15) не обязательно должна совпадать с координационным числом решетки или валентностью скелетных атомов.

Далее, как уже отмечалось, согласно работам [17] и [37], температуру стеклования можно считать прямо пропорциональной температуре фазового перехода второго рода: $T_c / T_2 = 1.3$. Тогда из выражения (27) получим соотношение для оценки величины асимптотической температуры стеклования полимеров (при $p \rightarrow \infty$ и $x \rightarrow \infty$)

$$T_c(\infty) = K_2(\Delta\varepsilon / k_B), \quad (28)$$

где $K_2 = K_1 \times 1.3$. Значения этого параметра при различных z приведены в табл. 2.

Соотношение (28) позволяет оценить величину $\Delta\varepsilon$ для ПММА по величине асимптотической температуры стеклования, которую можно определить из рис. 10. Оказывается, $\Delta\varepsilon / k_B \approx 715$ К, что хорошо согласуется с величиной $\Delta\varepsilon$, оцененной из данных по конформационной теплоемкости ПММА, полученных при атмосферном давлении [59]. Вполне возможно, что некоторая немонотонность изменения температуры стеклования на участке до 500 МПа на рис. 10б объясняется распределением дырок в ПММА по размерам. Действительно, поскольку дырки разных размеров должны “склоняться” при различных давлениях, это должно приводить к перегибам на кривой зависимости температуры стеклования от давления.

Как и в случае с ПММА, зависимость температуры стеклования от давления для ПС имела нелинейный характер, причем в работах [55, 56] было обнаружено, что данная зависимость хорошо описывается эмпирическим уравнением

$$T_c = T_c(\infty) - \frac{K}{p + p'}. \quad (29)$$

Здесь $T_c(\infty)$ – температура стеклования ПС при бесконечно большом давлении, K и p' – материальные постоянные исследуемого вещества. Со-

Таблица 2. Величины K_1 и K_2 при различных z

z	K_1	K_2
3	0.861	1.12
4	0.521	0.678
5	0.422	0.549
6	0.371	0.482

гласно работам [55, 56], величина p' в формуле (29) может рассматриваться как некоторое “эффективное” давление, характеризующее силу когезионного взаимодействия между молекулами.

В работе [57] была предпринята попытка определить температуру стеклования ПС из данных по зависимости удельного объема от давления при постоянной температуре, полученных в работе [51]. Но никакого излома, связанного со стеклованием, на кривой этой зависимости обнаружить не удалось. Более успешной оказалась другая процедура, согласно которой зависимость температуры стеклования от давления определялась по расхождению упомянутой выше экспериментальной кривой и рассчитанной с использованием уравнения Тейта.

Обширные данные по исследованию атактического ПС при давлениях до 1 ГПа с помощью установки типа поршень–цилиндр приведены в работе [52]. В ней отмечается, что из данных по зависимости $(\partial V / \partial p)_T$ от давления трудно определить область перехода из расплавленного состояния в стеклообразное. Однако, оказалось, что если экспериментальные данные представить в виде зависимости $(\partial p / \partial V)_T$ от давления, то переход достаточно легко обнаруживается.

В работах [53, 54] тот же ПС, что и в предыдущей работе, был исследован с помощью сильфонного дилатометра (одна из разновидностей установки гидростатического типа). Температура стеклования определялась в условиях изобарического охлаждения со скоростью 18 град/ч и изотермического сжатия со скоростью 100 МПа/ч. Оказалось, что зависимость температуры стеклования от давления с повышением давления проявляет отчетливую тенденцию к запределиванию. Анализ полученных и литературных данных привел авторов работ к заключению, что для надлежащей проверки любой концепции стеклования необходимо соблюдение трех обязательных условий: во всех сравниваемых экспериментах исследуемый полимер всегда должен быть одним и тем же; должна быть обеспечена истинная гидростатичность условий сжатия; определение температуры стеклования, изменений теплоемкости и коэффициентов теплового расширения и сжимаемости необходимо проводить в одинаковых условиях и с одной и той же предысторией образцов.

Соблюдение этих условий привело к тому, что изотермические кривые зависимости удельного объема от давления, полученные в работах [53, 54], не пересекаются в отличие от таких же кривых в работе [52], полученных на установке типа поршень–цилиндр.

