

УДК 547.911

О СОСТОЯНИИ ТЕОРИИ ИЗО-СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И СТЕКЛОВАНИЯ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Ю. С. Лапатов

Критически рассмотрены методы определения доли свободного объема полимеров при температуре стеклования и концепция, согласно которой все полимеры в точке стеклования характеризуются универсальной долей свободного объема. Показано, что концепция изо-свободного объема при стекловании может рассматриваться только как грубое приближение и что доля свободного объема является функцией ряда переменных, в том числе гибкости полимерной цепи и характера молекулярной упаковки. Рассмотрена в развитии теория стеклования аморфных полимеров на основе концепции свободного объема и показано, что для правильного описания процесса необходимо введение функций распределения свободного объема. Сделано заключение о неприменимости концепции изо-свободного объема для описания процессов стеклования в аморфных полимерах. Рассмотрены возможности более адекватного описания стеклования.

Библиография — 69 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Концепция свободного объема и его связь со стеклованием аморфных полимеров	332
II. Расчетные способы оценки доли свободного объема при температуре стеклования	335
III. Термодинамическое и молекулярное рассмотрение концепции свободного объема	337
IV. К вопросу о состоянии изо-свободного объема при стекловании	342
V. Зависимость доли свободного объема при температуре стеклования от молекулярных параметров линейных полимеров	346
VI. Концепция распределения свободного объема	349

I. КОНЦЕПЦИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И ЕГО СВЯЗЬ СО СТЕКЛОВАНИЕМ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Многие свойства низко- и высокомолекулярных веществ (вязкость, термические, механические, релаксационные и др.) и процессы в них (диффузия, проницаемость, сорбция) связаны с молекулярной подвижностью и структурой этих соединений, определяемой степенью упорядоченности молекул. Структура и свойства таких тел могут с термодинамической точки зрения быть описаны через конфигурационную свободную энергию¹ и энталпию². Однако феноменологически одним из наиболее удобных представлений является избыточный или свободный объем. Согласно Ковачу³ свободный объем понимается как характеристика неупорядоченности структуры и определяет скорость молекулярных перегруппировок. Эта характеристика тесно связана с конфигурационной подвижностью жидкости и ее термодинамическими параметрами и могла бы быть отнесена к числу фундаментальных характеристик жидкого состояния, если бы существующие теории могли дать точное определение понятия свободного объема и методы его определения.

Действительно, важнейшие свойства жидкостей, и прежде всего вязкость и способность к стеклованию, указывают на наличие в них сво-

бодного объема, который может быть представлен как дырки или пустоты размеров порядка молекулярных, связанные с нерегулярной упаковкой молекул. Хотя, согласно Ферри⁴, свободный объем на 1 г вещества, v_f , определить очень трудно, это полезное полу количественное понятие. В частности, большая часть коэффициента теплового расширения жидкостей обусловлена увеличением свободного объема, тогда как меньшая его часть связана с ангармоничностью зависимости потенциальной энергии от межатомных или молекулярных расстояний.

Концепция свободного объема основывается на эмпирическом уравнении Дуллитла⁵, связывающем вязкость и удельный свободный объем соотношением

$$\ln \eta = a + b/f, \quad (1)$$

где a и b — константы,

$$f = (v - v_0)/v, \quad (2)$$

v и v_0 — действительный и занятый объемы жидкости при температуре T ,

$$v - v_0 = v_f.$$

При этом под занятым объемом понимается собственно суммарный объем молекул.

Концепция свободного объема оказалась очень полезной и была применена для теоретического описания многих процессов в жидкостях, в том числе и в полимерных. На основе концепции свободного объема развита теория диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах^{6, 7}, теория теплопроводности⁸, теория растворов и растворимости полимеров⁹ и др. Однако наиболее широкое применение концепция свободного объема нашла в теории вязкоупругих свойств полимеров, развитой Вильямсом, Ланделлом и Ферри и подробно изложенной в монографии Ферри⁴. Согласно этой теории, изменение вязкости жидкости с температурой в интервале от T_g до T может быть описано с помощью коэффициента приведения

$$a_T = \eta_T/\eta_{T_g}.$$

С использованием уравнения Дуллитла (1), связывающего вязкость со свободным объемом, можно получить:

$$\lg a_T = \frac{-(B/2,303f_g)(T - T_g)}{f_g/\alpha_f + T - T_g}, \quad (3)$$

где f_g — доля свободного объема при T_g , B — константа, α_f рассматривается как коэффициент увеличения свободного объема (см. ниже). Экспериментально найденные согласно этому уравнению величины f_g для большинства полимеров имеют одно и то же значение $0,025 \pm 0,003$.

Дальнейшее развитие теории вязкоупругих свойств, основанной на концепции свободного объема, дано в работе¹⁰ исходя из положения, что некоторый элемент структуры может перемещаться, когда доля локального относительного свободного объема f превысит некоторую критическую величину f_c . Частота v соответствующего молекулярного процесса может быть выражена уравнением

$$v = v_g \exp [-Nf_c(1/f - 1/f_g)],$$

где v_g — частота при T_g . Если, как будет рассмотрено ниже,

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g), \quad (4)$$

то

$$\ln(v/v_g) = \frac{Nf_c/f_g(T - T_g)}{T - T_g + f_g/f}.$$

Это уравнение по форме идентично уравнению (3).

Симха и Бойер¹¹ впервые применили концепцию свободного объема к рассмотрению процессов стеклования в аморфных полимерах. По аналогии с уравнением (2) они приняли, что доля свободного объема при температуре стеклования равна

$$f_g = (v_g - v_{0g})/v_g = 1 - v_{0g}/v_g, \quad (5)$$

где v_g и v_{0g} — значения действительного и занятого молекулами объемов при T_g . Если предположить линейную зависимость удельного свободного объема от температуры, то, очевидно, при этом будет соблюдаться условие (4), в котором

$$\alpha_f = (\partial f / \partial T)_p \approx 1/v [(\partial v / \partial T) - (\partial v_0 / \partial T)]_p. \quad (6)$$

Уравнение (5) может быть также написано в форме

$$f_g = [v_g - v_{0l}(1 + \alpha_g T_g)]/v_g \approx [v_g - v_{0l}(1 + \alpha_g T_g)]/v_{0l},$$

где v_{0l} — величина занятого объема в начальной точке отсчета, α_g — коэффициент расширения застеклованной жидкости ниже T_g . При таком определении f_g определяется разностью действительного объема и объема, который жидкость будет иметь при температуре стеклования, если объем жидкости v_{0l} будет увеличиваться с коэффициентом расширения α_g , присущим стеклообразному состоянию. Действительный объем в точке стеклования тогда равен

$$v_g = v_{0l}(1 + \alpha_g T_g),$$

и доля свободного объема равна

$$f_g = [v_{0l}(1 + \alpha_l T_g) - v_{0l}(1 + \alpha_g T_g)]/v_{0l}.$$

Из этого соотношения следует¹¹, что

$$(\alpha_l - \alpha_g) T_g = f_g = K_1. \quad (7)$$

В 1950 г. Фокс и Флори¹² выдвинули концепцию, согласно которой температура стеклования соответствует состоянию изо-свободного объема. Эта концепция развита в работах^{13, 14}, получила широкое распространение и была использована с незначительной модификацией как основа для различных теорий стеклования^{11, 15, 16}. Найденное Симхой и Бойером¹¹ постоянство значения K_1 для разнообразных полимеров послужило подтверждением определения изо-свободного объема как объема, отвечающего температуре стеклования.

Если далее предположить, что при T_g соблюдается постоянство парциального свободного объема для всех полимеров, определив этот объем как

$$K_2 = (v - v_{0l})/v,$$

то можно показать, что

$$K_2 = \alpha_l T_g.$$

Действительно, можно представить K_2 в виде

$$K_2 = \frac{v_{0l}(1 + \alpha_l T) - v_{0l}}{v_{0l}(1 + \alpha_l T)} = \frac{\alpha_l T}{1 + \alpha_l T} \approx \alpha_l T.$$

Уравнение (6) предполагает также, что отношение линейно экстраполированных объемов v_{0g} и v_{0l} при $T=0$ К почти не зависит от природы полимера. Тогда

$$v_{0g}/v_g = (1 + \alpha_l T_g)/(1 + \alpha_g T_g) = 1 + (\alpha_l - \alpha_g) T_g - \alpha_g (\alpha_l - \alpha_g) T^2 \approx 1 + K_1.$$

Было найдено, что $K_1 = 0,113$ и $K_2 = 0,164$ для большинства полимеров. Таким образом, выражения для K_1 и K_2 характеризуют соответственные состояния в терминах свободного объема.

II. РАСЧЕТНЫЕ СПОСОБЫ ОЦЕНКИ ДОЛИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ

В рассмотренных выше определениях доли свободного объема зависит от того, какой объем брать в качестве исходного для отсчета состояния, т. е. от способа расчета. Уже в самом этом факте кроется известная неопределенность физического смысла свободного объема. В связи с этим рассмотрим различные расчетные методы определения величины исходного объема, поскольку от нее зависит расчетное значение доли свободного объема при T_g .

На рис. 1 схематически представлена зависимость удельного объема от температуры. Здесь линии ABC представляют кривую изменения действительного объема аморфного полимера при переходе через T_g . Отрезок AB (с наклоном α_g) соответствует стеклообразному состоянию, отрезок BC (с наклоном α_l) — высокоЭластическому. Прямая DE , параллельная AB , отвечает изменению объема в кристаллическом состоянии, если допустить как это обычно делается^{11, 17}, равенство коэффициентов термического расширения в стеклообразном (α_g) и кристаллическом (α_c) состояниях. Экстраполяция отрезка BC к 0 К дает значение v_{0l} , а отрезка AB — значение v_{0g} . Таким образом определяется доля свободного объема согласно Симхе — Бойеру (отрезок $BF = \Delta\alpha \cdot T_g$, занятый объем v_0').

