

УДК 678.01:53

**О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ВЛИЯНИЯ  
ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
НА ТЕМПЕРАТУРУ РАЗМЯГЧЕНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*A. A. Аскадский\**

Одной из важнейших проблем в химии и физике полимеров является проблема получения полимеров с заранее заданными свойствами. Эта проблема чрезвычайно сложна ввиду огромного разнообразия полимеров, различающихся как по химическому строению повторяющегося звена, так и по надмолекулярным структурам при одном и том же химическом составе. Можно с уверенностью сказать, что многочисленные исследования влияния химической структуры на свойства получаемых полимеров, а также исследования влияния надмолекулярных структур на эти свойства направлены именно на то, чтобы сознательно управлять процессом получения полимерного продукта на всех его стадиях от синтеза до формования готового изделия, чтобы получать полимерные изделия с заранее заданными свойствами \*\*.

Имеются два основных пути решения этой проблемы, тесно связанные между собой.

1. Необходимы как качественные, так и количественные исследования влияния химического строения повторяющегося звена полимера на его свойства, с тем чтобы сознательно подбирать исходные мономеры для синтеза, по которым можно задавать химическое строение полимера и определять на основе этого (еще до синтеза) свойства получаемого полимера.

2. Необходимо научиться управлять структурообразованием в полимере в процессе формования из него готового изделия, причем основы для образования той или иной надмолекулярной структуры иногда закладываются уже в процессе самого синтеза.

В данной работе мы ограничимся рассмотрением возможности расчета лишь одного важного свойства полимеров — температуры размягчения (стеклования), который можно осуществить, зная химическое строение повторяющегося звена полимера.

Нами было замечено, что если имеется ряд полимеров (например, полиметакрилаты, полиарилаты, ароматические полиамиды), и если эти полимеры находятся в стеклообразном состоянии, то температура размягчения ( $T_c$ ) полимера может быть определена из эмпирического соотношения

$$\lg T_c = \frac{d}{M} \sum_1^i K'_i - A \quad (1)$$

$T_c$  — температура размягчения полимера;  $d$  — плотность полимера, изме-

\* В экспериментальной работе принимали участие В. П. Сидорова и В. Ф. Алексеев.

\*\* Мы не рассматриваем здесь такие важные вопросы, как влияние на свойства полимеров молекулярного веса, молекулярновесового распределения и др.

ренная при какой-либо выбранной для данного ряда полимеров температуре;  $M$  — молекулярный вес повторяющегося звена полимера;  $\sum_i K'_i$  — постоянная величина для каждого конкретного полимера;  $A$  — константа, величина которой зависит от данного ряда полимеров, и постоянна для любого полимера в этом ряду.

Величина  $\sum_i K'_i$  обладает аддитивностью, т. е. складывается из величин  $K'_i$ , характерных для каждого элемента, входящего в состав полимерной молекулы, причем в случае наличия двойных связей, ароматических или любых других циклов, имеются величины  $K'_i$ , учитывающие собственный вклад этих образований в  $T_c$  полимера. Величины  $K'_i$  можно найти, зная  $T_c$  и плотности ( $d$ ) всего лишь нескольких полимеров, количество которых определяется наличием тех или других элементов, составляющих химическое строение полимеров данного ряда. В самом деле, органические полимеры состоят из весьма ограниченного числа элементов, которыми обычно являются углерод, водород, кислород, азот, а также часто встречаются двойные связи и ароматические циклы\*.

В нашем случае значения  $K'_i$  для ряда полиарилатов и ароматических полiamидов были найдены из уравнений (I) — (VIII), составленных исходя из уравнения (I) и приведенных ниже, причем каждое уравнение соответствует какому-либо одному хорошо изученному нами полимеру, номер которого, соответствующий номеру полимера в табл. 1, проставлен правее порядкового номера уравнения:

$$(A + 2,75) \frac{523}{1,253} = 34K'_C + 5K'_O + K'_N + 21K'_H + 5K'_{\text{цик}} + 3K'_{\mp}, \quad (\text{I}), 8$$

$$(A + 2,735) \frac{448}{1,296} = 28K'_C + 6K'_O + 16K'_H + 3K'_{\mp} + 4K'_{\text{цик}}, \quad (\text{II}), 2$$

$$(A + 2,769) \frac{446}{1,298} = 28K'_C + 4K'_O + 18K'_H + 3K'_{\mp} + 4K'_{\text{цик}} + 2K'_N, \quad (\text{III}), 11$$