Для исследования влияния различных факторов на зависимость температуры стеклования от давления поливинилхлорида и поливинилацетата в работе [60] использовали три различных процедуры определения величины $\Delta T_c / \Delta p$.

1. После охлаждения расплава при атмосферном давлении, в ходе которого определяли начальную температуру стеклования, к расплаву прилагали давление Δp и вновь определяли температуру стеклования в ходе изобарического охлаждения.

2. После определения начальной температуры стеклования при атмосферном давлении к образовавшемуся стеклу прикладывали давление Δp и после изотермической выдержки стекло подвергали изобарическому нагреванию, в ходе которого определяли величину новой температуры стеклования.

3. Величины температуры и давления стеклования определяли в ходе изохорического нагревания стекла при различных начальных объемах.

Оказалось, что величина $\Delta T_c / \Delta p$ при заданной скорости охлаждения или нагревания зависит не только от природы полимера, но и от методики проведения эксперимента по определению температуры стеклования (табл. 3).

Обширные исследования ПВХ методами дилатометрии и дезэлектрической релаксации были проведены в работе [64] (см. также приведенные в ней ссылки). Сравнение полученных данных показало, что температура стеклования, найденная из дилатометрических исследований при изобарическом охлаждении, может соответствовать изохронному процессу.

Методами дилатометрии, ДТА и дезэлектрической релаксации был исследован полиуретановый эластомер "Solithane-113" при давлениях до 800 МПа (см. работу [62] и ссылки в этой работе). Независимо от метода исследования темп роста температуры стеклования уменьшался с повышением давления. Более того, из данных ДТА при высоком давлении (рис. 11) хорошо видно запрещение температуры стеклования при давлениях выше 600 МПа. Детальные исследования показали, что температура стеклования, определенная из дилатометрических данных, зависит от того, при каком давлении образовалось стекло — чем выше давление образования стекла, тем выше температура стеклования при последующем изобарическом нагревании. Это явление было объяснено тем, что стекло, образованное при атмосферном давлении, имеет менее плотную структуру после приложения давления, чем стекло, полученное под давлением, и поэтому должно расстекловываться при более низкой температуре при последующем нагревании. В свою очередь зависимость температуры α -пика дезэлектрической релаксации от давления нечувствительна к тому, при каком давлении было образовано стекло. В работе было предположено, что это связано с релаксацией различных начальных структур в одно и то же равновесное жидкое состояние. Примечательно, что кривая зависимости температуры стеклования от давления, по-

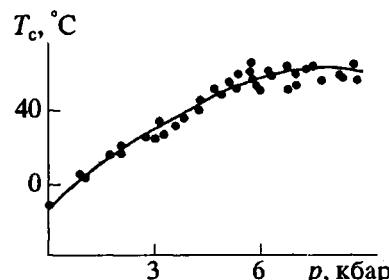


Рис. 11. Зависимость температуры стеклования "Solithane-113" от давления по данным ДТА [62].

лученная из диэлектрических данных, эквидистантна кривой, полученной из диэлектрических измерений. Это показывает, что стеклование под давлением можно рассматривать как изохронный процесс.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что при небольших давлениях температура стеклования полимеров должна линейно повышаться с ростом давления, а при давлениях выше 400 - 500 МПа должно четко наблюдаться ее асимптотическое изменение. Сопоставление экспериментальных данных с предсказаниями рассмотренных выше теорий стеклования полимеров свидетельствует о том, что наилучшим образом с ними согласуется теория Гиббса-ДиМарцио.

Сравнение результатов "динамических" и "статических" методов исследования показывает, что кривая зависимости температуры стеклования от давления вполне может соответствовать изохронному процессу с конечным временем релаксации. С позиций теории Гиббса-ДиМарцио это означает, что при стекловании "замораживается" часть конфигурационной энтропии расплава.

Отметим, что для адекватной интерпретации данных по зависимости температуры стеклования от давления нужно учитывать, в каких условиях эти данные были получены: была ли обеспечена гидростатичность условий сжатия, учитывалась ли предыстория и т.д.

Таблица 3. Темп роста температуры стеклования при различных способах определения*

Полимер	Значения $\Delta T_c / \Delta p$, К/МПа, определенные по методике		
	1	2	3
ПВА	0.15	0.37	0.22
ПВХ	0.13	0.38	0.28

* Методики определения 1, 2 и 3 приведены в тексте.