По Вильямсу — Ланделлу — Ферри, за занятый объем принимается величина v_2'' , получаемая экстраполяцией объема жидкости, соответствующего некоторой температуре T_2 , определяемой из вискозиметрических данных^{15, 18}, параллельно AB до T_g (отрезок BJ). По определению Тобольского¹⁹, занимаемый объем v_3'' соответствует объему образца в кристаллическом состоянии при T_g . Согласно Миллеру²⁰, свободный объем определяется по отношению к температуре T_0 , входящей в уравнение Фогеля для температурной зависимости вязкости. Точка K характе-

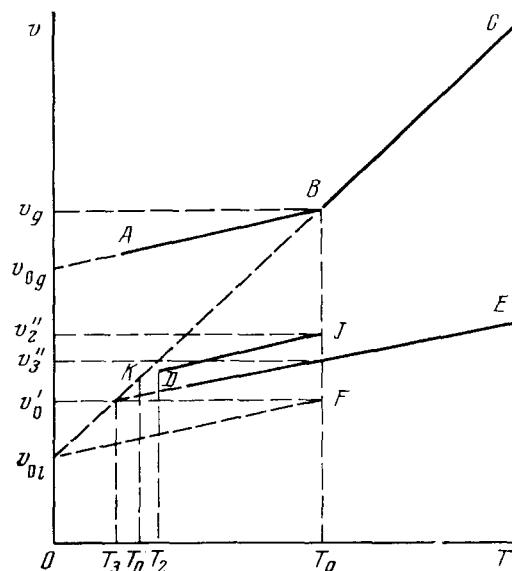


Рис. 1. Схема расчета характеристик свободного объема в различных теориях

ризует гипотетический объем, больший, чем для кристаллического состояния, но меньший, чем для стекла при той же температуре. Следовательно, величина свободного объема здесь несколько выше по сравнению с определяемым согласно Вильямсу — Ланделлу — Ферри.

Согласно Миллеру, $v_f = v - v_0 = 0$ при $T = T_0$. Тогда при любой другой температуре

$$v_f = \Delta\alpha(T - T_0), \quad (8)$$

где $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_g$. Соответственно при T_g

$$v_f = \Delta\alpha(T_g - T_0). \quad (9)$$

Согласно теории Симхи — Бойера, $\Delta\alpha \cdot T_g = K_t$. Приравнивая $\Delta\alpha$ в выражениях (8) и (9), можно получить следующее соотношение:

$$K_t / (v_f)_{T_g} = T_g / (T_g - T_0).$$

Ковач³ дает еще одно определение доли свободного объема. Так как экстраполируемый объем переохлажденной жидкости достигает объема кристаллического состояния v_c при какой-то температуре $T_c > 0$ К, то можно сравнивать эту критическую температуру с $T_{g,\infty}$ — предельной температурой стеклования при бесконечно медленном охлаждении, считая, что в кристаллическом состоянии свободный объем равен нулю. Тогда можно сравнивать величину f_g , определенную по Дуллиту, с величиной $f_{g,c}$, характеризующей избыточный свободный объем стекла по сравнению с кристаллом:

$$f_{g,c} = (v_g - v_c)/v_g.$$

Сравнение f_g и f_c для аморфных полимеров, естественно, затруднено, так как объем v_c можно найти экспериментально только тогда, когда полимер способен к кристаллизации. При указанном подходе принимается, что $\alpha_c \sim \alpha_g$; так, для полистирола в большинстве случаев $f_{g,c} = 2f_g$. Обычно предполагается, что доля свободного объема изменяется с температурой в соответствии с соотношением (4), где коэффициент расширения определяется уравнением (6). Согласно Ферри⁴, если макроскопический коэффициент расширения α_i при температурах выше T_g отражает появление свободного объема, то должно быть $\alpha_f = \alpha_i - \alpha_g = \Delta\alpha$. Действительно, значения $\Delta\alpha$, найденные экспериментально, хорошо соответствуют значениям α_f , вычисленным из теории Вильямса — Ланделла — Ферри. Вместе с тем мы хотим подчеркнуть, что фактически величина $\Delta\alpha = \alpha_f - \alpha_i - \alpha_g$ есть не коэффициент расширения свободного объема как такового, но температурный коэффициент доли свободного объема. Элементарный расчет показывает, что наблюдаемый выше T_g фактический прирост объема не может быть равен величине $v_g \alpha_f (T - T_g)$, если v_g оценивать исходя из фактического удельного объема при T_c и известной величины f_g .

Как видно из изложенного, независимо от принятого в различных теориях метода оценки занятого объема, во всех случаях доля свободного объема определяется уравнением (5), вследствие чего величины f_g , вычисленные различными способами, не совпадают друг с другом. Это обстоятельство подчеркивает неабсолютный характер данной величины и указывает на необходимость рассматривать ее только как некий удобный параметр для описания свойств жидкости. Уже в 1963 г. Бойер¹⁷ отметил, что свободный объем при T_g постоянен только при определенных условиях и меняется с молекулярной массой, степенью сшивки и другими характеристиками полимера.

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ СВОБОДНОГО ОБЪЁМА

В работе²¹ установлено, что величина $\Delta\alpha \cdot T_g$ зависит от энергии ε_h образования дырок:

$$\Delta\alpha \cdot T_g = (\varepsilon_h/RT_g) \exp [-(\varepsilon_h/RT)].$$

Принимая $f_g = 0,02$, авторы теоретически вычислили значение $\Delta\alpha \cdot T_g = 0,08$. Согласно их концепции,

$$\varepsilon_h/RT_g \approx -\ln f_g.$$

Так как ε_h есть величина, пропорциональная плотности энергии когезии E , то можно показать, что

$$T_g = [\Delta H' + ME]/(-R \ln f_g),$$

где $\Delta H' = \Delta H_f - \Delta H_h$, ΔH_f — теплота плавления, ΔH_h — часть теплоты плавления, связанная с «плавлением» дырок, M — константа.

Дальнейшее развитие концепция свободного объема в применении к процессам стеклования получила в работах Миллера^{20, 22}. Концепция Миллера основана на том, что любые избыточные функции

$$\Delta X \text{ (жидкость)} - X \text{ (кристалл)}$$

экстраполируются к нулю при некоторых температурах, превышающих 0 К²²; эти температуры соответствуют равенству нулю избыточного объема. Миллер показал, что избыточная энтропия и избыточный объем пре-вращаются в нуль при одной и той же температуре, соответствующей температуре T_0 в уравнении Фогеля. Согласно Миллеру, коэффициент A в уравнении Фогеля

$$\lg \eta = \lg A + B(T - T_0)$$

связан со средневесовым числом связей в макромолекуле z_w соотноше-нием

$$\lg A = \lg K + 3,4 \lg z_w.$$

Из этих двух уравнений следует, что при T_g

$$\lg \eta_g = \lg K + 3,4 \lg z_w + B(T_g - T_0).$$

Подстановка значений параметров для виниловых полимеров дает соот-ношение $B/(T_g - T_0) \approx 15$. С точки зрения представлений о свободном объеме,

$$\lg \eta \propto b/(v_f)_{T_g}.$$

Можно показать, что отсюда следует

$$(v_f)_{T_g}/b = (T_g - T_0)/2, \quad 3b \approx 0,029.$$

Это соответствует величине, даваемой теорией Вильямса — Ланделла — Ферри. Таким образом, в принципе концепция изо-свободного объема вытекает непосредственно из вискозиметрических измерений. Отличие определения свободного объема по Миллеру от определения Симхи — Бойера заключается в том, что

$$(v_f)_{T_g} = \Delta\alpha(T_g - T_0) \approx 0,11 - \Delta\alpha T_0,$$

причем последний член не является постоянным для разных виниловых мономеров. Отсюда

$$0,11/(v_f)_{T_g} = T_g/(T_g - T_0).$$

Миллер²³ предположил, что правая часть этого уравнения равна числу мономерных звеньев при T_g в «кооперативной единице», z_g^* . Тогда

$$z_g^*(v_f)_{T_g} = 0,11.$$

Это условие является другим критерием перехода стекло — жидкость. Согласно этому определению, для сегментального движения остается тем большая доля свободного объема, чем меньше «кооперативная единица», которая требуется для такого движения для поддержания состояния изоподвижности при T_g . Аналогичная концепция предложена Бики²⁴, который рассмотрел флуктуации величины свободного объема и максимальный свободный объем f_c , необходимый для движения группы из n звеньев.

Исходя из изложенного выше, Миллер полагает²⁵, что существует соотношение

$$z_g^* S_k = A,$$

где S_k — конфигурационная энтропия. Миллером фактически впервые был поставлен вопрос о том, что понятие свободного объема отражает конфигурационные энтропийные изменения, которые учитываются параметром z_g^* — величиной кооперативной единицы для сегментального движения.

Общепринято, что вязкое течение полимерных жидкостей связано с вращением сегментов цепей, т. е. с конформационной энтропией. С этой точки зрения Миллер полагает, что уравнение Симхи — Бойера некорректно, так как согласно ему относительный свободный объем равен нулю при 0 К, а не при $T=T_0$; при этом условии K_1 перестает быть постоянной величиной. Таким образом, мы здесь вновь сталкиваемся с тем, что постоянство или непостоянство доли свободного объема при T_g зависит от того, каким образом эта доля выражена. Далее Миллер²⁶ из рассмотрения вязкости расплавов при разных температурах и давлениях сделал вывод, что подвижность полимерных жидкостей в гораздо большей степени зависит от термического фактора, чем от величины объема, и что любые варианты теории свободного объема, связывающие вязкость с относительной долей свободного объема, не применимы в реальных случаях.