$$(A + 2,56) \frac{484}{1,213} = 30K'_C + 6K'_O + 28K'_H + 3K'_{\text{цик}} + 3K'_{\mp}, \quad (\text{IV}), 5$$

$$(A + 2,656) \frac{482}{1,495} = 30K'_C + 4K'_O + 30K'_H + 2K'_N + 3K'_{\text{цик}} + 3K'_{\mp} + K'_{\text{в. с.}}, \quad (\text{V}), 17$$

$$(A + 2,75) \frac{524}{1,263} = 34K'_C + 20K'_H + 6K'_O + 5K'_{\text{цик}} + 3K'_{\mp}, \quad (\text{VI}), 12$$

$$(A + 2,626) \frac{386}{1,181} = 25K'_C + 4K'_O + 22K'_H + 3K'_{\text{цик}} + 2K'_{\mp}, \quad (\text{VII}), 25$$

$$(A + 2,661) \frac{481}{1,193} = 30K'_C + 3K'_O + 31K'_H + 3K'_N + 3K'_{\text{цик}} + 3K'_{\mp} + K'_{\text{в. с.}} \quad (\text{VIII}), 19$$

\* Здесь нужно заметить, что принцип аддитивности не раз приводил к интересным результатам в органической химии. Достаточно вспомнить такие характеристики органических соединений, как паракор и молекулярная рефракция, при помощи которых можно судить о химическом строении вещества и получать другие важные сведения. Объясняется это, несомненно, тем, что при всем своем многообразии органические вещества состоят из весьма ограниченного числа элементов, в связи с чем определил инкременты указанных характеристик для этих элементов по нескольким, хорошо изученным веществам, можно рассматривать свойства многих других органических веществ, если известно их химическое строение. Однако во многих случаях важнее решить обратную задачу, а именно по известному свойству (например, паракору или молекулярной рефракции) уточнить химическое строение.

Таблица 4

Исходные данные и результаты изменений и расчетов температур размягчения полиарилатов и ароматических полиамидов

№ п. п.	Химическая структура повторяющегося звена	$d, \text{ г/см}^3$	$M$	$\sum_{i=1}^i K_i'$	$T_c, ^\circ\text{К}$	
					эксп.	расчетн.
1*		1.286	448	619.5	513	522
2**		1.296	448	619.5	543	539
3***		1.290	448	619.5	543	530
4****		1.307	448	619.5	583	558
5		1.213	484	646.3	363	363
6*****		1.253	523	755.65	563	562
7*****		1.272	523	755.65	593	600
8		1.253	523	755.65	563	562
9		1.285	656	918.0	583	547

## (Продолжение)

№ п. п.	Химическая структура повторяющегося звена	$d, \text{ г/см}^3$	$M$	$\sum_i K'_i$	$T_c, ^\circ\text{К}$
				эксп.	расчет.
10		1.190	420	622.8	483 506
11		1.298	446	628.6	588 587
12		1.263	524	751.1	563 562
13		1.297	445	633.2	618 609
14		1.302	446	628.6	608 596
15		1.212	556	830.5	587 562
16		1.213	426	612.2	483 482
17		1.195	482	691.4	453 451
18		1.271	522	760.2	607 618
19		1.193	481	694.0	458 458

(Продолжение)

№ п. п.	Химическая структура повторяющегося звена	$d, \text{ г/см}^3$	$M$	$\sum_{i=1}^i K'_i$	$T_c, ^\circ\text{К}$	
					эксп.	расчет.
20		1.239	480	698.9	543	555
21		1.270	524	751.1	585	575
22		1.293	448	619.5	513	535
23		1.281	538	768.9	600	590
24		1.280	540	759.8	518	551
25		1.181	386	551.0	423	423
26	 1.0            0.5	1.284	485.5	687.6	563	573
	 1.0            0.5					
27	 0.5            1.0	1.224	440.5	633.5	510	501

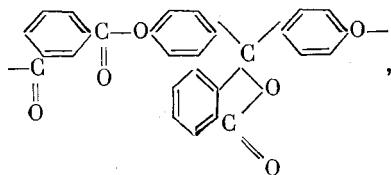
№ п. п.	Химическая структура повторяющегося звена	$d$ , $\text{г/см}^3$	$M$	$\sum_{i=1}^i K'_i$	$T_c$ , $^{\circ}\text{К}$	
				эксп.	расчет	
28	 0.5                    1.0					
	 0.15                    1.0					
	 0.85                    1.0					
29	 1.0                    0.5					
	 1.252                  466                  632.6                  433                  436	1.252	466	632.6	433	436

\* Ф-1 — глобулярная структура. \*\* Ф-1 — преимущественно фибриллярная структура; \*\*\* Ф-2 — глобулярная структура; \*\*\*\* Ф-2 — преимущественно фибриллярная структура; \*\*\*\*\* Ф-7 — получен межфазной поликонденсацией; \*\*\*\*\* Ф-7 — получен равновесной поликонденсацией в среде  $\alpha$  — хлорнафталина.

