

СТРУКТУРНАЯ ЖЕСТКОСТЬ И МИКРОТАКТИЧНОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1999 г. Г. М. Бартенев

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 19.01.98 г.

Принята в печать 19.08.98 г.

Структурная жесткость полимерных стекол связана с большой крутизной температурной зависимости релаксационных свойств расплавов вблизи температуры стеклования T_g . Микротаكتичность полимерных цепей существенно влияет как на T_g , так и на структурную жесткость высокополимеров, которая у ПММА возрастает с переходом от изотактической к синдиотактической структуре цепей, а у ПБ – с переходом от линейного полимера с 1,4-звеньями в цепи к разветвленному полимеру с 1,2-звеньями. Параметр структурной жесткости $D = U_\infty/kT_0$, где U_∞ и T_0 – структурные константы в уравнении Фогеля–Фульчера–Таммана, линейно зависит от отношения T_g/T_0 . При этом для гибкоцепных полимеров, независимо от их химического строения, микротаكتичности, ММ и полярности данные ложатся на единую прямую. Рассчитанный из наклона прямой предэкспоненциальный коэффициент B_α в уравнении типа Больцмана–Аррениуса для времени релаксации α -процесса численно равен $\sim 5 \times 10^{-12}$ с и совпадает с таковым, полученным в релаксационной спектроскопии полимеров. Чем меньше параметр D и чем ближе температура T_0 к T_g , тем сильнее проявляется структурная жесткость полимера. Высказано предположение, что возрастание структурной жесткости при переходе от изотактического к синдиотактическому ПММА и от 1,4-ПБ к 1,2-ПБ связано с изменением крутизны температурной зависимости свободного объема при изменении микротаكتичности полимера.

Структурно-жесткие стекла получают из расплавов полимеров с сильной температурной зависимостью релаксационных свойств вблизи температуры стеклования [1, 2]. Такая зависимость, по нашему мнению, связана с кооперативностью α -релаксации и зависимостью энергии активации U_α от температуры T . Обычно эта зависимость наилучшим образом описывается соотношением Фогеля–Фульчера–Таммана

$$U_\alpha = U_\infty \left(1 - \frac{T_0}{T} \right), \quad (1)$$

где U_∞ и T_0 – структурные константы полимера, которые могут быть также выражены через константы уравнения Вильямса–Ланделла–Ферри [3].

Характеристическое время релаксации τ_α , отвечающее максимуму распределения времен про-

цесса α -релаксации, зависит от температуры согласно уравнению

$$\tau_\alpha = B_\alpha \exp[U_\alpha/(kT)] \quad (2)$$

С учетом соотношения (1) это уравнение принимает вид

$$\tau_\alpha = B_\alpha \exp[(U_\infty/k)/(T - T_0)] \quad (3)$$

Здесь B_α – предэкспоненциальный коэффициент, равный, по данным релаксационной спектроскопии, для гибкоцепных линейных полимеров 5×10^{-12} с ($\pm 20\%$) [4]. Чем ближе T_0 к температуре стеклования T_g , тем круче температурная зависимость времени релаксации τ_α и тем более структурно-хрупким является полимер. Структурно-жесткие стекла характеризуются часто механической хрупкостью и малой прочностью. Так как при $T = T_0$ время релаксации $\tau_\alpha = \infty$ и сегмен-

тальная подвижность полностью исключается, то температуру Фогеля T_0 можно считать температурой хрупкости.

Если, согласно работам [1, 2], ввести параметр $D = U_\infty/kT_0$, (k – постоянная Больцмана), то уравнение (3) примет вид

$$\tau_\alpha = B_\alpha \exp[DT_0/(T - T_0)] \quad (4)$$

Чем меньше численное значение параметра D , тем больше структурная жесткость полимера.

Из уравнения (3) при $T = T_g$ следует

$$U_\infty = 2.3k \lg \frac{\tau_\alpha(T_g)}{B_\alpha} (T_g - T_0), \quad (5)$$

где под T_g понимается стандартная температура стеклования полимера, при которой время α -релаксации достигает стандартной величины $\tau_\alpha = 3 \times 10^2$ с [4]. Обычно температура стеклования измеряется тепловыми методами (ДСК, тепловое расширение, теплоемкость) и при скорости нагревания $w \sim 2$ град/мин температура стеклования соответствует стандартной T_g .

