

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 8

УДК 678.01:53

ОБ ОДНОМ ИЗ ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ОЦЕНКИ ЭНЕРГИИ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРАХ

*Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак,
С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин*

Межмолекулярное взаимодействие в полимерах, как известно, может быть обусловлено различными типами сил взаимодействия и связей между макромолекулами. Это могут быть ван-дер-ваальсовы силы, когда взаимодействие сравнительно невелико, а также более сильные связи, обусловленные наличием полярных групп.

Особое место в изучении свойств полимеров (температура размягчения и плавления, эластичность, прочностные свойства и т. д.) занимают водородные связи. При этом именно наличием межмолекулярного взаимодействия (особенно водородных связей) в полимерах многие авторы объясняют те или иные особенности в их свойствах. Можно, однако, решать и обратную задачу, а именно на основании известных свойств полимеров определять энергию межмолекулярного взаимодействия. Примером такого подхода является исследование резольных смол [1, 2]. Однако существующие сейчас способы определения энергии межмолекулярного взаимодействия, в частности водородных связей, в большинстве случаев основаны на измерениях каких-либо отдельных свойств в условиях, весьма отдаленных от тех, в которых полимер реально используется. Например, одним из наиболее распространенных способов идентификации водородных связей и определения их энергии является метод ИК-спектроскопии*. По этому методу о наличии водородных связей и величине их энергии в основном судят по уменьшению частоты и интенсивности поглощения в широком интервале температур и концентраций полимера. Однако эти измерения проводятся в таких условиях, в которых свойства полимеров, зависящие от водородных связей, не реализуются**. Кроме того, указанные изменения частоты и интенсивности поглощения часто бывают настолько малы, что могут быть просто не замечены или неправильно интерпретированы, что уже приводило некоторых авторов к ошибкам.

В связи с этим, нами была сделана попытка оценки энергии водородных связей по данным измерения термомеханических и релаксационных свойств ряда ароматических полиэфиров и полиамидов в широком интервале температур и напряжений.

В качестве объектов исследования были выбраны ароматические полиэфиры и полиамиды, которые являются аналогами по химическому строению остатков дикарбоновых кислот, диаминов и бисфенолов:

* В последнее время получают распространение такие методы, как ЯМР, нейтронография и некоторые другие.

** В самом деле, образцы, исследуемые методами ИК-спектроскопии и др., не подвергаются никакому механическому воздействию, которое почти всегда имеет место в реальных условиях при техническом применении этих полимеров, и безусловно отражается на характере разрушения водородных связей.

$-\text{OC}-\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'-\text{NH}-$; $-\text{OC}-\text{R}-\text{COO}-\text{R}'-\text{O}-$, где R и R' — приведены в таблице.

Такой выбор объектов исследования обусловлен, во-первых, наличием ряда пар ароматических полиэфиров (полиарилатов) и полиамидов с одинаковой структурой повторяющегося звена, причем если в первых водородные связи очевидно отсутствуют, то в последних они имеются, что очень важно для дальнейших расчетов; во-вторых, эти полимеры исключительно интересны по своим физическим свойствам; ранее они нами подробно изучены и сопоставлены [3].

Эксперименты по изучению термомеханических свойств выбранных нами полимеров были проведены на приборе, описанном в работе [4], при напряжении сжатия $0,8 \text{ кг}/\text{см}^2$ и скорости нагревания $\sim 80 \text{ град}/\text{час}$.

Релаксация напряжения была исследована на релаксометре системы Регеля [5] при переменной температуре, которая линейно возрастала на протяжении опыта. Эти эксперименты были проведены по методике, описанной нами ранее [6]. В результате таких экспериментов определяется область работоспособности полимерного материала в координатах напряжение — температура, в которой полимер сохраняет достаточную твердость, необходимую для работоспособности изготовленных из него изделий. Кривая рис. 1, ограничивающая область работоспособности полимерного материала (сплошная линия), близка к кривой зависимости температуры размягчения от напряжения. Истинную температуру размягчения определяли как температуру, при которой напряжение в твердом монолитном образце релаксирует до нуля при любых первоначально заданных деформациях. Эта температура соответствует точке пересечения вспомогательных кривых (пунктирные линии) с осью абсцисс при определении области работоспособности полимера.