В этой системе уравнений  $K_C'$ ,  $K_H'$ ,  $K_O'$ ,  $K_{\text{C=C}}'$ ,  $K_{\text{N}}$ ',  $K_N'$ ,  $K'_{\text{в.с}}$  — инкременты соответственно для углерода, водорода, кислорода, ароматического ядра, двойной связи, азота и водородной связи;  $A$  — параметр для данного ряда.

Для того чтобы составить систему уравнений (I) — (VIII), необходимо знать  $d$  и  $T_c$  полимеров, на основе которых составлены эти уравнения. Плотность определяли методом градиентных труб по усовершенствованному способу [1], а температуры размягчения были определены по методике, описанной в [2], причем за  $T_c$  принимали ту температуру, при которой напряжение в твердом монолитном образце релаксирует до нуля. Эта температура является истинной температурой размягчения полимерного материала, и близко совпадает с  $T_c$ , найденными другими методами (термомеханика, дилатометрия и т. д.). В качестве примера покажем подробно, как составлено уравнение для полиарилата изофталевой кислоты и фенол-

фталеина, имеющего следующую структуру повторяющегося звена:



состоящего из элементов, количество которых, молекулярные веса каждого элемента и общий молекулярный вес повторяющегося звена следующие:

Инкременты	$28K'_C$	$16 K'_H$	$6 K'_O$	$4 K'_{\text{цик}}$	$3 K'_{\mp}$
Молекулярный вес элементов	336	16	96	—	—
То же общий					448

Если при  $25^\circ$  плотность этого полиарилата  $d = 1,296 \text{ г/см}^3$ , а  $T_c = 543^\circ \text{ К}$ , то уравнение (I) для него будет иметь следующий вид:

$$A + \lg 543 = \frac{1,296}{448} (28K'_C + 16K'_H + 6K'_O + 4K'_{\text{цик}} + 3K'_{\mp}) - 1$$

Аналогично были составлены уравнения для других семи хорошо изученных нами полиарилатов и ароматических полиамидов. Решение системы уравнений (I) — (VIII) приводит к результатам, приведенным в табл. 2,

Таблица 2

Численные значения инкрементов  $K'_i$ , молекулярных весов  $M$  и отношений  $K'_i/M$

Инкремент	$K'_i$	$M$	$K'_i/M$	Инкремент	$K'_i$	$M$	$K'_i/M$
$K'_C$	7,3	12	0,61	$K'_{\text{цик}}$	62,8	0	$\infty$
$K'_H$	6,25	1	6,25	$K'_{\mp}$	3,9	0	$\infty$
$K'_O$	8,7	16	0,54	$K'_{\text{в. св.}}$	36,0	0	$\infty$
$K'_N$	7,0	14	0,5				

где даны численные значения инкрементов ( $K'_i$ ). (Эти значения округлены до второго знака после запятой.) Имея численные значения величин  $K'_i$  и параметра  $A$  ( $A = -0,94$ ), а также зная молекулярный вес повторяющегося звена и плотность полимера, можно ориентировочно определить его температуру размягчения до синтеза. В самом деле, выписав структурную формулу повторяющегося звена полимера, который мы хотим синтезировать, можно, подсчитав количество элементов и других структурных образований, входящих в состав элементарного звена полимера, определить численное значение  $\sum_i K'_i$  и молекулярный вес повторяющегося звена, а затем подставить эти величины в уравнение (1). При этом, в первом приближении плотность полимера известна по аналогичным полимерам данного ряда, на основе которых была составлена система уравнений.

Решение уравнения (1) позволяет с достаточной для практических расче-

тов точностью определить  $T_c$  полимера, который предполагается синтезировать.

Для того, чтобы проверить правильность всех вышеприведенных рассуждений, нами был проделан расчет по уравнению (1)  $T_c$  30-ти полимеров в ряду ароматических полиэфиров (полиарилатов) и полиамидов самого разнообразного строения\*. Результаты расчета, приведенные в табл. 1, показывают хорошее совпадение рассчитанных величин  $T_c$  с найденными экспериментально по областям работоспособности, данными в табл. 1.