Во всех рассмотренных выше случаях в основе концепции свободного объема лежит положение о том, что основную роль в свойствах жидкости играет свободный объем. Между тем Миллер²⁷ справедливо отмечает, что все теории жидкости предполагают, что межмолекулярная потенциальная энергия $U(r)$ является важным фактором, определяющим молекулярное трение. В то же время доля свободного объема f связана только с межмолекулярным расстоянием; поэтому все уравнения, включающие f , неполны из-за отсутствия в них энергетического члена. Согласно Миллеру²⁷, для гипотетической жидкости при 0 К кинетическая энергия равна нулю и объем v_0 определяется исключительно потенциальной энергией взаимодействия U_0 . Величина U_0 должна быть тесно связана с энергией испарения ϵ_0 при 0 К. Отсюда параметры ϵ_0 , v_0 и, «нулевая» плотность энергии когезии $(\epsilon_0/v_0)_0$ дают базис для определения свободного объема $v_f = v - v_0$.

Показано, что существует эмпирическое соотношение, связывающее коэффициент сжимаемости жидкости β с долей свободного объема:

$$-\beta \approx kf^2(1-f).$$

Здесь $\beta = 1/v(dv/dp)_T$ при $p = 1 \text{ atm}$. Было предположено, что

$$-f^2(1-f) \approx 5\beta(\epsilon/v)_0,$$

или

$$-f^2 \approx 5\beta\epsilon_0/v.$$

При таком рассмотрении в уравнения, описывающие сжимаемость жидкости, входят энергетический и объемный факторы, которые, с точки зрения молекулярной теории, существенно определяют свойства жидкостей.

С другой стороны, в ряде работ вслед за ²¹ были развиты представления об энергии образования единицы свободного объема или одного моля дырок. Наиболее последовательно эта концепция развита Канигом ²⁸, который одновременно ввел уточнения в понятие и определение свободного объема. Исходя из положения Френкеля ²⁹, Каниг разделяет свободный объем на две части, одна из которых определяется только тепловыми колебаниями атомов в решетке реального кристалла или жидкости, а другая является собственно пустотами или дырками в жидкости, которые делают возможным обмен частиц местами, т. е. обеспечивают тем самым существование жидкого состояния. Для этого случая вводятся новые определения долей свободного объема:

$$\varphi_{f_1} = \frac{N_1 v_{f_1}}{N_1 v_{f_1} + N_2 v_{f_2}},$$

$$\varphi_{f_2} = \frac{N_2 v_{f_2}}{N_1 v_{f_1} + N_2 v_{f_2}},$$

где N_1 и N_2 — число дырок и молекул в системе, v_{f_1} — объем, определяемый тепловыми колебаниями, v_{f_2} — объем, определяемый дырками. В эти выражения входит отношение собственно объема пустот и «объема колебаний» к полному свободному объему в отличие от обычного определения, включающего отношение свободного объема к общему объему:

$$f_g = \varphi_1^* = \frac{v_1^*}{v_1^* + v_2^*},$$

где v_1^* — парциальный объем дырок, v_2^* — парциальный объем молекул при T_g , включающий объем тепловых колебаний. В первом случае, исходя из общей дилатометрической кривой, можно показать, что (рис. 2) отрезок BE представляет собой величину $N_2 v_{f_2} = T_g dv_g/dT$, а отрезок $EЖ$ — объем пустот $N_1 v_{f_1} = T_g dv_l/dT - T_g dv_g/dT$. Свободный объем, таким образом, определяется как отрезок $БЖ$:

$$N_1 v_{f_1} + N_2 v_{f_2} = T_g dv_l/dT.$$

На основании многочисленных экспериментальных данных Каниг делает вывод о том, что обычно определяемая доля свободного объема при T_g не является константой и что для характеристики состояния изо-свободного объема более целесообразно использование величин φ_{f_1} и φ_{f_2} , отнесенных к температуре стеклования, — $\varphi_{f_1}^*$ и $\varphi_{f_2}^*$. В этом случае из рис. 2 следует, что

$$\varphi_{f_1}^* = \frac{v_{0g} - v_{0l}}{v_g - v_l},$$

$$\varphi_{f_2}^* = \frac{v_g - v_{0g}}{v_g - v_{0l}}.$$

Действительно, оказалось, что величины $\varphi_{f_1}^* \approx 0,64$ и $\varphi_{f_2}^* \approx 0,36$ имеют меньшие различия для разных полимеров по сравнению с обычно определяемой величиной. Доли $\varphi_{f_1}^*$ и $\varphi_{f_2}^*$ являются, согласно Канигу, не зависящими от природы вещества постоянными, характеризующими соответственные состояния при температуре стеклования. Из приведенных соотношений следует, что при температуре стеклования должно соблюдаться постоянство отношения объема пустот к объему, определяемому тепловыми колебаниями, при котором становятся возможными трансляционные движения молекул. В частности, эти величины входят в уравнение, описывающее T_g как функцию степени полимеризации.

В работе³⁰ Каниг вводит учет температурной зависимости величины $\varphi_{f_1}^*$, оцениваемой по данным им выше определениям доли свободного объема. Ниже T_g с уменьшением температуры $\varphi_{f_1}^*$ возрастает вследствие уменьшения объема колебаний при «замороженном» объеме пустот. Выше T_g происходит рост $\varphi_{f_1}^*$, обусловленный увеличением объема пустот более быстрым, чем увеличение объема колебаний. При $T = T_g$ величина $\varphi_{f_1}^*$ является минимальной. Из условия экстремальности $d\varphi/dT = 0$ можно найти, что $\varphi_{f_1}^* = (\alpha_i - \alpha_g)/\alpha_i$. Это фактически дает то же значение $\varphi_{f_1}^*$, что и без учета температурной зависимости. Однако Каниг вносит уточнение, согласно которому соответственным состояниям при T_g отвечают экстремальные значения $\varphi_{f_1}^*$ и $\varphi_{f_2}^*$, являющиеся постоянными независимо от природы вещества.

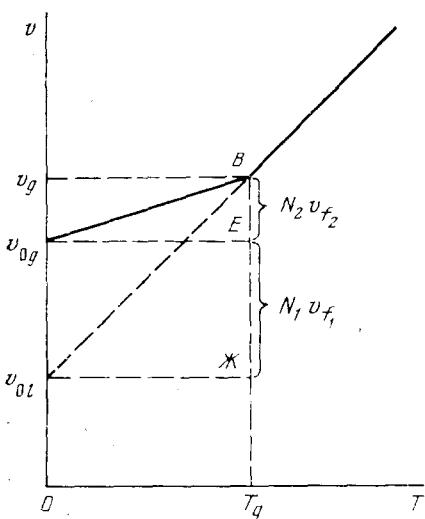


Рис. 2. Схема расчета характеристик свободного объема по Канигу

Проведенная им же³¹, показала, что традиционное определение доли свободного объема по Флоксу и Флори или по Вильямсу — Ланделлу — Ферри может привести к лучшему совпадению с экспериментом при условии учета геометрического параметра a . Автор³¹ исходит из того, что парциальный свободный объем $\varphi_1^* = f_s$ при температуре стеклования, как указывалось выше, только в грубом приближении может рассматриваться как постоянная величина, среднее значение которой соответствует универсальному значению, получаемому по теории Вильямса — Ланделла — Ферри. Реальная картина такова, что полимеры с более гибкими цепями обладают меньшими значениями φ_1^* по сравнению с полимерами с жесткими цепями. Поэтому Каниг считает необходимым введение параметра a для характеристики соответственных состояний. В основе такого введения лежит термодинамическое рассмотрение расплава полимера как смеси цепных молекул 2 с дырками 1 в предположении, что расплав насыщен дырками при любой температуре. Путем введения в рассмотрение энергии парных взаимодействий W_{11} (дырка — дырка), W_{21} (полимер — дырка) и W_{22} (полимер — полимер) можно вычислить парциальные термодинамические характеристики разбавления расплава дырками. В эти выражения входят как параметры: O_1 — величины контактных поверхностей моля дырок и O_2 — контактные поверхности моля повторяющихся звеньев полимера. Для случаев смешения n_2 молей

Экспериментальная проверка полученных Канигом соотношений,

(звеньев) полимерных цепей и n_1 молей дырок можно показать, что

$$1/\varphi_{f_1} \approx \frac{n_2 O_2}{n_1 O_2} \approx \frac{O_2/v_2}{O_2/v_1} \frac{n_2 v_2}{n_1 v_1} \approx \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{\varphi_1},$$

если принять $n_1 v_1 \ll n_2 v_2$ и

$$\varphi_1 = \frac{n_1 v_1}{n_1 v_1 + n_2 v_2}, \quad \varphi_2 = 1 - \varphi_1,$$

где v_1 и v_2 — мольные объемы дырок и звеньев, $a = (O_1/v_1)/(O_2/v_2)$. В этом случае a имеет физический смысл параметра, определяющего размер и форму макромолекул. Каниг полагает, что этот параметр является более реальным для описания молекулы, чем обычно используемое координационное число. Исходя из таких посылок, он получает выражение для температуры стеклования

$$T_g = - \frac{(1 - a\varphi_1^*) H_{0l}^*}{R (\ln \varphi_1^* + \varphi_2^*)} = - \frac{\Delta H_1^*}{R (\ln \varphi_1^* + \varphi_2^*)},$$

или

$$T_g = K(\varphi_1) \Delta H_1^*,$$

где $H_{0l} = O_1 \cdot \Delta W_{12}$, $\Delta W_{12} = -1/2(W_{22} + W_{11})$; звездочка показывает, что все значения относятся к T_g . Таким образом, температура стеклования оказывается связанный со свободным объемом и энергией образования дырок, а следовательно, зависит от межмолекулярной энергии ΔW_{12} и геометрического фактора a . Исходя из примененного метода рассмотрения, Каниг установил³¹, что

$$T_g \Delta \alpha^* = K(\varphi_1^*, a) = \frac{\varphi_1^*}{2a\varphi_1^* + (\varphi_2^*)^2 / (\ln \varphi_1^* + \varphi_2^*)},$$

где $\Delta \alpha^*$ — разность коэффициентов расширения выше и ниже T_g . Как видно, это уравнение соответствовало бы эмпирическому уравнению Симхи — Бойера, если бы величина K была константой, т. е. если бы φ_1^* , в соответствии с теорией изо-свободного объема, была постоянной величиной, а значение параметра a было бы одинаковым для всех полимеров.