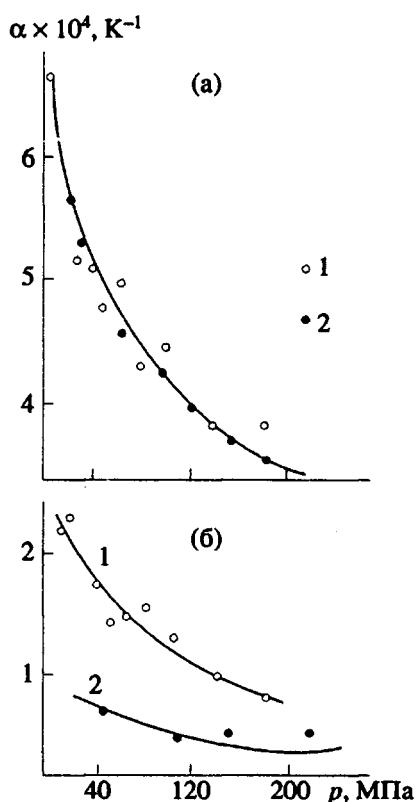


Рис. 12. Зависимость коэффициентов теплового расширения ПММА от давления $T = 130$ (а) и 22°C (б). 1 – установка гидростатического типа, 2 – установка типа поршень–цилиндр [28].

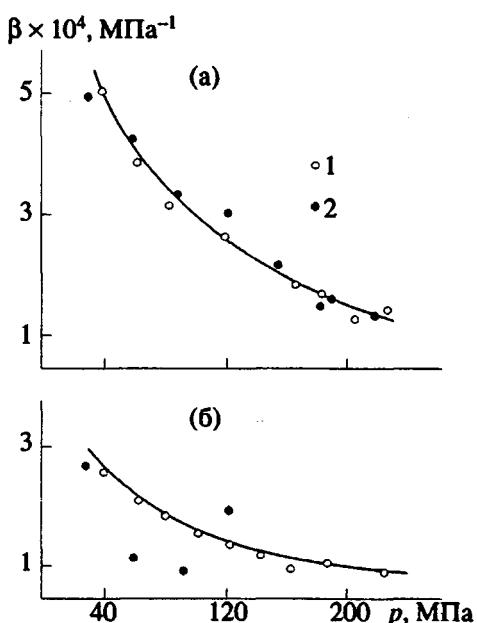


Рис. 13. Зависимость коэффициентов изотермической сжимаемости ПММА от давления. $T = 130$ (а) и 22°C (б). 1 – установка гидростатического типа, 2 – установка типа поршень–цилиндр [28].

Влияние давления на изменение теплоемкости и коэффициентов теплового расширения и сжимаемости

Здесь также для адекватной интерпретации экспериментальных результатов необходимо учитывать тип применяемой установки. Например, в работе [28] при сопоставлении данных для ПММА, полученных с помощью установок типа поршень–цилиндр и гидростатического типа было обнаружено, что тип установки мало влияет на коэффициенты теплового расширения и сжимаемости в расплавленном состоянии, но существенно влияет на значения этих коэффициентов в стеклообразном состоянии (рис. 12 и 13).

Рассмотрение всей совокупности полученных экспериментальных данных показывает, что величины коэффициентов теплового расширения в расплаве и в стеклообразном состоянии уменьшаются с ростом давления (см., например, рис. 14а также работы [62, 63]). Коэффициент теплового расширения в расплаве уменьшается быстрее, чем в стеклообразном состоянии. Это приводит к тому, что с повышением давления величина изменения коэффициента теплового расширения уменьшается. Такое поведение величины изменения коэффициента теплового расширения согласуется с предсказаниями теории Гиббса–ДиМарцио. Действительно, оценки с использованием соотношения (22) показывают [25], что с ростом давления на кривой фазового перехода второго рода величина коэффициента теплового расширения в расплаве должна уменьшаться (рис. 15). Поскольку, согласно этой теории, предполагается постоянство коэффициента теплового расширения в стеклообразном состоянии, величина изменения коэффициента теплового расширения должна уменьшаться с ростом давления.