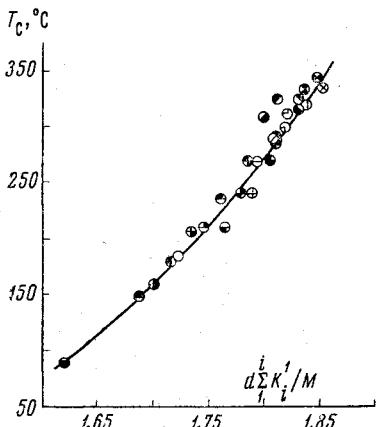


Рис. 1

На  $T_c$  исследованных аморфных полимеров помимо химического строения существенное влияние оказывает тип надмолекулярной структуры.

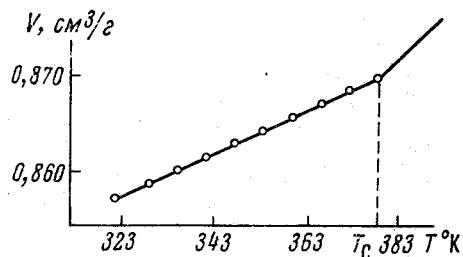


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $T_c$  от  $d \sum_i K'_i / M$  для ряда ароматических полиэфиров и полимеров амидов

Рис. 2. Дилатометрическая кривая для полиметилметакрилата [4]

Так, полиарилаты, имеющие глобулярную надмолекулярную структуру, обладают более низкой  $T_c$  по сравнению с полиарилатами преимущественно фибриллярной структуры того же химического строения, что подробно рассмотрено нами в работе [3]. Проведенные нами измерения и расчеты показали, что у полиарилатов с глобулярной структурой плотность несколько меньше, чем у полиарилатов с фибриллярной структурой, в связи с чем расчетная величина  $T_c$  по уравнению (1) в последнем случае оказывается несколько выше, что и наблюдается в действительности. В качестве примера можно привести данные относительно полиарилатов терефталевой кислоты и анилида фенолфталеина (N 6 и N 7 в табл. 1), синтезированных соответственно межфазной поликонденсацией (глобулярная структура) и высокотемпературной поликонденсацией в гомогенной среде (преимущественно фибриллярная структура). Первый из них при 25° имеет плотность 1,253, а второй 1,272  $\text{г}/\text{см}^3$ , в результате чего расчетные  $T_c$  соответственно составляют 562 и 600° К, что удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными (см. табл. 1).

Таким образом, в первом приближении изменение типа надмолекулярной структуры в нашем случае оказалось возможным учитывать при помощи уравнения (1), так как в зависимости от этого типа меняется плотность полимера, что в свою очередь приводит к изменению расчетной величины  $T_c$ .

\* Все эти полимеры были синтезированы в лаборатории гетеропечных полимеров Института элементоорганических соединений АН СССР В. В. Коршаком, С. В. Виноградовой, С. Н. Салазкиным и Я. С. Выгодским и любезно предоставлены для испытаний.

Для более наглядного выявления справедливости уравнения (1) нами был построен график зависимости  $T_c$  от  $d \sum_i K'_i / M$  (эта величина, как видно из сказанного выше, является инвариантной характеристикой полимеров данного ряда). Из рис. 1 видно, что экспериментально определенные величины  $T_c$  удовлетворительно укладываются на теоретическую кривую, полученную при помощи уравнения (1).

Таким образом, проведенные нами эксперименты и расчеты показывают возможность приближенного определения такой важной характеристики полимеров, как  $T_c$  еще до синтеза этих полимеров. Не останавливаясь подробно на обсуждении полученных результатов (это будет сделано ниже), заметим, что главное внимание, несомненно, должно быть уделено выяснению физического смысла величин  $K'_i$ , входящих в уравнение (1). С этой целью рассмотрим дилатометрическую кривую (зависимость удельного объема  $V = 1/d$  от температуры) для полиметилметакрилата (рис. 2) по данным [4]. Нетрудно убедиться, что эта зависимость ниже  $T_c$  полимера удовлетворительно описывается эмпирическим соотношением:

$$V = 1/d = \alpha + \beta \lg T, \quad (2)$$

где  $V$  — удельный объем;  $d$  — плотность полимера;  $T$  — абсолютная температура;  $\alpha$  и  $\beta$  — параметры, характеризующие данный полимер.

Для того, чтобы убедиться в пригодности соотношения (2), на рис. 2 на экспериментальную кривую нанесены точки, вычисленные при помощи уравнения (2), которые удовлетворительно укладываются на эту кривую. Аналогичные вычисления были проделаны нами и для многих других полимеров.