После подстановки выражения (5) для U_∞ в соотношение $D = U_\infty/kT_0$ получим

$$D = C \left(\frac{T_g}{T_0} - 1 \right), \quad (6)$$

где

$$C = 2.3 \lg [\tau_\alpha(T_g)/B_\alpha] \quad (7)$$

При подстановке в соотношение (7) численных значений $\tau_\alpha(T_g) = 3 \times 10^2$ с и $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с получим $C = 31.7$. Эта константа является инвариантной для класса гибкоцепных линейных полимеров, с которыми мы в дальнейшем будем иметь дело. Из уравнения (6) следует, что параметр D при изменении температуры Фогеля от $T_0 = T_g$ (предельно структурно-жесткие стекла) до $T_0 = 0$ К (предельно структурно-мягкие стекла) изменяется от 0 до ∞ . Для $U_\alpha(T_g)$ из уравнения (2) следует

$$\begin{aligned} U_\alpha(T_g) &= 2.3kT_g \lg [\tau_\alpha(T_g)/B_\alpha] = kCT_g = \\ &= 0.263T_g \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (8)$$

где $k = 8.29$ Дж/моль К.

Ниже рассматривается влияние микротаكتичности цепей линейных полимеров на структурную жесткость. В основном будут рассмотрены высокомолекулярные ПБ и ПММА, для которых имеются данные по микроструктуре и структурной жесткости [1, 2, 4–10]. Соответствующие характеристики полимеров приведены в таблице.

Из рис. 1 следует, что влияние синдиотактичности на T_g для ПММА выражается по данным работ [5, 11], линейной зависимостью. При этом значения T_g , по данным [11], укладываются на общую прямую, если под n понимать содержание в сумме синдио- и атактических звеньев в цепях ПММА.

Для образцов ПММА с синдиотактичностью 40–91% в таблице приведены экспериментальные данные для T_g , T_0 , U_∞ и $U_\alpha(T_g)$, а параметр рассчитан по формуле $D = U_\infty/kT_0$. Для образцов ПММА со 100%-ной изотактичностью и 100%-ной синдиотактичностью приведены экспериментальные данные [5, 8, 12, 13] по T_g , а параметр D получен из экстраполяции (рис. 2). Из уравнения (6) рассчитана температура Фогеля T_0 , а по уравнению (5) – константа U_∞ .

Для ПБ с разным содержанием 1,2-звеньев известны экспериментальные данные по T_g . По этим данным на рис. 1 построена зависимость T_g от n – относительного содержания 1,2-звеньев в полимерных цепях. Сплошная кривая 2 проведена по данным работы [14], а отдельные точки нанесены по данным других работ. Для чисто линейного ПБ (не содержащего 1,2-звеньев) и разветвленного ПБ (100% 1,2-звеньев) значения параметра D взяты из экстраполяции линейной зависимости на рис. 2. Из этих значений D затем рассчитаны температуры Фогеля T_0 как и в случае ПММА. В таблице приведены также экспериментальные данные для ПВХ и ПДМС – полимеров с цепями регулярной структуры.

Относительно причин структурной жесткости полимеров в работе [1] было высказано предположение о том, что последняя увеличивается (D уменьшается) с повышением T_g при переходе от одного полимера к другому в связи с усилением межмолекулярного взаимодействия. Однако эта трактовка противоречит результатам для ПВХ и линейного полибутадиена СКД. Так, из таблицы видно, что оба полимера имеют фактически одно и то же значение параметра $D = 19.5$ – 19.8 . Вместе с тем хорошо известно, что эти полимеры сильно