Примечательно, что рассчитанная по теории свободного объема величина доли свободного объема ПММА уменьшается с увеличением давления (рис. 16 и работы [24, 25, 28, 48, 63]). Это противоречит теории свободного объема, но хорошо согласуется с предсказаниями теории Гиббса–ДиМарцио [20, 24, 25].

С ростом давления величина изменения коэффициента изотермической сжимаемости у всех исследованных полимеров уменьшается (см., например, рис. 17 и работы [28, 48, 53, 54]), что, как показывает анализ уравнений (22) – (25), согласуется с теорией Гиббса–ДиМарцио.

В заключение еще раз подчеркнем необходимость правильного определения коэффициентов теплового расширения и сжимаемости. Как уже отмечено, в работах [53, 54] были разработаны принципы таких измерений, исходя из которых там же был предложен и метод определения величин коэффициентов теплового расширения и сжимаемости. Суть метода заключается в изобарическом охлаждении полимера в стеклообраз-

ное состояние (на этом этапе определяются величины коэффициентов теплового расширения расплава и стекла) и затем скачкообразном изменении давления. Оказалось, что для ПС результаты измерений величины $\beta_T = -(1/V)(\Delta V / \Delta p)$ не зависят от величины скачка давления вплоть до $\Delta p = 20$ МПа, указывая на то, что процесс релаксации не влияет на результаты измерений.

Хотя в литературе отсутствуют данные прямых измерений теплоемкости на кривой стеклования, косвенные данные показывают, что величина изменения теплоемкости должна уменьшаться с ростом давления [24, 64]. Такая зависимость изменения теплоемкости от давления согласуется с оценками величины ΔC_p , полученными с использованием соотношений теории Гиббса–ДиМарцио [22, 24, 25].

В ряде работ проверяли применимость уравнений Эренфеста (4), (5) к стеклование полимеров, а также величину соотношения (17) Пригожина–Дефея. Например, при исследовании полисульфона в работе [63] было обнаружено, что $dT_c/dp \approx \Delta\beta_T / \Delta\alpha_p$. Детальное сравнение величин (dp/dT) , $\Delta C_p/T_c \Delta\alpha_p$ и $\Delta\alpha_p/\Delta\beta_T$ при стеклование ПС было проведено в работах [53, 54]. Из рис. 18 видно, что величина dT_c/dp при атмосферном давлении более чем в 2 раза меньше величины $\Delta\beta_T/\Delta\alpha_p$, причем разность между этими величинами с ростом давления увеличивается. Величины же $\Delta\alpha_p/\Delta\beta_T$ и $\Delta C_p/T_c \Delta\alpha_p$ при атмосферном давлении, как видно из рис. 18, примерно равны. С точки зрения теории “замораживающихся” параметров порядка это означает, что для описания стеклования ПС достаточно одного параметра порядка [53, 54].

Таким образом, рассмотрение всей совокупности экспериментальных данных по стеклование полимеров под давлением показывает, что наилучшим образом с ними согласуется теория Гиббса–ДиМарцио. Действительно, эта теория качественно правильно предсказывает асимптотическое изменение температуры стеклования с ростом давления, уменьшение удельного объема, коэффициента теплового расширения в расплаве и изменений коэффициента теплового расширения и теплоемкости. Можно предположить, что дальнейшее развитие модернизированной теории Гиббса–ДиМарцио, учитывающей колебательный вклад в статистическую сумму полимерной системы [65], позволит объяснить и наблюдающееся на практике асимптотическое уменьшение коэффициента теплового расширения в стеклообразном состоянии вдоль кривой стеклования с ростом давления. Кроме того, эта теория правильно предсказывает зависимость температуры стеклования полимеров от молекулярной массы, количества низкомолекулярного растворителя, состава бинарной полимерной смеси и т.д. (краткое рассмотрение основных приложений теории имеется в работе [66]), а также правильно количес-