На основании соотношения (2) составим систему двух уравнений для одного и того же полимера:

$$\begin{cases} 1/d_T = \alpha + \beta \lg T, \\ 1/d_c = \alpha + \beta \lg T_c, \end{cases} \quad (3)$$

где  $d_T$  — плотность полимера при температуре  $T$  °К;  $d_c$  — плотность полимера при температуре размягчения  $T_c$  °К.

После некоторых преобразований системы уравнений (3) получаем:

$$(\alpha + \beta \lg T_c) / d_T = (\alpha + \beta \lg T) / d_c. \quad (4)$$

Умножая обе части уравнения (4) на молекулярный вес повторяющегося звена полимера ( $M$ ) и заменяя  $\alpha / \beta = \zeta$ ,

$$(\zeta + \lg T_c) M / d_T = (\zeta + \lg T) M / d_c, \quad (5)$$

или

$$\lg T_c = \frac{d_T}{M} \left[ \frac{M}{d_c} (\zeta + \lg T) \right] - \zeta. \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что выведенное уравнение (6) аналогично эмпирическому уравнению (1), если положить

$$\sum_i K'_i = (\zeta + \lg T) \frac{M}{d_c} \quad (7)$$

и

$$A = \zeta. \quad (8)$$

Для того, чтобы убедиться в этом, проанализируем ряд полиметакрилатов, представленных в табл. 3, дилатометрические кривые для которых

Таблица 3

Исходные данные и результаты расчетов и измерений температур размягчения для ряда полиметакрилатов

Химическое строение повторяющегося звена	$\beta$	$\alpha$	$\frac{\alpha}{\beta} = \zeta$	$T$ °К	$d_T$ г/см³	$M$	$\sum_1^i K_i$	$T_c$ °К	
								эксп.	расчетн.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	0,171	0,4303	2,52	323	1,165	100	87,0	378	371
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	0,226	0,328	1,45	293	1,129	114	102,7	338	346
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOC}_3\text{H}_7 \end{array}$	0,204	0,423	2,07	250	1,095	128	118,4	308	284
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOC}_4\text{H}_{11} \end{array}$	0,240	0,468	1,95	243	1,078	142	134,1	293	289
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	0,266	0,328	1,24	218	1,055	170	165,5	268	281
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOC}_8\text{H}_{17} \end{array}$	0,250	0,4014	1,604	218	1,014	198	196,9	253	237
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	—	—	—	193	0,987	254	259,7	193	211

были взяты из работы [4] \*. Для всех полимеров этого ряда нами были вычислены параметры  $\alpha$  и  $\beta$ , а также величины  $\zeta$ . Из табл. 3 видно, что численные значения  $\zeta$  сравнительно близки между собой \*\*. Средняя величина  $\zeta$  для данного ряда оказалась равной 1,806. Таким образом,  $\zeta$  в уравнении (6) является параметром ряда полимеров, так же, как и  $A$  в уравнении (1).

Теперь введем предположение о том, что величина  $M/d_c$ , представляющая собой мольный объем повторяющегося звена полимера при  $T_c$ , будет складываться из суммы мольных объемов атомов или групп атомов, входящих в данное звено. Закономерность такого предположения основана на молекулярном механизме отвердевания полимеров, выдвинутом и доказанном Журковым в [5]. Согласно теории Журкова, отвердевание полимеров при понижении температуры происходит за счет наличия сильного межмолекулярного взаимодействия между цепями макромолекул, которые, таким образом, оказываются зафиксированными межмолекулярными связями. Вследствие этого атомы в таких макромолекулах претерпевают не-

\* Выбор в качестве объектов исследования ряда метакриловых полимеров объясняется тем, что для этого ряда имеются дилатометрические кривые, полученные в одинаковых условиях.

\*\* Наблюдающиеся отклонения, несомненно, обусловлены как неоднородностью самих полимеров, так и погрешностями эксперимента. Доказательством этого служат различные (но близкие) значения  $\zeta$ , рассчитанные для одного и того же полимера по данным нескольких дилатометрических измерений, проделанных разными авторами.

значительную деформацию за счет наличия межмолекулярных связей помимо значительной деформации, которая возникает в результате химических связей. При температуре размягчения эти межмолекулярные связи практически перестают действовать, в результате чего атомы в макромолекуле полимера не претерпевают дополнительной деформации за счет этих связей, а остаются деформированными лишь за счет химических связей, как это указано в [6]. Поэтому при  $T_c$  можно считать в первом приближении, что мольный объем будет складываться аддитивно из мольных объемов атомов и групп атомов, входящих в структуру повторяющегося звена полимера.