Энергия разрыва водородных связей была рассчитана, исходя из следующих соображений. Как известно, водородные связи не являются статичными, а непрерывно возникают и распадаются под действием тепловых флуктуаций. Из этого следует, что поскольку образование водородной связи представляет обратимый процесс, к нему приложимы уравнения термодинамики. Помимо того, блок полиамида, макромолекулы которого связаны и не связаны водородными связями (которые распадаются в большей степени при высоких температурах), можно рассматривать как смесь поворотных изомеров, различающихся лишь энергией связи в узле. Таким образом, имеется равновесие между количеством звеньев (или макромолекул в целом), связанных водородными связями и ими не зафиксированных, причем это равновесие сдвигается вправо при повышении температуры.

В связи с изложенным, константа равновесия такой бимолекулярной реакции определяется из известного термодинамического соотношения:

$$RT \ln K_p = -F = -\Delta H + T\Delta S, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; K_p — константа равновесия; ΔF — изменение свободной энергии системы; ΔH — разность энталпии поворотных изомеров; ΔS — разность энтропии поворотных изомеров.

Величина ΔH совпадает с разностью энергий этих изомеров (ΔE), представляющей в нашем случае энергию водородных связей, с точностью до $p\Delta V$, где P — давление, ΔV — изменение объема. Поскольку в нашем слу-

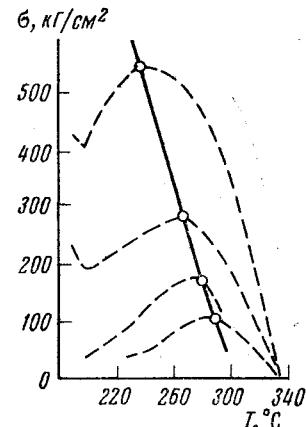


Рис. 1. Область работоспособности полиамида терефталевой кислоты и анилинфталеина

чае $\Delta V \rightarrow 0$, можно записать

$$-\Delta H = \Delta E. \quad (2)$$

Учитывая соотношения (1) и (2), можно записать

$$K_p = N_2/N_1 = e^{\Delta S/R} e^{\Delta E/RT}, \quad (3)$$

где N_1 — число звеньев (или молекул), не связанных водородными связями; N_2 — число звеньев, связанных водородными связями.

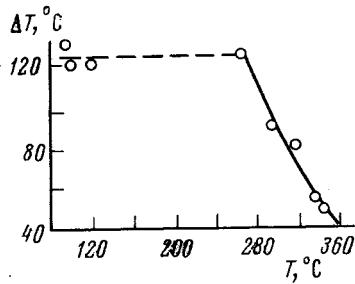


Рис. 2. Зависимость разности температур размягчения ароматических полиамидов и полизифиров (ΔT) аналогичного строения от температуры размягчения соответствующего полизифира (T). Определено из термомеханических данных (см. таблицу)

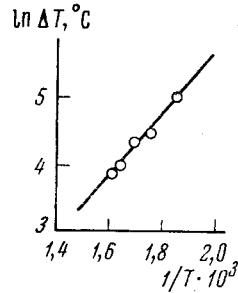


Рис. 3. Зависимость $\ln \Delta T$ от $1/T$ для ряда ароматических полиамидов и полизифиров аналогичного строения (из термомеханических данных)

Согласно представлениям Журкова [7] о молекулярном механизме отвердевания полимеров, разрушение водородных или других межмолекулярных связей вызывает уменьшение температуры стеклования полимеров. При этом, эта депрессия, согласно [7], пропорциональна числу разорванных связей *. Учитывая это обстоятельство, можно записать:

$$\Delta T' = \Delta T_0 \frac{N_2}{N_1} = \Delta T_0 e^{\Delta S/R} e^{\Delta E/RT} = A e^{\Delta E/RT}, \quad (4)$$

где $\Delta T'$ — приращение температуры размягчения полиамида, имеющего водородные связи, по сравнению с температурой размягчения T полиамида, не имеющего этих связей; ΔT_0 — константа; $A = \Delta T_0 e^{\Delta S/R}$.