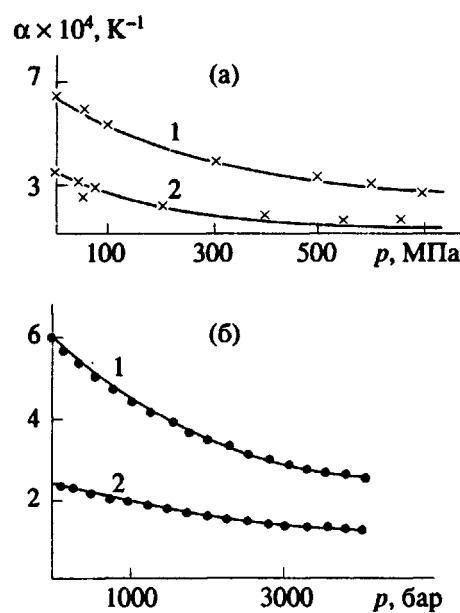


Рис. 14. Зависимость от давления коэффициентов теплового расширения ПММА (а) и ПС (б) при стеклование. 1 – расплав, 2 – стеклообразное состояние. ПММА – по данным работ [24, 25], ПС – [53, 54].

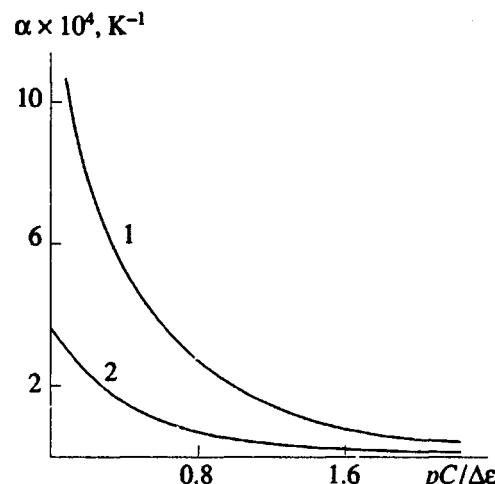


Рис. 15. Влияние давления на коэффициент теплового расширения в расплаве при стеклование. 1 – $\Delta\varepsilon / E_h = 10$, 2 – $\Delta\varepsilon / E_h = 1$; $z = 4$, $x = 30000$; $\Delta\varepsilon / k_B = 715 K$ [25].

твенно предсказывает зависимость температуры стеклования кольцевых полимеров от молекулярной массы [67]. Однако в литературе имеется и ряд критических работ в отношении теории Гиббса–ДиМарцио, на наиболее существенных из которых необходимо остановиться.

Во-первых, необходимо рассмотреть вопрос об адекватном подсчете числа конфигураций полимерной системы согласно рассматриваемой те-

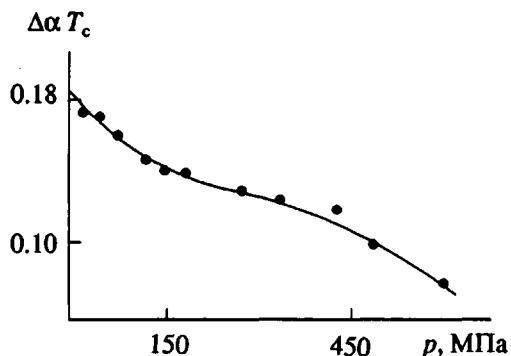


Рис. 16. Влияние давления на долю свободного объема при стекловании ПММА [48].

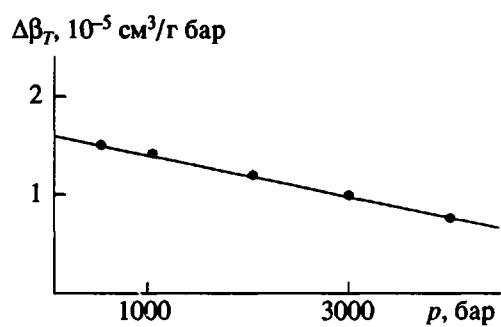


Рис. 17. Зависимость изменения коэффициента изотермической сжимаемости ПС от давления [53, 54].

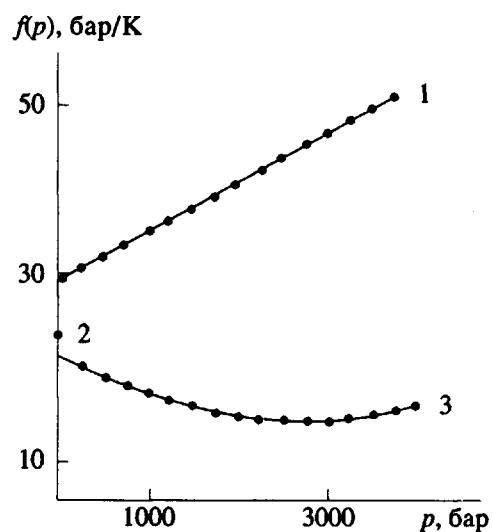


Рис. 18. Влияние давления на величины (dp/dT) (1), $(\Delta C_p / T_c \Delta \alpha_p)$ (2) и $(\Delta \alpha_p / \Delta \beta_T)$ (3) при стекловании ПС [53, 54].