Исходя из вышеизложенного, можно записать:

$$M/d_c = \sum_1^i K_i, \quad (9)$$

где  $K_i$  — мольный объем атомов или группы атомов, входящих в состав элементарного звена полимера. Тогда, учитывая соотношения (9) и (8), уравнение (6) перепишется в виде:

$$\lg T_c = \left[ \frac{d_T}{M} (A + \lg T) \sum_1^i K_i - A \right]. \quad (10)$$

Принимая во внимание, что при исследовании ряда ароматических полизифиров и полиамидов плотность измеряли всегда при  $25^\circ$ , величина  $A + \lg T$  является постоянной (равной в данном случае 1,5342), и, следовательно, ее можно ввести под знак  $\Sigma$  в уравнении (10). Тогда окончательно имеем

$$\lg T_c = \left[ \frac{d_T}{M} \sum_1^i K'_i - A \right], \quad (11)$$

где

$$\sum_1^i K'_i = (A + \lg T) \sum_1^i k_i; \quad K'_i = (A + \lg T) K_i. \quad (12)$$

Таким образом, выведенное уравнение (11) совершенно аналогично эмпирическому уравнению (1), в котором  $\sum_1^i K'_i$  представляет собой численное значение мольного объема повторяющегося звена полимера при  $T_c$ , умноженное на величину  $(A + \lg T)$ , причем сам мольный объем складывается из мольных объемов атомов и групп атомов, входящих в это звено.

Для того, чтобы проверить правильность всех наших положений, необходимо 1) показать пригодность уравнения (10) для указанного ряда метакриловых полимеров; 2) сравнить вычисленные нами величины  $K_i$  с объемом атомов и групп атомов, найденными [6] независимым путем исходя из радиусов этих атомов и их взаимного расположения.

С этой целью, из двух уравнений типа (10), составленных на основе двух полимеров из ряда метакриловых пластиков, были определены численные значения величин  $K_{\text{COO}}$  и  $K_{\text{CH}_2}$ , которые оказались равными соответственно 24,2 и 15,7  $\text{cm}^3/\text{моль}$ . Нетрудно убедиться, что имея величины  $K_{\text{COO}}$  и  $K_{\text{CH}_2}$ , можно определить  $\sum_1^i K_i$  для любого полимера в этом ряду, а следовательно, рассчитать его температуру размягчения. Результаты расчета, проведенные при помощи уравнения (10), приведены в табл. 3 и на рис. 3, из которых видно удовлетворительное совпадение расчетных данных с определенными экспериментально  $T_c$ . Таким образом, и для

этого ряда полимеров выполняется соотношение (1) и более общее соотношение (10).

Проведем сравнение величин  $K_i$  с объемами различных атомов и групп атомов, приведенными в [6]. Такое сравнение лучше провести на ряде ароматических полизифиров и полiamидов, так как для него имеется большее число вычисленных нами величин  $K_i$ . Величины  $K_i$  для этого ряда были вычислены исходя из соотношения (12) и сведены в табл. 4; там же приведены мольные объемы атомов и групп атомов, вычисленные в [6]. Из табл. 4 видно, что величины  $\bar{K}_i$  превышают в среднем величины мольных объемов в 1,49 раза, т. е. эта величина равна обратной величине коэффициента упаковки, которую рекомендуется [6] принимать равной 1,5—1,6. Такое удовлетворительное совпадение мольных объемов, вычисленных совершенно независимым способом, косвенно указывает на справедливость выдвинутых выше положений.

Полученные в данной работе результаты, безусловно, нуждаются в глубоком анализе и дальнейшей разработке. Однако уже сейчас на основании имеющихся результатов можно сделать некоторые выводы относительно

Таблица 4

Мольные объемы атомов и групп атомов, входящих в состав полимеров

Атомы или группы атомов	$K_i$ , см <sup>3</sup> /моль	Мольные объемы, см <sup>3</sup> /моль	Величина, обратная коэффициенту упаковки
C <sub>алифат</sub>	4,76	3,31	1,44
C * аромат	8,171	4,7—5,06	1,74—1,61
CH <sub>алифат</sub>	8,835	6,62	1,33
CH <sub>аромат</sub>	15,658	8,37	1,88
CH <sub>2</sub>	12,91	10,00	1,29
CH <sub>3</sub>	16,985	13,31	1,28
		Средняя величина	1,49

\* Величина  $K_{C\text{аромат}}$  была найдена как  $K_{C\text{аромат}} =$

$= C_{\text{алиф}} + \frac{K_1}{12}$ . Действительно, в ароматическом ядре содержится 6 атомов углерода и 6 атомов водорода, в связи с чем