Данные о микроструктуре и параметре D некоторых полимеров

Полимер	Микрота- ктичность*	T_g , К	$U_\alpha(T_g)$, кДж/моль	T_0 , К	$U_\infty(\pm 1)$, кДж/моль	D	Примечания и литература
ПММА	0	317	83.0	174	37.5	26.0***	T_g [8]
	40**	351	92.0	222	33.8	18.5	[5]
	75**	382	100.5	258	33.0	15.5	[5, 6]
	91**	395	105.0	296	26.0	10.9	[4, 5]
	100	403	106.0	309	24.8	9.6***	T_g [8]
ПБ линейный	0	163	42.7	100	16.6	19.8***	T_g [8]
ПБ линейный (СКД)	2	166	43.5	103	16.7	19.5	[7, 8]
ПБ разветвленный	19.5	181	47.7	118	16.7	17.0	[7]
	60	218	57.4	155	16.7	13.0	[7, 8]
	100	275	72.5	218	14.5	8.1***	T_g [8]
ПВХ	Регулярная	341	89.5	211	34.2	19.5	[2]
ПДМС	»	150	39.5	89	16.1	21.8	[9, 10]

* Процентное содержание синдиотактических звеньев в цепи ПММА или 1,2-звеньев в цепи ПБ.

** Условные цифры, учитывающие влияние на T_g гетеротактической части полимерных цепей.

*** Получено экстраполяцией зависимости на рис. 2.

отличаются по межмолекулярным взаимодействиям. ПВХ – полярный, а СКД – неполярный полимер, и их температуры стеклования, равны 341 и 166 К соответственно.

Далее, если сопоставить изотактический ПММА с линейным ПБ, состоящим из 1,4-звеньев, то ясно, что полярный ПММА с сильным межсегментальным взаимодействием, обусловленным диполями боковых эфирных групп, казалось бы, должен быть значительно более хрупким, чем неполярный ПБ. Однако изотактический ПММА имеет $D = 26.0$, а линейный ПБ 19.8. Это значит, что ПММА менее хрупкий, чем ПБ.

При сравнении ПММА с ПБ видно (таблица, рис. 3), что эти полимеры имеют резко различные зависимости параметра D от T_g . Общим для них является то, что при увеличении T_g или соответственно при переходе к менее упорядоченной микроструктуре цепей (от изо к синдио, от линейной к разветвленной) параметр D уменьшается. Это изменение D происходит однако при неизменных межмолекулярных силах, зависящих от типа полимера, и, следовательно, причиной изменения структурной жесткости является изменение микроструктуры полимерных цепей.

Увеличение структурной жесткости при переходе от изотактического к синдиотактическому ПММА и при переходе от линейного к разветвленному ПБ связано с изменением флуктуацион-

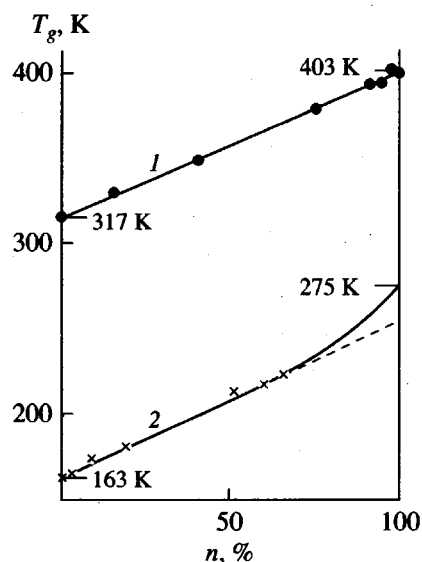


Рис. 1. Влияние микротаكتичности полимерных цепей на температуру стеклования высокополимеров: 1 – ПММА с различной синдиотактичностью n ; 2 – ПБ с различным содержанием в цепях 1,2-звеньев n . Пояснения в тексте.

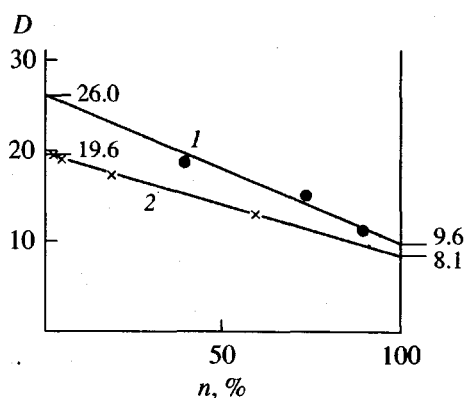


Рис. 2. Влияние синдиотактичности n на параметр D ПММА (1) и влияние содержания 1,2-звеньев n на параметр D ПБ (2).