По сравнению с другими подходом Канига имеет то преимущество, что устанавливает связь величин φ_1^* и a с такими определяемыми экспериментально параметрами, как $\Delta \alpha$ и ΔC_p (изменение теплоемкости при переходе от стекла к жидкости), а также с ε_g — молярной энергией когезии при T_g . Это позволяет из экспериментальных данных вычислить φ_1^* и a . Определенные таким образом значения с учетом концепции изо-свободного объема дают средние величины

$$\bar{\varphi}_1^* = 0,0235 \pm 0,0050$$

(средняя ошибка $\pm 21\%$) и

$$\bar{a} = 3,15 \pm 0,35$$

(средняя ошибка $\pm 11\%$). С одной стороны, найденное соответствие универсальному значению в теории Вильямса — Ланделла — Ферри позволяет считать, что свободным объемом является именно объем, определяемый дырками; с другой стороны, из изложенного очевидно следует, что константа Симхи — Бойера является сложной функцией φ_1^* и a . По-

лучение экспериментальной зависимости $\Delta \alpha^*$ от $\frac{\varphi_1^*}{2a\varphi_1^* + \varphi_2^{*2} / (\ln \varphi_1^* + \varphi_2^*)} \cdot \frac{1}{T_g}$

показывает существенное отклонение от линейности. Непостоянство φ_1^* указывает на то, что концепция изо-свободного объема не выдерживает строгой проверки.

IV. К ВОПРОСУ О СОСТОЯНИИ ИЗО-СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ СТЕКЛОВАНИИ

Идея о том, что доля экспериментально определенного с использованием различных уравнений свободного объема при температуре стеклования зависит от типа молекулярных движений, была высказана в 1967 г.^{32, 33} на основании результатов расчета этой величины из данных по релаксации объема для ряда полимерных систем. Расчеты, проведенные на основании кривых установления равновесного объема^{32, 33}, позволили определить времена релаксации при разных температурах и по уравнению теории Вильямса — Ланделла — Ферри из расчетных величин a_t и найденных $\Delta\alpha$ определить долю свободного объема при T_g .

Если принять справедливость основного положения теории об универсальной зависимости коэффициента приведения a_t от разности $T - T_g$, то из данных по $\Delta\alpha$ и теоретических значений a_t , вычисленных с универсальными значениями коэффициентов C_1^g и C_2^g теории Вильямса — Ланделла — Ферри, можно определить f_g . При таком расчете найденное значение соответствует универсальному. Если же, однако, использовать не теоретические, а экспериментальные значения a_t , то вычисленные доли свободного объема, оставаясь постоянными, будут существенно выше универсального значения и равны $f_g = 0,08 - 0,09$. При рассмотрении этого факта необходимо учесть, что значения f_g в теории Вильямса — Ланделла — Ферри находят из данных по динамическим механическим свойствам, когда релаксационные процессы связаны с проявлениями сегментальной подвижности. В этом случае для многих полимеров величина f_g близка к универсальной, поскольку она соответствует размеру дырок, необходимому для перескоков небольших структурных единиц, определяющих релаксационные свойства в данном режиме испытаний. Однако установлено^{33, 34}, что в полимерах существуют изофазные переходы, связанные с подвижностью более крупных, чем статистических сегмент, структурных единиц, вплоть до процессов, определяемых подвижностью надмолекулярных образований. Совершенно очевидно, что движение крупных структурных элементов требует большого размера дырок или большого свободного объема. Поэтому следует принять, что, исследуя различные релаксационные механизмы, можно определить долю свободного объема, необходимую для осуществления перескоков структурных единиц разного размера. Это и следует из полученных данных^{32, 33}, отвечающих релаксационному процессу с большими временами, т. е. большим размером кинетических единиц. Совершенно очевидно также, что при одной и той же плотности молекулярной упаковки (объеме межмолекулярных пустот) фактический свободный объем, требуемый для осуществления тех или иных движений, будет определяться характером этих движений.

Действительно, в зависимости от типа молекулярного движения и размера соответствующей этому движению кинетической единицы подвижность сможет проявиться только при определенной величине свободного объема, которая, таким образом, будет зависеть от типа молекулярных движений. Если величина свободного объема достаточна для движения относительно малых структурных единиц, например сегментов, но недостаточна для движения более крупных отрезков цепей или цепей как самостоятельных кинетических единиц, то наблюдается хорошо известное

несоответствие между значениями T_g , определяемыми различными методами. К такому же выводу пришел Санчес³⁵, который теоретически установил, что средний размер дырок возрастает с ростом T_g . Он полагает, что это связано с более высокой T_g для полимеров, имеющих более жесткие цепи. Упаковка жестких цепей не может быть столь же плотной, как гибких цепей, в результате чего средний размер дырок увеличивается. Так, например, для низкомолекулярных соединений доля свободного объема при T_g меньше, чем для полимеров, что рассматривается как результат большей подвижности малых молекул, для реализации которой нужен меньший свободный объем. Согласно Манделькерну³⁶, правило Симхи — Бойера вообще не должно соблюдаться, так как значения $\Delta\alpha$ для разных систем, в которых T_g может существенно отличаться, находятся в узких пределах ($2,5—4,0 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹). Однако Симха и Бойер³⁷ считают такое заключение ошибочным вследствие некорректной обработки экспериментальных данных.

Ограниченнность картины, предсказываемой в рамках теории Симхи — Бойера, заставила искать новые пути ее уточнения. Оно было проведено в работе³⁸, в которой учтена температурная зависимость коэффициента α_l и α_g , что привело к необходимости экстраполяции объемов для жидкостей к температурам ниже T_g с помощью нелинейных функций, связывающих объем и температуру. В основу такого рассмотрения положен факт, что в рядах полимеров с увеличивающейся длиной боковой цепи наблюдается систематическое уменьшение величины $\Delta\alpha \cdot T_g$, предполагающее, что в таких системах должно быть значительное уменьшение f_g .

Согласно³⁸, имеется необходимость пересмотреть постулат постоянства свободного объема при T_g . Учитывая температурную зависимость α_l и α_g , Симха и Вейль³⁸ дают следующее альтернативное выражение для доли свободного объема:

$$(v_f)_{T_g} = 1 - \exp \left[- \int_0^{T_g} (\alpha_l - \alpha_g) dT \right] \equiv (v_{0g} - v_{0l})/v_{0g}, \quad (10)$$

где v_{0l} и v_{0g} — экстраполированные к абсолютному нулю объемы жидкости и стекла соответственно нелинейным функциям температурной зависимости обоих коэффициентов расширения. Отсюда следует, что v_f не зависит от температуры в области $0 \leq T \leq T_g$, так как второе тождество соблюдается в этой области температур. Таким образом, v_f может рассматриваться как характеристика плотности упаковки стекла при абсолютном нуле. Первое равенство формально может быть распространено на область $T > T_g$ путем расширения верхнего предела интегрирования, что требует экстраполяции стеклообразного состояния в область жидкости.

С другой стороны, занятый объем есть просто v_{0l} , и отсюда

$$(v_f)_{T_g} = 1 - \exp \left[- \int_0^{T_g} \alpha_l dT \right] \equiv (v - v_{0l})/v. \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) дают наиболее общее выражение для правила Симхи — Бойера. Авторы³⁸ показали, что, так как $\alpha \leq 8 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹ и $T_g < 5 \cdot 10^2$ К, то для большинства полимеров можно разложить экспоненту в ряд, в результате чего

$$(v_f)_{T_g} \approx \int_0^{T_g} (\alpha_l - \alpha_g) dT \left[1 - \frac{1}{2} \int_0^{T_g} (\alpha_l - \alpha_g) dT \right]$$

и

$$(v_i)_{T_g} \approx \int_0^{T_g} \alpha_i dT \left[1 - \frac{1}{2} \int_0^{T_g} \alpha_i dT \right].$$

Из первого уравнения, пренебрегая квадратичными членами, можно получить

$$(a_i - a_g) T_g \approx (v_f)_{T_g} + [a_i n / (n + 1) - a_g m / (m + 1)] T_g,$$

где α_i и α_g должны быть взяты при T_g ; n и m — константы. Таким образом, постоянство левой части последнего уравнения не означает еще постоянства свободного объема, и наоборот. Так как уравнения (10) и (11) включают интегрирование функции $\alpha_i(T)$ в экспериментально нереализуемой области $0 \leq T \leq T_g$, авторы указывают способ необходимой экстраполяции методом приведенных функций температура — объем.

Применение уравнения (11) к экспериментальным данным показало, что происходит систематическое уменьшение произведения $(\alpha_i - \alpha_g) T_g$ с увеличением длины линейной боковой цепи полимеров в ряду метакрилатов. Экспериментальные результаты показали также, что величина $(v_{og} - v_{ol}) / v_{og}$ не является постоянной при T_g , в то время как отношение $(v - v_{ol}) / v$ при T_g сравнительно стабильно. Было найдено, что основная часть расхождений между f_g для индивидуальных систем при T_g связана с вкладом стеклообразного состояния в величину свободного объема.

Изменения величины f_g для различных полимеров могут быть значительно уменьшены при условии учета нелинейной температурной зависимости удельного объема полимера в жидком и стеклообразном состояниях. Уменьшение f_g с уменьшением температуры следует также из работы ³⁹, где рассмотрена энтропия процесса смешения дырок и сегментов с учетом температурной зависимости концентрации дырок, необходимой для минимизации свободной энергии. Температура T_2 , при которой система находится в равновесии, и произведение $\Delta\alpha \cdot T_2$ в теории Гиббса — Ди Марцио ⁴⁰ являются функцией только свободного объема v_g . Постоянство произведения $\Delta\alpha \cdot T_2$ при $T = T_2$ соответствует постоянству $\Delta\alpha \cdot T_g$, если температура T_2 пропорциональна T_g .