«добавка» к  $K_{C\text{алиф}}$  будет составлять  $\frac{K_1}{12}$ . Аналогично была вычислена величина  $K_{CH\text{аромат}}$

влияния химической и физической структуры полимера на температуру его размягчения. Как видно из уравнения (10), имеются в основном четыре параметра, определяющих  $T_c$  полимеров. К ним относятся параметр  $A$ , который меняется от одного однотипного ряда полимера к другому, но

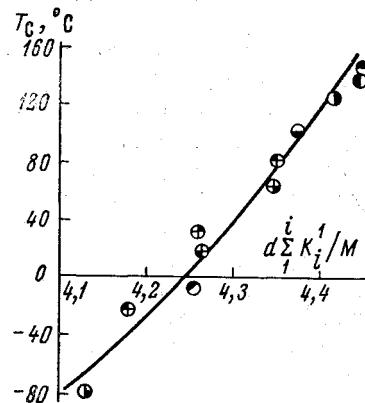


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  от  $d \sum K_i / M$   
для ряда метакриловых полимеров

является постоянным для любого полимера в данном ряду;  $M$  — молекулярный вес повторяющегося звена;  $d$  — плотность полимера;  $\Sigma K_i$  — мольный объем при температуре размягчения. Таким образом, очевидно, что в данном ряду полимеров химическая структура будет влиять на три последних параметра, а надмолекулярная структура только на плотность полимера. Отсюда вытекают некоторые принципы такого химического строения и надмолекулярной структуры, которые обеспечивали бы желаемую  $T_c$  полимера. При этом на практике приходится решать в основном две важные задачи: синтез теплостойких полимеров (с высокой  $T_c$ ) и синтез морозостойких полимеров (с низкой  $T_c$ ). В первом случае химическое строение полимера необходимо подбирать таким образом, чтобы мольный объем входящих в нее элементов был как можно больше, а молекулярный вес как можно меньше; плотность при этом должна быть так же как можно больше. Надмолекулярная структура при этом должна быть такой, чтобы обеспечивать наибольшую плотность полимера. В случае синтеза морозостойких полимеров действуют обратные принципы. При этом, подбирая те или иные мономеры для синтеза полимера, удобно пользоваться отношением  $K_i / m_i$ , где  $m_i$  — молекулярный вес атома или группы атомов, мольный объем которых равен  $K_i$ . В случае синтеза теплостойких полимеров это отношение должно быть как можно больше, а в случае морозостойких — как можно меньше. Величины  $K_i' / m_i$  (замена в данном случае  $K_i$  на  $K_i'$  не имеет никакого значения) приведены в табл. 2 для ряда ароматических полиэфиров и полиамидов, из которой видно, что наибольший вклад в теплостойкость полимера вносят ароматические циклы, двойные и водородные связи.

Учитывая все вышеизложенное, нами были синтезированы некоторые ароматические полиамиды,  $T_c$  которых были рассчитаны до синтеза этих полимеров, и удовлетворительно совпали с  $T_c$ , определенными экспериментально после их синтеза. Эти полиамиды являются сейчас наиболее теплостойкими по сравнению со всеми, описанными в литературе, и хорошо перерабатывающимися в монолитные изделия (на рис. 1 это несколько верхних точек на кривой зависимости температуры размягчения  $T_c$  от  $d \Sigma K_i' / M$ ).

Таким образом, мы разобрали основные принципы, которые необходимо учитывать при синтезе полимеров с заранее заданными свойствами. На практике, однако, часто приходится решать обратную задачу, а именно, определять химическую структуру полимера, что часто бывает весьма затруднительно, особенно в отношении различных сополимеров. Объясняется это тем, что различные мономеры, взятые для получения сополимера, имеют разную реакционную способность. В этом случае необходимо определить плотность и  $T_c$  сополимера, после чего нужно найти ее расчетным путем по предполагаемой химической структуре этого сополимера. Если расчетные и экспериментально найденные значения  $T_c$  совпадают, то химическая структура записана правильно; в противном случае нужно подбирать эту структуру таким образом, чтобы добиться совпадения экспериментальных и расчетных значений  $T_c$ .