Таким образом, для определения величин ΔT при разных температурах, а следовательно, и энергии водородных связей ΔE , необходимо знать температуры размягчения полиамидов, имеющих и не содержащих водородные связи, что невозможно, так как такие полиамиды всегда будут несколько различаться по химическому строению. Поэтому лучше для этой цели воспользоваться парой ароматических полизифиров (полиарилатов) и полиамидов, имеющих одинаковую химическую структуру повторяющегося звена [3].

В этом случае

$$\Delta T = A e^{\Delta E/RT}, \quad (5)$$

где ΔT — разность температур размягчения пары полиамид — полизифир; T — температура размягчения полизифира. Из этого уравнения энергия водородных связей ΔE легко определяется по наклону линейного графика зависимости $\ln \Delta T$ от $1/T$.

* Это было показано путем введения молекул растворителя в полимер, когда каждая введенная молекула блокирует одну связь, в связи с чем понижение температуры размягчения было прямо пропорционально числу введенных молекул растворителя.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В результате термомеханических испытаний по методике, описанной выше, были определены температуры размягчения всех исследованных нами пар полиарилатов и полиамидов, представленные в таблице. Там же приведены структурные формулы остатков диаминов, бисфенолов и дикарбоновых кислот. Из данных, приведенных в таблице, видно, что температуры размягчения полиамидов всегда превосходят температуры размягчения аналогичных полиэфиров (полиарилатов). Из рис. 2 видно, что имеются две группы полимеров, для которых эта зависимость резко различна. Первая группа полимеров имеет сравнительно невысокие температуры размягчения, и в этом случае ΔT является практически постоянной величиной. Вторая группа полимеров имеет сравнительно высокие температуры размягчения, причем для них величина ΔT экспоненциально уменьшается с увеличением температуры размягчения полиэфира. Это значит, что при низких температурах равновесие практически целиком сдвинуто в сторону образования водородных связей, а поэтому величина ΔT остается постоянной во всем интервале температуры до 260°, а при более высоких температурах (выше 260°) равновесие все больше сдвигается в сторону распада водородных связей, что приводит к уменьшению ΔT с температурой.

Для того чтобы найти численное значение энергии водородной связи ΔE^* , был построен график зависимости $\ln \Delta T$ от $1/T$, выражаемый прямой линией, что подтверждает правильность уравнения (5) (рис. 3). Энергия водородной связи, вычисленная по наклону этой прямой, оказалась равной ~ 9 ккал/моль, что хорошо согласуется с величинами энергий водородной связи в полиамидах, определенных другими методами [8–10].

Однако в нашем случае термомеханические испытания были проведены при чрезвычайно малой нагрузке на образцы. Это не дает возможности судить о влиянии механического воздействия на процесс распада и образования водородных связей. В связи с этим для всех исследованных нами ароматических полиэфиров и полиамидов были определены области работоспособности.

На рис. 4, а, б представлены кривые, ограничивающие области работоспособности нескольких пар полиэфиров и полиамидов, имеющих аналогичную структуру повторяющегося звена. Из этих графиков видно, что эти кривые для полиамидов всегда сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с полиэфирами при одинаковых напряжениях. На рис. 5 представлены зависимости ΔT от T , определенные при помощи областей работоспособности при трех напряжениях, равных соответственно 0, 100 и 200 кГ/см². Как видно из рис. 5, и в этом случае величина ΔT экспоненциально уменьшается с увеличением температуры. Эти же зависимости в координатах ($\ln \Delta T$, $1/T$) дают прямые линии, пересе-