Результаты, описанные выше, позволяют прийти к заключению, что концепция изо-свободного объема при T_g не может считаться доказанной и опровергается новыми экспериментальными данными. Поэтому в ряде работ ^{27, 30} выдвигаются представления о том, что при T_g жидкости и полимеры находятся не в состоянии изо-свободного объема, а в состоянии изо-вязкости (изо-вязкое состояние).

В связи с этим было предложено видоизменение правила Симхи — Бойера, которое может быть выражено в виде ⁴¹:

$$\frac{\frac{1}{2} [(dv/dT)_l + (dv/dT)_g] T_g}{v_g} = K_3.$$

Константа K_3 зависит от типа связей в основной цепи полимера и постоянна для каждого класса полимера. Автор ⁴¹ полагает, что физическая интерпретация этого уравнения может быть совмещена с концепцией изо-свободного объема. Однако фактически введение этой поправки означает, как мы полагаем, именно отказ от концепции изо-свободного объема. Существуют и другие доводы против представлений об изо-свободном объеме. Так, Кастинер ⁴² обнаружил, что диэлектрические потери в процессе изотермического уменьшения объема уменьшаются, что указывает на зависимость времени релаксации от свободного объема. Однако фактор приведения, рассчитанный в предположении, что время ре-

лаксации определяется только свободным объемом, существенно отличается от найденного экспериментально.

Серьезные возражения против концепции изо-свободного объема выдвинуты в работе⁴³ на основании данных⁴⁴. Было показано, что β -релаксация в полиметилметакрилате и полиоксипропиленгликоле в условиях постоянства давления и постоянства объема происходит аналогично. Это трудно согласовать с концепцией, предполагающей, что изменения вязкости и среднего времени релаксации обусловлены в основном изменением свободного объема. Чтобы сохранить в силе эту концепцию, необходимо предположить наличие большого отрицательного коэффициента расширения занятого объема.

Отклонения от уравнения Симхи — Бойера для линейных полимеров с увеличением длины бокового радикала обнаружены Симхой⁴⁵. В работе³⁶ на основании большого числа литературных данных и собственных экспериментов сделана попытка установить границы применимости уравнения Симхи — Бойера. Была построена зависимость $\Delta\alpha \cdot T_g$ и $\Delta\beta \cdot T_g$ от T_g , где

$$1/v [\partial v / \partial T]_I - (\partial v / \partial T)_g \equiv \Delta\alpha$$

и

$$[(\partial v / \partial T)_I - (\partial v / \partial T)_g] \equiv \Delta\beta.$$

Было найдено, что $\Delta\alpha \cdot T_g$ и $\Delta\beta \cdot T_g$ не являются константами и, следовательно, уравнение Симхи — Бойера имеет ограниченную применимость. Полученные результаты указывают на рост $\Delta\alpha \cdot T_g$ с увеличением T_g . Поэтому использование в теоретических исследованиях процесса стеклования концепции, включающей произведение $\Delta\alpha \cdot T_g$ в качестве универсальной константы, неоправданно. Авторы³⁶ подчеркивают, что это заключение не затрагивает самой теории свободного объема и его роли в явлениях стеклования.

Не дали практических доводов в пользу концепции изо-свободного объема и попытки непосредственного определения f_g из экспериментальных данных. Так, если в работе⁴⁶ на основании определения свободного объема из данных по разности удельного объема полимера и парциального объема в растворе, для полиметилметакрилата найдено $f_g = 0,0261$, то в другой работе⁴⁷ из данных по температурной зависимости удельного объема получено, что для линейного полиэтилена $f_g = 0,025$, тогда как для разветвленного или с привитыми акрилонитрильными цепями f_g намного выше универсального значения и достигает 0,127. В работе⁴⁸ при рассмотрении уравнения состояния полимеров и характеристики стеклообразного состояния установлено, что согласие экспериментальных данных с произведением $\Delta\alpha \cdot T_g$ только полуколичественное. Показано также⁴⁸, что зависимость T_g от давления, которая предсказывается концепцией изо-свободного объема, не соблюдается для многих полимеров, что также ставит ее под сомнение. Авторы работы⁴⁹ рассчитали долю свободного объема, исходя из предложенного ими соотношения

$$T_\infty = T_g - f_g / (\alpha_I - \alpha_g),$$

где T_∞ — температура, при которой вязкость стремится к бесконечности. Полагая это уравнение более обоснованным, так как оно не содержит произвольной величины B уравнения Вильямса — Ланделла — Ферри, авторы⁴⁹ нашли для полиметилметакрилата $f_g = 0,0048$, что значительно ниже универсального значения. Более низкие доли свободного объема при T_g для *n*-алканов и полиэтилена по сравнению с виниловыми полимерами найдены в работах^{1, 50}.

Очень интересный подход для теоретического предсказания предельного значения $\Delta\alpha \cdot T_g$ развит в работе³⁵. На основании теории свободного объема рассматривается термодинамика смешения молекул с дырками. В результате автор³⁵ пришел к соотношению

$$T\alpha_h = \frac{E_h/RT}{\exp(1 - 1/r + E_h/RT) - 1}, \quad (12)$$

где α_h — доля теплового расширения, связанного с изменением концентрации дырок (расширение свободного объема), E_h — энергия образования дырки, $r = M/\rho v_h N_A$, N_A — число Авогадро, M — молекулярная масса, ρ — плотность жидкости без дырок при абсолютном нуле, v_h — объем дырки. Для полимерных систем член $1/r$ очень мал, и тогда $T\alpha_h$ есть функция только E_h/RT . Величина α_h отождествляется с экспериментально определяемым изменением коэффициента теплового расширения при T_g , т. е.

$$T_g\alpha_h = T_g \cdot \Delta\alpha.$$

Зависимость, построенная по уравнению (12), показывает, что предсываемое значение $\Delta\alpha \cdot T_g$ проходит через максимум при значении, равном 0,159, которое соответствует $E_h/RT = 0,841$. Почти все значения $\Delta\alpha \cdot T_g$, приведенные в литературе, лежат ниже этого теоретического предела. Предсываемое значение $\Delta\alpha \cdot T_g$ относительно мало изменяется с энергией образования дырок. Для E_h/RT между 0,5 и 2,0 имеем $0,105 < \Delta\alpha \cdot T_g < 0,159$.

Было показано³⁵, что изменения в разности коэффициентов расширения при T_g могут быть предсказаны из констант уравнения Вильямса — Ланделла — Ферри ($T_\infty = T_g - C_2$). В этом случае

$$\Delta\alpha = 2(T_\infty/T_g)[\exp(1 + 2T_\infty/T_g) - 1]^{-1}.$$

При этом постулируется, что $T_\infty = T_2$, где T_2 — температура перехода второго рода, согласно теории Гиббса — Димарцио⁴⁰. Свободный объем в этом случае определяется как

$$v_f = (v - v_\infty)/v_0,$$

где v_∞ — макроскопический объем жидкости при температуре T_∞ , v_0 — объем молекул.

Теория предсказывает, что при T_0 , входящей в уравнение Фогеля, должно наступать состояние изо-свободного объема. Однако рассмотрение вычисленных значений f_g показывает, что это не имеет места. Описаны также и другие случаи отклонений от поведения, предсываемого в рамках концепции изо-свободного объема^{51, 52}. Мы уже отмечали вывод Канига о зависимости f_g от гибкости полимерной цепи⁵¹ и наш вывод^{32, 33} о зависимости от плотности упаковки. В связи с этим целесообразно рассмотреть вопрос о том, существует ли в действительности определенная зависимость между долей свободного объема при температуре стеклования и молекулярными параметрами полимерной цепи.

V. ЗАВИСИМОСТЬ ДОЛИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как отмечено выше, постоянство f_g для различных полимеров, отличающихся по своей химической структуре, является только грубым приближением. На основе ряда качественных аргументов и данных по стеклованию в ряду полиуретанов в работе⁵³ предположено, что наблюдае-

мые экспериментально изменения свободного объема для разных полимеров могут быть связаны с их молекулярными параметрами, прежде всего с гибкостью цепей. Теперь целесообразно показать это детально путем установления взаимосвязи между свободным объемом и характером молекулярной упаковки.

Для этих целей удобно воспользоваться определением доли свободного объема, даваемым в¹⁹, т. е. принять, в соответствии с рис. 1, что занятый объем есть v_3'' . Из анализа данных по молекулярным параметрам ряда полимеров следует, что существует определенная тенденция к росту отношения v_3''/v_g при увеличении размера боковых групп полимерной цепи. Отношение объема полимера в кристаллическом v_c и аморфном v_a состояниях связано с характеристическим параметром цепи a/σ , где a — толщина цепи, определяемая размерами элементарной ячейки, σ — стерический фактор, или параметр гибкости изолированной полимерной цепи, оцениваемый обычно из измерений характеристической вязкости в идеальном растворителе³⁴. Было установлено соотношение между v_c/v_a и a/σ ^{35, 36}. Оказалось, что существует определенная тенденция к увеличению v_3''/v_g с ростом a/σ .

Можно показать, что отношение v_3''/v_g равно отношению коэффициентов упаковки полимера в аморфном и кристаллическом состояниях K_a/K_c при T_g , поскольку, по определению, $K_a = N_A v_i/v_a$ и $K_c = N_A v_i/v_c$; здесь v_i — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена цепи, N_A — число Авогадро. Отметим, что вычисленные значения $(K_c)_g$ коррелируют с характеристическим параметром цепи a/σ , а соотношение между ними может быть выражено следующим образом:

$$(K_c)_g = 0,9(1 - 0,058 a/\sigma). \quad (13)$$

Таким образом, мы можем сказать, что доля свободного объема при температуре стеклования, как она определяется согласно уравнению (2), будет ниже, когда упаковка цепей в объеме полимера становится более рыхлой. Этот вывод находится в соответствии с аналогичным качественным заключением, сделанным ранее^{35, 34}.