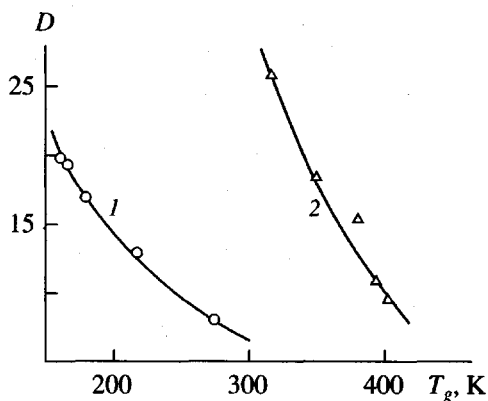


Рис. 3. Корреляция между параметром D и температурой стеклования T_g для образцов с различной микротаكتичностью (таблица): 1 – ПБ, 2 – ПММА.

ного свободного объема f при изменении микроструктуры цепей.

Здесь возникает два вопроса: как зависит f от микроструктуры и как – от температуры. В расплаве изотактического ПММА величина свободного объема больше, чем в расплаве синдиотактического ПММА, а одинаковые значения f у них будут только при температурах стеклования T_g в соответствии с известным правилом Фокса и Флори. Согласно этому правилу, доля свободного объема при температуре стеклования f_g приблизительно одинакова для всех стеклующихся систем и составляет $\sim 2.5\%$. Так как у изотактического ПММА $T_g = 44^\circ\text{C}$, а у синдиотактического ПММА $T_g = 130^\circ\text{C}$, только при этих температурах

у них будет одинаковый свободный объем $f = f_g$. Такая же ситуация имеет место и при сравнении f для расплавов линейного и разветвленного ПБ.

Поэтому изменение f в интервале от температуры плавления до T_g будет более резким у синдиотактического ПММА и более плавным у изотактического. Аналогичным будет поведение времени релаксации α -процесса τ_α , где свободному объему f_g будет соответствовать стандартное время релаксации при температуре стеклования T_g $\tau_\alpha = 3 \times 10^2$ с.

Следовательно, синдиотактический ПММА с более высокой T_g будет структурно-жесткой системой с параметром $D = 9.6$, а изотактический ПММА с низкой T_g и с параметром $D = 26.0$ нет. Аналогично разветвленный ПБ (100% 1,2-звеньев) будет более структурно-жесткой системой с параметром $D = 8.1$, чем линейный ПБ (100% 1,4-звеньев) с параметром $D = 19.8$.

Вернемся к рис. 3, из которого следует, что с увеличением T_g , т.е. при переходе от одного образца полимера с одной микроструктурой цепей к другой, параметр D уменьшается. На первый взгляд, это противоречит уравнению (6), согласно которому параметр D должен увеличиваться с T_g . Это противоречие разъясняется, если учесть, что вместе с T_g и микроструктурой изменяется и температура T_0 .

Уравнение (6) запишем в несколько ином виде

$$D = C \frac{T_g - T_0}{T_0} = C \frac{\Delta T_0}{T_0}$$

Например, для ПММА при повышении T_g от 317 до 403 К (таблица), т.е. в 1.27 раза, $\Delta T = T_g - T_0$ уменьшается в 1.52 раза, а $1/T_0$ – в 1.77 раза. Следовательно, $\Delta T_0/T_0$ и параметр D уменьшаются в 2.7 раза, что демонстрируется на рис. 3. Таким образом, уменьшение D с увеличением T_g (рис. 3) связано не с влиянием T_g , а с более сильным влиянием температуры Фогеля T_0 в уравнении (6) для параметра D .

В результате приходим к выводу, что при изменении микротаكتичности ПММА от изо- к синдиотактической параметр D уменьшается, а структурная жесткость возрастает. Чем более выражена изотактическая микроструктура цепей полимера, тем меньше его структурная жесткость.