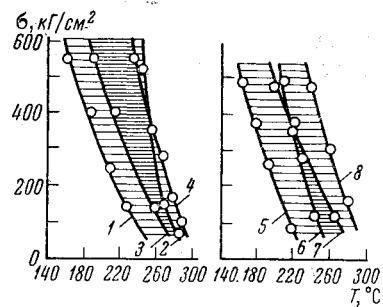


Рис. 4. Кривые, ограничивающие области работоспособности ряда ароматических полиамидов и полиэфиров (полиарилатов):

1 — полиарилат изофтальевой кислоты и фенолфталеина; 2 — полiamид изофтальевой кислоты и анилинфталеина; 3 — полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина; 4 — полiamид терефталевой кислоты и анилинфталеина; 5 — полиарилат изофтальевой кислоты и имида фенолфталеина; 6 — полiamид изофтальевой кислоты и имида анилинфталеина; 7 — полиарилат 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и фенолфталеина; 8 — полiamид 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и анилинфталеина

* Здесь речь идет, безусловно, об эффективной энергии водородной связи, т. е. величине, характеризующей не данный полимер с точки зрения химической структуры, а данный образец полимера в конкретных условиях испытаний (играет роль форма образца, применяемая аппаратура, режим испытания и т. д.).

кающиеся в полюсе (рис. 6). По наклону этих прямых были вычислены энергии водородных связей при трех различных напряжениях, причем оказалось, что эта энергия практически линейно уменьшается с увеличением напряжения в образце (рис. 7), т. е. зависимость эффективной энергии водородных связей от напряжения выражается следующей зависимостью:

$$\Delta E = \Delta E_0 - \kappa\sigma, \quad (6)$$

где ΔE — общая эффективная энергия водородных связей; ΔE_0 — началь-

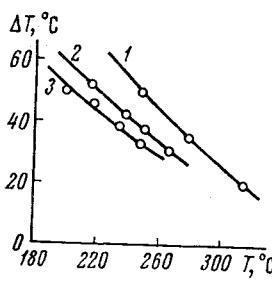


Рис. 5. Зависимость ΔT от T для ряда полиамидов и полиэфиров (по областям работоспособности) при разных напряжениях σ , кГ/мм²:

1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 2,0

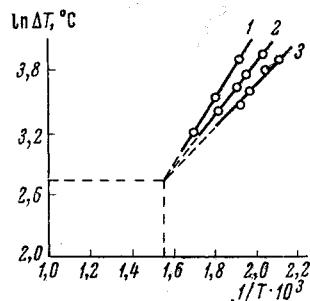


Рис. 6. Зависимость $\ln \Delta T$ от $1/T$ для ряда полиамидов и полиэфиров (по областям работоспособности) при разных напряжениях σ , кГ/мм²:

1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 2,0

ная эффективная энергия водородной связи при напряжении $\sigma = 0$; κ — коэффициент пропорциональности, характеризующий уменьшение энергии водородных связей от напряжения, равный в нашем случае $1,3 \text{ мм}^2 \cdot \text{ккал}/\text{кГ} \cdot \text{моль}$.

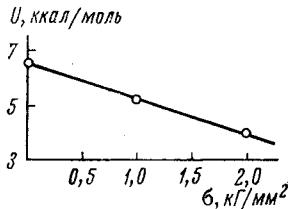


Рис. 7. Зависимость эффективной энергии водородной связи от напряжения

Численное значение начальной энергии водородных связей ΔE оказалось равным $6,6 \text{ ккал/моль}$, что несколько ниже величины ΔE , полученной нами из термомеханических испытаний, что объясняется особенностями проведения экспериментов и различной формой испытуемых образцов. Однако эта величина, как и следовало ожидать, лежит в пределах числовых значений энергий водородных связей, указанных в литературе (от 4 до 9 ккал/моль) [11].