Можно полагать, что данный вывод имеет общий характер для всех полимеров в аморфном состоянии. Однако уравнение (13) не может быть непосредственно приложено к некристаллизующимся полимерам, поскольку в этом случае величины v_3'' или a становятся неизвестными. Пытаясь распространить на эти полимеры идеи, высказанные выше, мы можем предложить другое определение величины f_g , аналогичное выражению Симхи — Бойера:

$$f_g = (\alpha_l - \alpha_g)(T_g - T''),$$

где T'' — температура сравнения, связанная с занятymi объемами v_0'' , v_3'' и v_2'' как показано на рис. 1. Например, $T''=0$ К соответствует теории Симхи — Бойера, $T''=T_3$ — теории Литтла и Тобольского и $T''=T_2$ соответствует определению Вильямса — Ланделла — Ферри. В работе³³ нами получено следующее эмпирическое уравнение, связывающее T_g с параметром жесткости цепи σ :

$$T_g = A(\sigma - b), \quad (13a)$$

в котором A и b — константы. Это уравнение может быть сопоставлено с уравнением Симхи — Бойера (7). Если теперь предположить пропорциональность между A и K_1 (уравнение (7)) и между $\Delta\alpha$ и $(\sigma - b)^{-1}$ и решать уравнения (7) и (13a) относительно T_g , то можно получить:

$$\Delta\alpha, \text{ град}^{-1} = 4,2 \cdot 10^{-4}(\sigma - 1)^{-1}. \quad (14)$$

Основанием для такого предположения, как было показано выше, являются данные работы⁵³. Следовательно, если постулированная пропорциональность между параметрами уравнений реальна, константа K_1 в уравнении (13) не обязательно будет одинакова для всех полимеров.

Видно, что величина $\Delta\alpha$ действительно не является константой, но возрастает с увеличением гибкости цепи (т. е. с уменьшением σ). Таким образом, если верны уравнения Симхи — Бойера и наше уравнение (13), то зависимость $\Delta\alpha$ от $\Delta\alpha\sigma$ должна быть прямой линией с тангенсом угла наклона, близким к единице. И действительно, величина $\Delta\alpha$ имеет тенденцию к росту при уменьшении σ , хотя это поведение и не может быть описано количественно уравнением (14). Отклонения экспериментальных точек от теоретической линии становятся особенно заметными, когда $\Delta\alpha$ уменьшается.

Следует отметить, что наибольшее соответствие экспериментальных значений $\Delta\alpha$ теоретической зависимости наблюдается для тех полимеров, которые подчиняются правилу Симхи — Бойера. Это еще раз подчеркивает, что f_g не является постоянной величиной. Более полное представление о связи между $\Delta\alpha$ и σ дает зависимость $\lg \Delta\alpha$ от $\Delta\alpha\sigma$, для которой соблюдается значительно лучшее соответствие экспериментальных точек с теоретической прямой даже для тех полимеров, которые не подчиняются правилу Симхи — Бойера.

Представляется возможным дать качественное объяснение найденному соотношению между $\Delta\alpha$ и параметром жесткости σ . По определению, α_g зависит от ангармоничности тепловых колебаний отдельных молекул или входящих в них групп, и, таким образом, физическая природа α_g примерно одинакова для полимеров и низкомолекулярных жидкостей. С другой стороны, природа α_l не одинакова. Значение α_l для жидкостей уменьшается при увеличении сил межмолекулярного взаимодействия, в то время как T_g возрастает¹⁶, и поэтому естественно ожидать выполнения в этом случае примерного постоянства произведения $\Delta\alpha \cdot T_g$, т. е. выполнения правила Симхи — Бойера.

В случае же полимеров величина α_l зависит не только от межмолекулярного взаимодействия, влияющего на среднее расстояние между центрами тяжести молекулярных групп цепи, но и от способности макромолекул к конформационным превращениям, которая тесно связана с гибкостью цепи. Тогда для полимеров можно приближенно записать

$$\Delta\alpha = (\alpha_l)_p - \alpha_g = (\alpha_l - \alpha_c)_m + \Delta\alpha_{\text{конф}},$$

где индексы m и p относятся к полимеру и мономеру, $\Delta\alpha_{\text{конф}}$ — дополнительный вклад в $(\alpha_l)_p$, обусловленный изменением числа конформаций цепей в расплаве⁵⁶. Отсюда видно, что численное значение коэффициента $\Delta\alpha$ для полимеров будет существенно зависеть от величины «полимерного» вклада $\Delta\alpha_{\text{конф}}$, который, очевидно, будет отличаться для полимеров с различной гибкостью цепей.

Вывод о том, что доля свободного объема при T_g не является универсальной константой для линейных полимеров различной молекулярной структуры, может быть качественно подтвержден следующими аргументами⁵⁷. Предположим, что при температурах намного ниже T_g полимерные цепи находятся в состоянии с минимальной энергией межмолекулярного взаимодействия, т. е. доля связей с высокой энергией равна нулю¹⁰. С другой стороны, пусть равновесная доля изогнутых цепей при $T > T_g$ подчиняется статистике Больцмана. Тогда доля изогнутых цепей при T_g может быть определена из известного соотношения

$$\varphi_g = [\exp(-\varepsilon/kT_g)]/[1 + \exp(\varepsilon/kT_g)]. \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что доля ϕ_g уменьшается с ростом ε/kT . Учитывая тот факт, что инкремент объема на одну изогнутую связь будет больше, чем на неизогнутую, это означает, что доля свободного объема f_g при T_g , которая может быть отождествлена с величиной ϕ_g уравнения (15), действительно будет уменьшаться с уменьшением плотности упаковки полимеров в кристаллическом состоянии. Обработка экспериментальных данных, проведенная по зависимости температуры стеклования от гибкости полимерной цепи⁵⁷, показала, что исходя из общего уравнения (13) можно получить выражение для линейных полимеров, связывающее T_g со свободным объемом следующим образом:

$$T_g = T_g(\text{LPE}) + [\sigma - \sigma(\text{LPE})] \cdot Y(f_g),$$

где $\sigma(\text{LPE})$ относится к линейному полиэтилену, $Y(f_g)$ — функция, которая может быть определена из экспериментальных данных.

Таким образом, рассмотренные данные показывают необходимость пересмотра концепции температуры стеклования как отвечающей состоянию изо-свободного объема. Следует отметить, что f_g уменьшается с ростом a/σ . Эти изменения вызываются главным образом вариациями коэффициентов упаковки в кристаллическом состоянии, в то время как коэффициенты упаковки в аморфном состоянии (K_a)_g остаются практически неизменными. Кажется разумным предположить, что именно величина (K_a)_g должна быть выбрана в качестве меры величины свободного объема при температуре стеклования. Иначе говоря, определение занятого объема как характеристического объема или ван-дер-ваальсова объема повторяющегося звена цепи с малым (приближающимся к нулю) коэффициентом термического расширения является наиболее подходящим. Такой подход не противоречит возможным определениям свободного объема, обсужденным Бонди⁵⁸.

VI. КОНЦЕПЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

С точки зрения выдвинутых представлений о том, что доля свободного объема при T_g непостоянна даже для одного типа молекулярных движений в разных полимерах, а для разных типов должна быть различной, интересно рассмотрение распределения свободного объема в системе.

Концепция распределения свободного объема была выдвинута в работе¹⁶. Она базируется на предположении о том, что молекулярные движения, как и явления переноса, происходят только тогда, когда пустоты или дырки в теле имеют размеры больше некоторого критического значения v^* . Этот критический объем возникает в результате перераспределения свободного объема в системе. Предполагается, что такое перераспределение свободного объема происходит без затраты энергии. Поэтому вводится понятие избыточного объема

$$\bar{v} - v_0 = \Delta v$$

(\bar{v} — удельный объем, v_0 — объем молекул) и свободного объема v_f , так что

$$\Delta v = v_f + \Delta v_c,$$

где Δv_c — объем, определяемый тепловыми колебаниями.

Было предположено (16), что только часть избыточного объема v , может быть перераспределена без затраты энергии. Это происходит выше критической температуры T_2 . В этом случае термическое расширение аморфной фазы при низких температурах обусловлено только амплитудностью тепловых колебаний молекул. Отсюда следует, что

$v_f \approx 0$ при $T < T_g$ и что $\Delta\bar{v} \approx \Delta v_c$. Предполагается также, что в этом случае рост энтропии благодаря изменению объема также очень мал. При повышении температуры и достижении некоторого значения Δv основной вклад начинает вносить расширение «свободного» для перераспределения объема, $v_f = \alpha\bar{v}_m(T - T_g)$, где α — среднее значение коэффициента расширения, \bar{v}_m — среднее значение объема молекул в интервале температур от T_g до T .

Свободная энергия аморфной фазы должна быть минимальна, когда свободный объем распределен случайным образом. Так как случайное распределение объема присуще только аморфной, но не кристаллической фазе, то при условии $\Delta\bar{v} > \Delta\bar{v}_g$ аморфная фаза должна быть более стабильна, чем кристаллическая, вследствие положительной конфигурационной энтропии, обусловленной определенным распределением свободного объема. Поэтому, согласно¹⁶, и температура стеклования аморфной фазы определяется как температура, при которой избыточный объем достигает величины $\Delta\bar{v}_g$, выше которой возникает свободный объем.

Вероятность того, что свободный объем при данной температуре превысит некоторое значение v^* , согласно⁶, дается соотношением

$$P(v^*) = \exp[-Bv^*|\langle v \rangle|],$$

где $\langle v \rangle$ — средний свободный объем одной молекулы, т. е. общий свободный объем, деленный на число молекул; B — численный фактор, близкий к единице. Можно ввести и другое определение — средний свободный объем на единицу объема, т. е. средняя доля свободного объема f . Если обозначить $Bv^* = C$, то

$$P(C) = \exp(-C/f).$$

Эти представления были использованы для описания диффузии в полимерах низкомолекулярных веществ⁵⁹. Подвижность молекулы m_d в среде будет зависеть от вероятности того, что молекула окажется в соседней дырке, достаточно большой, чтобы обеспечить ее смещение. Обозначим через C_d значение C , соответствующее минимальному размеру дырки, необходимому для такого смещения. Тогда

$$m_d = A_d \exp(-C_d/f),$$

где A_d — фактор, зависящий от размера и формы молекул растворителя.