ории [68 - 71]. Здесь надо отметить, что в теории Гиббса-ДиМарцио для такого подсчета используют аппроксимацию Хаггинса [72], которая является более совершенной, чем аппроксимация Флори-Хаггинса [73, 74]. Разница между ними заключается в том, что вторая является частным случаем первой при бесконечно большом координационном числе решетки. К чему это приводит, можно видеть из выражения для статистической суммы q одного звена полимерной цепи с очень большой молекулярной массой, упаковывающейся на решетке без вакантных узлов, которое в случае аппроксимации Хаггинса имеет вид

$$q = \frac{1 + (z_1 - 2) \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)}{\left(1 + \frac{2}{z-2}\right)^{(z-2)/2}}, \quad (30)$$

где z_1 – валентность скелетных атомов. Похожее выражение было получено в работе [68], где, однако, при выводе валентность скелетных атомов принимали равной координационному числу решетки. При $\Delta\varepsilon = 0$ и $z_1 = 3$, согласно аппроксимации Флори-Хаггинса, из выражения (30) получим, что $q = 2/e (<1)$. Это указывает на невозможность укладки полимерной цепи на решетке в таких условиях. Согласно же аппроксимации Хаггинса, при $z_1 = z = 3$ из уравнения (30) следует, что

$q = 2/\sqrt{3} (>1)$, т.е. результат допускает возможность укладки полимерной цепи на решетке. Учитывая результаты расчетов [75] на решетке с координационным числом $z = 3$, второй результат более близок к ожидаемому.

В ряде работ утверждается, что число конфигураций, подсчитанное согласно аппроксимации Хаггинса, является заниженным. В доказательство этого приводятся расчеты (на решетке с координационным числом $z = 4$), как будто бы свидетельствующие, что реальное число конфигураций равно нулю только при нуле абсолютной температуры, так что равенство нулю конфигурационной энтропии при температуре, отличной от нуля, является артефактом решеточной модели [69, 76]. Однако авторы этих работ не учитывают то, что аппроксимации Флори-Хаггинса и Хаггинса относятся к статистике разупорядоченного состояния, чего нельзя сказать о конфигурациях, приводимых в качестве доказательства при расчетах в работе [69]. Действительно, если обратиться к рисункам, приведенным в этой работе, то можно увидеть дальнюю корреляцию в упаковке сегментов цепи на решетке, т.е. используемая при расчетах статистика относится к упорядоченным состояниям (более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [68]). Кроме того, необходимо отметить, что результаты расчетов с использованием метода Монте-Карло показывают

хорошее согласие с аппроксимацией Хаггинса (например, рис. 4 и 5 в работе [70]).

Конфигурационная энтропия может существенно возрасти в случае полидисперсности полимерной системы (это является одной из причин того, что в работе [71] конфигурационная энтропия равна нулю только при нуле абсолютной температуры). Здесь, однако, необходимо иметь в виду то, что макромолекулу необходимо рассматривать как малую систему, имеющую помимо прочего и свою собственную поверхностную энергию [77]. В этом случае более вероятным оказывается межмолекулярный контакт двух одинаковых макромолекул или сегментов одной и той же макромолекулы [78], чем контакт между различными макромолекулами, что приводит к соответствующему уменьшению конфигурационной энтропии.