Как было отмечено выше, вклад, который вносит каждый элемент, входящий в структурную формулу повторяющегося звена, удобно оценивать при помощи отношения его мольного объема к атомному весу  $K_i / m_i$ . Поскольку мольные объемы почти всех элементов можно вычислить (так как в литературе имеются численные значения радиусов их атомов), то отношения  $K_i / m_i$  нами были вычислены почти для всех элементов. Эти величины оказалось удобным представить в форме таблицы Менделеева (табл. 5), где вместо атомных весов каждого элемента приведены отношения мольного объема к атомному весу. Величины табл. 5 периодически

Таблица 5

Значения величин  $K_i/m_i$  (отношение мольного объема к атомному весу) для разных элементов

Периоды	Ряды	Группы элементов										O
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	1	$^1H$ 4,005										$^2He$
II	2	$^3Li$ 4,211	$^4Be$ 1,957	$^5B$ 1,095	$^6C$ 1,068	$^7N$ 0,701	$^8O$ 0,418	$^9F$ 0,328				$^{10}Ne$ 1,230
III	3	$^{11}Na$ 2,063	$^{12}Mg$ 1,411	$^{13}Al$ 1,223	$^{14}Si$ 0,664	$^{15}P$ 0,530	$^{16}S$ 0,507	$^{17}Cl$ 0,420				$^{18}Ar$ 1,256
IV	4	$^{19}K$ 1,914	$^{20}Ca$ 1,335	$^{21}Se$ 0,614	$^{22}Ti$ 0,460	$^{23}V$ 0,390	$^{24}Cr$ 0,389	$^{25}Mn$ 0,380	$^{26}Fe$ 0,367	$^{27}Co$ 0,366	$^{28}Ni$ 0,366	
	5	$^{29}Cu$ 0,354	$^{30}Zn$ 0,372	$^{31}Ga$ 0,297	$^{32}Ge$ 0,286	$^{33}As$ 0,261	$^{34}Se$ 0,255	$^{35}Br$ 0,245				$^{36}Kr$ 0,359
V	6	$^{37}Rb$ 0,988	$^{38}Sr$ 0,730	$^{39}Y$ 0,499	$^{40}Zr$ 0,381	$^{41}Nb$ 0,301	$^{42}Mo$ 0,265	$^{43}Tc$ 0,237	$^{44}Ru$ 0,237	$^{45}Rh$ 0,241	$^{46}Pd$ 0,240	
	7	$^{47}Ag$ 0,263	$^{48}Cd$ 0,268	$^{49}In$ 0,311	$^{50}Sn$ 0,225	$^{51}Sb$ 0,220	$^{52}Te$ 0,210	$^{53}I$ 0,183				$^{54}Xe$ 0,519
VI	8	$^{55}Cs$ 0,751	$^{56}Ba$ 0,481	$^{57}La$ 0,341	$^{72}Hf$ 0,183	$^{73}Ta$ 0,146	$^{74}W$ 0,119	$^{75}Re$ 0,138	$^{76}Os$ 0,129	$^{77}Ir$ 0,130	$^{78}Pt$ 0,134	
	9	$^{79}Au$ 0,144	$^{80}Hg$ 0,153	$^{81}Tl$ 0,192	$^{82}Pb$ 0,201	$^{83}Bi$ 0,128	$^{84}Po$ 0,128	$^{85}At$ 0,116				$^{86}Rn$
VII	10	$^{87}Fr$	$^{88}Ra$	$^{89}Ac$	$^{90}Th$ 0,191	$^{91}Pa$	$^{92}U$ 0,116					

изменяются, убывая в рядах слева направо, и в группах элементов — сверху вниз. Это значит, что для синтеза теплостойких полимеров нужно стремиться выбирать химическое строение мономеров таким образом, чтобы в них входили элементы, находящиеся в левом верхнем углу таблицы Менделеева, а для синтеза морозостойких полимеров — в правом нижнем углу таблицы. Таким образом, имея численные значения величин, приведенных в табл. 5, можно рассчитывать  $T_c$  аморфных полимеров, составленных из любого сочетания элементов, входящих в эту таблицу \*.

В заключение автор выражает глубокую благодарность проф. Г. Л. Слонимскому за помощь в работе и ценные советы.

### Выводы

1. Показана возможность приближенной оценки температуры размягчения полимера до его синтеза, исходя из химического строения и надмолекулярной структуры этого полимера. Выведенное с этой целью соотно-

\* Мы здесь не рассматриваем вопросы, связанные с межмолекулярным взаимодействием за счет полярных групп, водородных связей (см. выше) и т. д., которые существенно влияют на плотность полимера, а следовательно, и  $T_c$ . Поэтому, необходимо также научиться рассчитывать плотность полимера, принимая во внимание наличие тех или иных групп, входящих в состав полимера. Если же плотность приблизительно известна, то, как указывалось выше, можно с достаточной точностью определить  $T_c$  полимера.