Литт⁶⁰ развел представления о минимально возможном для осуществления молекулярного или сегментального движения диаметре b^* связанной с макромолекулой полости. Согласно его представлениям, только полости с диаметром не меньше b^* влияют на вязкость. Отсюда может быть получено модифицированное уравнение Дуллитла:

$$\ln(\eta/\eta_0) = \pi^{1/2}/[A(T^*/T)^{1/2}(1 + T^*/T)^{-1} \exp(T^*/T)],$$

где $A = 4/3 \pi b^* n$, n — число молекул в 1 см³, $T^* = 4\pi b^{*2} \epsilon/k$, ϵ — поверхностное натяжение, k — константа Больцмана, T^* — характеристическая температура. Значение A изменяется от 0,75 для гибкоцепного до 1,4 для жесткоцепных полимеров. Для многих систем было обнаружено постоянство величины $T_g/T^* = 0,360 \pm 0,1$. Предполагается, что такая модификация теории свободного объема улучшает ее физическую достоверность. Так, если по уравнению Вильямса — Ланделла — Ферри $f \approx 0$ при $T_g = 50^\circ$, и при этом $\ln \eta \rightarrow \infty$, то в рассматриваемом случае f_{lf} монотонно снижается при $T < T_g$, достигая нуля только при 0 К.

На необходимость разделения свободного объема на составляющие его компоненты указывалось также в работе⁶¹. Было отмечено, что зна-

чение доли свободного объема по теории Вильямса — Ланделла — Ферри занижено по сравнению с оценками ее по другим данным, например по сжимаемости. Согласно данным авторов⁶¹, для ряда полимеров доля свободного объема при температуре стеклования составляет 10—15%, если его рассчитывать из данных по сжимаемости или из предположения об аддитивности объема для различных атомных групп. Это различие авторы⁶² объясняют тем, что некоторые «дырки» потеряли характерную для них подвижность, оказались «замороженными». Речь идет здесь не о количественном замедлении процесса миграции дырок, а о полном исключении из процесса части дырок. Таким образом, следует отличать геометрический свободный объем ($\sim 10\text{--}15\%$ от всего объема), соответствующий определению Симхи — Бойера, и физический свободный объем, определяющий времена релаксации (3%).

Физический свободный объем v_f определяется как $v_f = v_d n^*$, где v_d — объем возбужденной дырки, n^* — число возбужденных дырок. Доля возбужденных дырок при температуре стеклования тогда будет $n^*/n = f^*/f_{\text{эфф}} \approx 0,1$, где n — общее число дырок в системе, f^* — доля физического свободного объема и $f_{\text{эфф}}$ — доля геометрического свободного объема. Стеклование с этих позиций рассматривается как «вымерзание» характеристических частот, которое сопровождается уменьшением свободного объема и подвижности дырок. При этом предполагается, что молекулярные перегруппировки осуществляются за счет возникновения движения дырок, соответствующих определенным кинетическим единицам с характерной частотой тепловых колебаний. Такое положение соответствует развитому нами представлению о том, что движение различных по величине участков или групп атомов требует различного свободного объема.

Действительно, данные по изотермической контракции для ряда полимеров³, обработанные на основе теории свободного объема, показывают, что количественная кинетика не описывается упрощенной моделью полимера с одним средним временем релаксации. Многочисленные исследования показали, что вместо одного релаксационного процесса необходимо рассматривать релаксационные спектры и распределение времен релаксации. Кастнер⁵⁹ попытался связать это распределение с распределением свободного объема. Ковач³ в связи с этим сделал вывод, что при рассмотрении только средних параметров макроскопических образцов (комплексного модуля, объема, теплосодержания и др.) концепция свободного объема должна быть увязана с изменениями молекулярной подвижности и различными типами молекулярных движений. Эти процессы включают широкое распределение времен запаздывания, которое может быть ассоциировано с локальным распределением дырок.

Масон⁶² развел представления о распределении свободного объема для объяснения размытости перехода от стеклообразного состояния к жидкому на основании предположения о существовании локализации части свободного объема, которая отличает полимерное тело от истинно жидкого состояния, где свободный объем не локализован. В применении к вулканизатам каучуков Масон полагает, что в несшитом состоянии еще может быть произвольное распределение свободного объема v_f , связанного со свободным объемом v_f' каждого мономерного звена. Принимая при этом для f_g универсальное значение 0,025, он полагает, что средний объем, приходящийся на мономерное звено, выражается как

$$\bar{v}' = M_v/nN_A,$$

где M — молекулярная масса каучука, n — число мономерных звеньев в молекуле, v — удельный объем. Мономерный удельный свободный объем f' будет определен как

$$f' = v_f'/v = (nN_A/M_v)v_f'.$$

Геометрия упаковки может быть охарактеризована функцией распределения $P(f')$, представляющей плотность мономерных единиц с удельным свободным объемом⁶².

Эффективная T_g для мономерного звена определяется условием $f' = f_g$. Таким образом, в 1 г каучука при температуре T_g число мономерных единиц в стеклообразном состоянии равно

$$n_g = \int_0^{f_g} P df',$$

в жидкоком состоянии:

$$n_l = \int_{f_g}^{\infty} P df'$$

при условии нормирования

$$\int_0^{\infty} P df' = N_A n / M.$$

Отсюда коэффициент расширения

$$\alpha = \left(\int_0^{f_g} P df' \cdot \alpha_g + \int_{f_g}^{\infty} P df' \cdot \alpha_l \right) / \int_0^{\infty} P df'$$

и

$$\alpha - \alpha_g = \frac{M(\alpha_l - \alpha_g)}{N_A n} \int_{f_g}^{\infty} P df'.$$

В последнем уравнении полагается, что при произвольной температуре T есть звенья, находящиеся как в стеклообразном, так и в жидкоком состояниях, в соответствии с функцией распределения. Коэффициент α рассматривается здесь как сумма коэффициентов расширения каждой области с учетом числовой доли звеньев.

Значение интеграла, представляющего число мономерных звеньев, находящихся в жидкоком состоянии, уменьшается от $N_A n / M$ при температуре выше T_g (где $\alpha = \alpha_l$) до нуля ниже T_g (где $\alpha = \alpha_g$). Если все мономерные звенья будут иметь одинаковый удельный свободный объем f' , то переход в жидкое состояние будет происходить при одной температуре. «Размазывание» перехода на некоторый интервал T связано с распределением f' , и температурный интервал, в котором α уменьшается от α_l до α_g , дает меру ширины этого распределения. Таким образом, в предположении о нормальном распределении f' при температуре выше T_g среднее значение f' будет равно макроскопическому f , и распределение будет носить следующий характер:

$$P = P(f) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \exp \{ -[(f' - f)^2 / 2\sigma^2] \},$$

где σ — дисперсия. Отсюда, с учетом условия нормирования, имеем

$$\alpha - \alpha_g = \frac{M(\alpha_l - \alpha_g)}{N_A n} \cdot \frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \int_{f_g}^{\infty} \exp[-(f' - f)^2/2\sigma^2] df'.$$

Вблизи T_g величина σ может быть принята постоянной, и тогда температура входит в подынтегральную функцию только через f . Принимая во внимание полученные уравнения, Масону⁶² удалось вычислить распределение свободных объемов для мономерных звеньев $P(v_f)$ для вулканизатов, характеризующихся различной плотностью сшивки.

Представления о распределении свободного объема являются существенным вкладом в понимание механизма процессов стеклования в полимерах и в развитие теории свободного объема. На необходимость учета распределения свободного объема в системе мимоходом указывалось также в работах Канига³¹ и Санчеса³⁵. Однако прошло более 10 лет, пока не появилась новая трактовка вопроса о распределении свободного объема, основанная уже на представлениях о распределении дырок по размеру. Килиан⁶³ проанализировал процесс стеклования с точки зрения термодинамики как смешение полимерных цепей с дырками однородного размера, причем смесь рассматривается как насыщенный раствор линейных цепей, содержащих y_p повторяющихся звеньев. Однако поскольку пустоты или дырки обладают распределением по размерам, рассматривается квазистатистическая температура стеклования, при которой стеклование происходит по кооперативному механизму. Исходя из этого вычисляется парциальная молярная энталпия смешения с учетом нулевого взаимодействия дырок друг с другом и дырки с полимером. Предполагается, что образование дырок в среде требует всегда одной и той же избыточной энталпии. На основании этого автор⁶⁴ получил следующее уравнение для T_g :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{R}{A_p^h \Phi_p} \cdot \frac{1}{y_p} + \frac{A_p^s}{A_p^h} + \\ + \frac{R}{A_p^h y_{Li} \Phi_p^2} \left\{ \frac{y - \Phi_p}{\bar{y}_i} y_{Li} - \ln \Phi_{Li} - 1 \right\},$$

($i = 1, \dots, N$),

где A_p^h — удельная энтропия образования любых дырок, A_p^s — избыточная энтропия образования дырок, $\Phi_p = y_m n_m / \sum y_i n_i$, y_{Li} — размер дырки, \bar{y}_i — средний размер частиц в смеси, Φ_{Li} — доля дырок размера i . Из приведенного уравнения следует, что для полимерной системы, в которой существует распределение дырок по размерам, объемная доля дырок Φ_{Li} должна быть различна и зависеть от величины y_{Li} . С термодинамической точки зрения для каждой фракции дырок существует своя величина y_{Li} , которая должна удовлетворять условию термодинамического равновесия.