В заключение необходимо остановиться на вопросе об остаточной энтропии полимерных стекол. Дело в том, что теория Гиббса-ДиМарцио была развита в первую очередь для разрешения парадокса Каузмана [79], когда экстраполяция энтропии переохлажденного расплава стеклообразующей жидкости в область низких температур приводит при некоторой, отличной от нуля, температуре к отрицательной энтропии по отношению к кристаллу. Реально, однако, стекла никогда не образуются при этой температуре и при температуре ниже температуры стеклования имеют некоторую "замороженную" конфигурационную энтропию (остаточная энтропия). Расчеты с использованием теории Гиббса-ДиМарцио показывают, что кривая стеклования полимеров, действительно, вполне может соответствовать стеклованию при некоторой отличной от нуля конфигурационной энтропии [62]. Таким образом, стеклование с данной точки зрения является переходом со скачкообразным изменением энтропии и нулевым изменением энталпии (детальное обсуждение этого вопроса дано в работе [80]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Сандитов Д.С. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 5. С. 1127.
- Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 848.
- Немилов С.В. // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 5. С. 645.
- Davies R.O., Jones G.O. // Adv. Phys. 1953 V. 2. N. 7. P. 370.
- Davies R.O., Jones G.O. // Proc. Roy. Soc. (London). A. 1953. V. 217. N. 1128. P. 26.
- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
- Staverman A.J. // Rheolog. Acta. 1966. B. 5. N. 4. S. 283.
- DiMarzio E.A. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N. 10. P. 4143.
- Goldstein M. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N. 10. P. 4153.
- Gupta P.K., Moynihan C. T. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. N. 10. P. 4136.
- Roe R.-J. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N. 10. P. 4084.
- Simha R., Somcynsky T. // Macromolecules. 1969. V. 2. N. 4. P. 342.
- Somcynsky T., Simha R. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N. 2. P. 4545.
- Hartmann B., Haque M. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. N. 4. P. 1553.
- Hartmann B., Haque M. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N. 8. P. 2831.
- Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. N. 1. P. 139.
- Gibbs J.H., DiMarzio E.A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. N. 3. P. 373.
- DiMarzio E.A., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. N. 5. P. 807.
- DiMarzio E.A., Gibbs J.H., Fleming P.D., Sanchez I.C. // Macromolecules. 1976. V. 9. N. 5. P. 763.
- Simha R., Boyer R.F. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. N. 5. P. 1003.
- Simha R., Wilson P.S., Olabisi O. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1973. B. 251. N. 6. S. 402.
- Havliček I., Vojta V., Ilavský M., Hrouz J. // Macromolecules. 1980. V. 13. N. 2. P. 357.
- Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 112.
- Скородумов В.Ф. // Дис ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988.
- Panayiotou C., Vera J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. V. 22. N. 11. P. 601.
- Curro J.C. // Macromol. Sci. C. 1974. V. 11. N. 2. P. 321.
- Авербах Н.Ю., Монич И.М., Штаркман Б.П., Аржаков С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 131.
- Burchett O.L., Bert C.W. // Experimental Mechanics. 1972. V. 12. N. 7. P. 328.
- Коварский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
- Игонин Л.А., Овчинников Ю.В., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 1. С. 127.
- O'Reilly J.M. // J. Polym. Sci. 1962. V. 57. N. 165. P. 429.
- Williams G. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. N. 501. P. 1556; V. 61. N. 512. P. 1564; 1966. V. 62. N. 524. P. 2091.
- Williams G., Edwards D.A. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. N. 521. P. 1329.
- Williams G., Watts D.S. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. N. 585. P. 2793.
- Sasabe H., Saito S. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. N. 8. P. 1401.
- Dalal E.N., Phillips P.J. // Macromolecules. 1983. V. 16. N. 6. P. 890.