Учитывая то обстоятельство, что зависимость $\ln \Delta T$ от $1/T$ сходится в одной точке — полюсе (рис. 6), сдвигнув ее вправо от оси ординат, а также принимая во внимание соотношение (6), можно записать общее выражение для сдвига температур размягчения полиамидов относительно полиэфиров аналогичного строения в зависимости от температуры размягчения последних и напряжения:

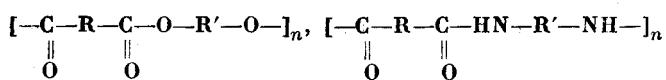
$$\Delta T = A e^{(\Delta E_0 - \kappa\sigma)/R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\pi}} \right), \quad (7)$$

где T_{π} — температура полюса, $A = \Delta T_{\pi}$.

Соотношение (7) показывает, что напряжение не только способствует уменьшению полной энергии водородных связей ($\Delta E - \kappa\sigma$), но еще больше сдвигает равновесие в сторону распада водородных связей.

Полученные нами результаты (уравнение (7)) в сравнении с данными [12, 13] показывают, что процессы разрыва как чисто химических, так и водородных связей, проходят по аналогичному механизму, который, несомненно, является флюктуационным.

Температуры размягчения, определенные термомеханическим методом, для ряда ароматических полиэфиров и полиамидов следующего строения:



R	R'	Temperatura размягчения, °C	
		поли-эфир	поли-амид
$-(\text{CH}_2)_8-$		100*	220
$-(\text{CH}_2)_8-$		95**	225
$-(\text{CH}_2)_4-$		120**	240
$-\text{C}_6\text{H}_5-$		295	385
$-\text{C}_6\text{H}_5-$		265***	390
$-\text{C}_6\text{H}_5-$		335	390
$-\text{C}_6\text{H}_5-$		315***	395

Продолжение таблицы

R	R'	Температура размягчения, °C	
		поли-эфир	поли-амид
		340	395

* Все полиамиды синтезированы методом низкотемпературной поликонденсации.
** Полиэфиры, полученные высокотемпературной поликонденсацией в расплаве.
*** Полиэфир, полученный методом межфазной поликонденсации. Все остальные полиэфиры получены высокотемпературной поликонденсацией в растворе.

Таким образом, проведенные эксперименты и расчеты ясно показали на новых объектах возможность определения численного значения энергии межмолекулярного взаимодействия по данным испытаний образцов полимера на термомеханические и релаксационные свойства. В случае исследованных нами ароматических полиэфиров и полиамидов это оказалось возможным, причем полученные численные значения энергии водородных связей отвечают значениям, указанным в литературе и полученным другими методами. В связи с этим представляет интерес провести подобные исследования и расчеты для других типов полимеров.

Выходы

1. Разработана методика определения энергии межмолекулярного взаимодействия полимеров, основанная на измерении термомеханических и других релаксационных свойств этих полимеров.
2. На примере ряда ароматических полиэфиров и полиамидов рассчитана энергия водородных связей, численное значение которой находится в пределах, указанных в литературе.
3. Показано, что механически напряженный образец обладает уменьшенной эффективной энергией водородной связи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Л. И. Голубенкова, Докл. АН СССР, 93, 311, 1953.
2. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Л. И. Голубенкова. Ж. физ. химии, 31, 27, 1957.
3. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, В. И. Зайцев, Высокомолек. соед., 8, 2131, 1966.
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, И. А. Веселовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
5. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физики, 25, 2542, 1955.
6. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
7. С. Н. Журков, Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
8. D. S. Trifan, J. F. Tegenz, J. Polymer Sci., 28, 443, 1958.
9. L. Pauling, R. B. Cory, H. R. Branson, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., 37, 205, 1951.
10. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепочные полиамиды, изд-во «Наука», 1964.

11. Дж. Пиментел, О. Мак Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
12. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
13. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
-

ABOUT THE ESTIMATION
OF INTERMOLECULAR INTERACTION ENERGY IN POLYMERS

*G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova,
Ya. S. Vygodskii, S. N. Salazkin*

S u m m a r y

On the example of some aromatic polyesters and polyamides the method of determination of intermolecular interaction energy in polymers based on their thermomechanical and relaxation behaviour has been developed. The energy of hydrogen bonds equal to 6—9 kcal/mol has been calculated.