Сравнение последнего уравнения с литературными данными, связывающими T_g с длиной цепи y_p , показало⁶³, что если взять за условие нормирования

$$\sum \Phi_{Li} = 1 - \Phi_p,$$

то

$$\Phi_{Li} = \left[\frac{(1 - \Phi_p) e}{(1 - \Phi_p) e + 1} \right]^{y_{Li}} \cdot \frac{1}{e}$$

представляет собой функцию распределения дырок по размерам. Если

соблюдается условие изо-свободного объема $\varphi_L(T_{g\infty}) = \text{const}$, то функция распределения φ_{Li} также является инвариантной по отношению к системе.

Расчеты энтропии образования дырок показали, что она отрицательна, т. е. не может быть статистически неупорядоченного гомогенного распределения дырок. Однако Килиан⁶³ считает проблематичным введение распределения дырок по условию $1 \leq y_L = \infty$ без связи с молекулярной структурой. Функция распределения является для насыщенной смеси монотонной, и объемная доля дырок большого размера с ростом y_{Li} быстро уменьшается. Предполагается, что представление о распределении лучше отвечает статистическому характеру молекулярных конфигураций в жидкой фазе. Согласно Френкелю²⁹, величина свободного объема в жидкости в принципе не связана с размерами молекул, а сравнима с атомными размерами²⁹. Именно это обстоятельство заставляет считать, что дырки должны быть распределены неравномерно, по крайней мере в полимерном теле, чтобы обеспечить возможность разнообразных типов молекулярных движений.

Концепция распределения свободного объема нашла дальнейшее развитие в работах Манабе и Такаянаги в применении к температурам стеклования смесей^{64–66} двух полимеров. Сопоставление теоретических предпосылок с экспериментом показало, что в смесях возможно различное распределение свободного объема. При этом не было найдено экспериментальных доказательств того, что температуре стеклования отвечает состояние изо-свободного объема. Одной и той же T_g может также отвечать различная функция распределения из-за различий в структуре смесей. Таким образом, хотя свободный объем и является важной характеристикой процесса стеклования, разным функциям распределения T_g отвечают разные функции распределения свободного объема.

Неприменимость концепции изо-свободного объема к смесям полимеров была показана также в работах^{68, 69}, основанных на теоретических представлениях о распределении и локализации свободного объема в гетерогенных полимерных системах.

* * *

Приведенные в настоящей статье результаты многочисленных исследований позволяют сделать вывод, что концепцию стеклования как состояния изо-свободного объема нельзя считать обоснованной ни теоретически, ни экспериментально. Это стало особенно ясным после того, как было обнаружено, что даже для одного и того же полимера в зависимости от условий формирования его структуры меняется доля свободного объема⁶⁸. Все это показывает, что хотя сама концепция свободного объема является физически разумной, ее применение для описания свойств полимеров в ряде случаев сталкивается со значительными трудностями. Особенно четко эта ограниченность видна при рассмотрении стеклования как процесса, отвечающего условию изо-свободного объема.

Поэтому одной из основных задач в области теории свободного объема и теории стеклования является развитие новых концепций и получение новых параметров соответственных состояний. Так, Миллер²³引进 понятие о том, что стеклование соответствует изо-релаксационному состоянию, а при молекулярных массах ниже критической оно отвечает уже условию «изо-вязкого» состояния. Мы полагаем, что поскольку само понятие свободного объема характеризует состояние упорядоченности системы (особенно в тех случаях, когда мы рассматриваем функции распределения свободного объема), то более предпочтительным является

ся термодинамическое описание процессов, происходящих при стекловании, через конфигурационную энтропию и отказ от кинетического описания этого процесса. Согласно¹, стеклование происходит при достижении системой некоторого минимального значения конфигурационной энтропии. Ее значения могут быть рассчитаны из соотношения

$$\Delta S_c = \Delta C_p \ln (T_g/T_0),$$

где ΔC_p — скачок теплоемкости при стекловании. Такой подход показывает, в частности, что величины ΔS_c могут отражать и эффекты, связанные с наличием и распределением свободного объема. Таким образом, представления о стекловании как изоэнтропийном переходе, в соответствии с теорией Гиббса — Ди-Марцио, могут оказаться весьма перспективными.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Adam, J. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139 (1965).
2. M. Goldstein, Там же, 39, 3369 (1963).
3. A. Covacs, Rheol. Acta, 5, 262 (1966).
4. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, ИЛ, М., 1963.
5. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471 (1951).
6. H. Fujita, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 3, 1 (1961).
7. D. Machin, C. Rogers, Makromol. Chem., 155, 269 (1972).
8. J. Waghizadeh, K. Ueberreiter, Koll. Z. Z. Polymere, 250, 98 (1972).
9. D. Patterson, Macromolecules, 2, 672 (1969).
10. F. Bueche, J. Chem. Phys., 21, 1850 (1953).
11. R. Simha, F. Boyer, Там же, 37, 1003 (1962).
12. T. Fox, P. Flory, J. Appl. Phys., 21, 581 (1950).
13. N. Hirai, H. Eiring, J. Polymer Sci., 37, 51 (1959).
14. B. Wunderlich, J. Phys. Chem., 64, 1052 (1960).
15. M. Williams, R. Landell, J. Ferry, J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955).
16. D. Turnbull, M. Cohen, J. Chem. Phys., 34, 120 (1961).
17. R. Boyer, Rubber Chem. Technol., 36, 1303 (1963).
18. A. Miller, J. Polymer Sci., A2, 1095 (1964).
19. M. Litt, A. Tobolsky, J. Macromol. Sci.-Phys., B1, 433 (1967).
20. A. Miller, Macromolecules, 2, 355 (1969).
21. N. Hirai, H. Eiring, J. Appl. Phys., 29, 810 (1958).
22. A. Miller, Macromolecules, 5, 679 (1970).
23. A. Miller, J. Chem. Phys., 49, 1393 (1968).
24. Ф. Бюхе, в кн. Физика полимеров, ИЛ, М., 1960, стр. 70.
25. A. Miller, J. Polymer Sci., A2, 6, 249 (1967).
26. A. Miller, Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 15, 412 (1974).
27. A. Miller, J. Polymer Sci., A2, 4, 415 (1966).
28. G. Kanig, Kolloid Z. Z. Polymere, 190, 1 (1963).
29. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М., 1949.
30. G. Kanig, Kolloid Z. Z. Polymere, 203, 161 (1965).
31. G. Kanig, Там же, 233, 829 (1969).
32. Ю. С. Липатов, Высокомол. соед., 10B, 527 (1968).
33. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Там же, 9A, 223 (1967).
34. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, ДАН СССР, 48, 886 (1963).
35. J. Sanchez, J. Appl. Phys., 45, 4204 (1974).
36. S. Sharma, L. Mandelkern, F. Stehling, J. Polymer Sci., B10, 345 (1972).
37. R. Boyer, R. Simha, Там же, B11, 33 (1973).
38. R. Simha, C. Weil, J. Macromol. Sci.-Phys., B4(1), 215 (1970).
39. J. Moacanin, R. Simha, J. Chem. Phys., 45, 964 (1966).
40. J. Gibbs, E. DiMarzio, Там же, 28, 373 (1958).
41. S. Ellerstein, J. Polymer Sci., B1, 311 (1963).
42. S. Kastner, Там же, C16, 4121 (1968).
43. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, в кн. Переходы и релаксационные явления в полимерах, ред. Р. Бойера, «Мир», М., 1968, стр. 193.
44. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 60, 1556 (1964).
45. R. Simha, J. Macromol. Sci., B5, 331 (1971).
46. I. Curro, Там же, C11, 321 (1974).
47. А. Буният-Заде, Т. Исмаилов, Пластмассы, 1974, № 4, 70.
48. S. Matsuo, Y. Ishida, Transition and Relaxation in Polymers, ed. R. Boyer, 1966.

49. *M. Летуновский, Ю. А. Зеленев*, Высокомол. соед., *15A*, 1936 (1973).
50. *A. Miller*, J. Polymer Sci., *A2*, 6, 249 (1968).
51. *R. Beavers*, Там же, *A2*, 5257 (1967).
52. *S. Krause*, Там же, *A3*, 3573 (1965).
53. *B. П. Привалко, Ю. С. Липатов*, Высокомол. соед., *13A*, 2733 (1971).
54. *M. Kurata, W. Stockmayer*, Fortschr. Hochpolymer Forsch., *3*, 196 (1963).
55. *Yu. Lipatov, V. Privalko*, J. Macromol. Sci.-Phys., *B7(3)*, 431 (1973).
56. *Ю. С. Липатов, В. П. Привалко*, Высокомолек. соед., *15A*, 1517 (1973).
57. *V. Privalko, Yu. Lipatov*, J. Macromol. Sci.-Phys., *B9(3)*, 551 (1974).
58. *A. Bondi*, J. Phys. Chem., *58*, 929 (1954).
59. *S. Kastner*, Kolloid Z. Z. Polymere, *252*, 143 (1974).
60. *M. Litt*, Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., *14*, 109 (1973).
61. *И. В. Разумовская, Г. М. Бартенев*, в к. Стеклообразное состояние, «Наука» М.—Л., 1971, стр. 34.
62. *P. Mason*, Polymer, *5*, 625 (1964).
63. *H. Kilian*, Kolloid. Z. Z. Polymere, *252*, 353 (1974).
64. *S. Manabe, M. Takayanagi*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Eng. Chem. Sec. *23*, 57 (1967).
65. *S. Manabe, K. Murukami, M. Takayanagi*, Memoirs Fac. Eng. Kyushu Univ., *28*, 295 (1969).
66. *S. Manabe, M. Takayanagi*, Kogyo Kagaku Zasshi, *70*, 525 (1967).
67. *Ю. С. Липатов, В. А. Виленский*, Высокомол. соед., *17A*, 2069 (1975).
68. *Yu. Lipatov, V. Posovizky, V. Babich*, Europ. Polymer J., *13*, 651 (1977).
69. *Yu. Lipatov*, Pure Appl. Chem., *43*, 273 (1975).

Институт химии высокомолекулярных
соединений, АН УССР, Киев