38. Pae K.D., Coad D.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* Ed. 1983. V. 21. N. 7. P. 1195.
39. Sasuga T., Takehisa M. // *J. Macromol. Sci. B.* 1977. V. 13. N. 2. P. 215.
40. Dalal E.N. // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1984. V. 22. N. 10. P. 547.
41. Anderson J.E., Davis D.D., Slichter W.P. // *Macromolecules.* 1969. V. 2. N. 2. P. 166.
42. Billingham P.R., Tabor D. // *Polymer.* 1971. V. 12. N. 2. P. 101.
43. Parry E.J., Tabor D. // *Polymer.* 1973. V. 14. N. 12. P. 617, 623, 628.
44. Yoon H.N., Pae K.D., Saurer J.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1976. V. 14. N. 9. P. 1611.
45. Stevens J.R., Coacle R.W., Hunt J.L. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. N. 2. P. 1006.
46. Maeda Y., Karasz F.E., Macknight W.J., Vukovic R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1986. V. 24. N. 10. P. 2345.
47. Maeda Y., Karasz F.E., Macknight W.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 32. N. 4. P. 4423.
48. Штаркман Б.П., Монич Н.М., Аржаков С.А., Авербах Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1047.
49. Аржаков С.А., Рылов Е.Е., Штаркман Б.П. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1438.
50. Аржаков С.А., Слонимский Г.Л., Штаркман Б.П., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 12. С. 1854.
51. Hellwege K.-H., Knappe W., Lehmann P. // *Kolloid Z. und. Z. für Polymere.* 1962. B. 183. N. 1. S. 110.
52. Rehage G., Borchard W. // *The Physics of Glassy Polymers.* / Ed. by Haward R.N. London: Applied Sci. Publ. 1973. P. 54.
53. Rehage G., Oels H.-J. // *High Temp. – High Press.* 1977. V. 9. N. 5. P. 545.
54. Oels H.-J., Rehage G. // *Macromolecules.* 1977. V. 10. N. 5. P. 1036.
55. Липатов Ю.С., Привалко В.П., Бесклубенко Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1756.
56. Привалко В.П., Бесклубенко Ю.Д., Демченко С.С., Титов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 116.
57. Gee G. // *Polymer.* 1966. V. 7. N. 4. P. 177.
58. Yourtee J.B., Cooper S.L. // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 18. N. 3. P. 897.
59. O'Reilly J.M. // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. N. 10. P. 4043.
60. Bianchi U. // *Rheologica Acta.* 1971. V. 10. N. 12. P. 213.
61. Naoki M., Owada A. // *Polymer.* 1984. V. 25. N. 1. P. 75.
62. Pae K.D., Tang C.-L. Shin E.-S. // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. N. 9. P. 2426.
63. Zoller P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1978. V. 16. N. 7. P. 261.
64. Hsieh K.H., Wang Y.Z. // *Polym. Eng. Sci.* 1990. V. 30. N. 8. P. 476.
65. DiMarzio E.A., Dowell F. // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. N. 10. P. 6061.
66. DiMarzio E.A. // *Annal. N.-Y. Acad. Sci.* 1981. V. 371. P. 1.
67. DiMarzio E.A., Guttman C.M. // *Macromolecules.* 1987. V. 20. N. 6. P. 1403.
68. Flory P.J. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Phys. Sci.* 1982. V. 79. N. 14. P. 4510.
69. Gujrati P.D., Goldstein M. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. N. 4. P. 2596.
70. Freed K.F., Bawendi M.G. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. N. 6. P. 2194.
71. Milchev A., Gutzow I. // *J. Macromol. Sci. B.* 1982. V. 21. N. 4. P. 583.
72. Huggins M.L. // *Ann. N.-Y. Acad. Sci.* 1942. V. 43. N. 1. P. 1.
73. Huggins M.L. // *J. Phys. Chem.* 1942. V. 46. N. 1. P. 151.
74. Flory P.J. // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. N. 1. P. 51.
75. Gordon M., Kapadia P., Malakis A. // *J. Phys. A.* 1976. V. 9. N. 5. P. 751.
76. Nagle J.F., Gujrati P.D., Goldstein M. // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. N. 20. P. 4599.
77. Hill T.L. *Thermodynamics of Small Systems.* / Ed. by Benjamin W.A. New York. 1963. Pt. 1.
78. Lindenmeyer P.H. // *J. Macromol. Sci. B.* 1973. V. 8. N. 1/2. P. 361.
79. Kauzmann W. // *Chem. Rev.* 1948. V. 43. N. 2. P. 219.
80. Стишов С.М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 154. № 1. С. 93.

Glass Transitions in Polymers under Pressure: Thermal Aspects

V. F. Skorodumov and Yu. K. Godovsky

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – An analysis is made of the effect of hydrostatic pressure on the glass transition parameters of amorphous homopolymers, including the glass transition temperature, specific volume, and changes in the specific heat, thermal expansion coefficient, and isothermal compressibility. The relevant experimental data obtained by dilatometry, DTA, dielectric relaxation measurements, and other methods are discussed. A comparison of the experimental results with the predictions of various theories of glass transitions shows that the most reliable predictions are provided by the Gibbs–DiMarzio theory.