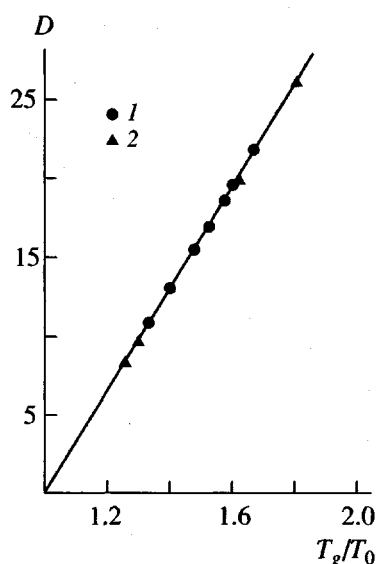


Рис. 4. Зависимость параметра D полимеров с различной микротактичностью от отношения температуры стеклования к температуре Фогеля T_g/T_0 . Приведены как экспериментальные (1), так и рассчитанные (2) точки по данным таблицы для ПММА и ПБ, а также экспериментальные данные для ПДМС и ПВХ.

Возвращаясь к уравнению (6) и выражению (7) для константы C , можно сделать вывод, что если коэффициент B_α является инвариантом для класса гибкоцепных полимеров, то для этих полимеров независимо от микротактичности их цепей, химического строения и полярности параметр D должен быть однозначной функцией отношения T_g/T_0 . Согласно работе [15], параметр D не зависит от молекулярной массы ПДМС.

Тогда вместо кривых на рис. 3 получим для всех ПММА и ПБ единую линейную зависимость (рис. 4) в соответствии с уравнением (6). Точки на этой прямой построены по данным таблицы, как для ПММА и ПБ, так и для ПВХ и ПДМС. Из наклона прямой найдем значение константы $C = 31.8$, которое совпадает со значением, рассчитанным ранее по формуле (7) при подстановке в нее величины $B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$ с, определенной из данных релаксационной спектроскопии [4].

В работе [4] приведены сведения о постоянстве коэффициента B_α для гибкоцепных полимеров по другим экспериментальным данным (релаксация напряжения, механическая и диэлектрическая спектроскопия, а также структурная релаксация полимеров).

Поскольку принято считать, что наиболее ярко выраженную структурную жесткость проявляют системы с $D < 10$, то большинство полимеров, приведенных в таблице, можно отнести к структурно-нежестким системам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roland C.M., Ngai K.L. // J. Non-Crystalline Solids. 1994. V. 172–174. Pt. 2. P. 868.
2. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 615.
3. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986.
4. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
5. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
6. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1302.
7. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 995.
8. Bartenev G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 12. S. 442.
9. Бартенев Г.М., Лялина Н.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 350.
10. Bartenev G.M., Sinicyna G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 9. S. 229.
11. Queltache A.K., Mounach H., Halar J.L., Monnerie L. // J. Polym. Sci. B. 1996. V. 34. № 12. P. 2007.
12. Gourari A., Bendaud M., Lacobanne C., Boyer R.F. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 889.
13. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128.
14. Carella J.M., Graessley W.W., Fetters L.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2775.
15. Roland C.M., Ngai K.L. // Macromolecules 1996. V. 29. № 17. P. 5747.

Structural Rigidity and Microtacticity of Linear Polymers

G. M. Bartenev

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—The structural rigidity of polymeric glasses is related to a steep temperature dependence of their relaxation properties in the vicinity of the glass transition temperature T_g . The microtacticity of polymer chains is a factor significantly affecting both T_g and the structural rigidity of high polymers, which increases in PMMA on the passage from isotactic to syndiotactic chain structure and in PB, in going from a linear (1,4-type units) to branched (1,2-type units) chain structure. The structural rigidity parameter $D = U_\infty/kT_0$ (where U_∞ and T_0 are the structural constants in the Vogel–Fulcher–Tamman equation) is a linear function of the T_g/T_0 ratio. In flexible-chain polymers, the D values fit the same straight line, irrespective of their chemical structure, microtacticity, molecular mass, and polarity. The preexponential factor B_α , calculated from the slope of this line for the Boltzmann–Arrhenius equation describing the relaxation time of the α -process, is $\sim 5 \times 10^{-12}$ (which coincides with the value determined using the relaxation spectrometry of polymers). The smaller the parameter D and the closer T_0 to T_g , the more pronounced is the structural rigidity of the polymer. It is suggested that an increase in the structural rigidity upon the transition from isotactic to syndiotactic PMMA and from 1,4- to 1,2-PB is due to a change in the slope of the temperature dependence of the free volume caused by the change in microtacticity.