Том (А) XI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1969 № 10

УДК 678.01:53-13

О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ АМОРФНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе

Сополимеризация или совместная поликонденсация — один из эффективных путей модификации полимеров, и поэтому весьма важно уметь хотя бы приближенно оценивать свойства сополимеров, если свойства гомополимеров известны. Однако этот вопрос достаточно сложен даже в случае аморфных сополимеров. При сополимеризации изменяется характер внутри- и межмолекулярного взаимодействия, что отражается на структуре получаемого полимерного тела, а следовательно, и на его свойствах. Это проявляется, прежде всего, в изменении плотности полимерного тела и приводит к заметным отклонениям температуры стеклования сополимера от предполагаемой линейной зависимости. Физически такое явление легко понять, если учесть, что увеличение плотности упаковки макромолекул в надмолекулярные образования включает во взаимодействие большее количество межмолекулярных связей, пропорционально которому растет температура стеклования [1—3]. Если это явление не принимать во внимание, то рассмотрение аморфного полимерного тела как абсолютно неупорядоченного образования приводит разных авторов к следующим зависимостям температуры стеклования от состава сополимера [4—8]:

$$A_1\omega_1(T_c - T_{c1}) + A_2\omega_2(T_c - C_{c2}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_c} = \left[\frac{1}{\omega_1 + R\omega_2}\right]\left(\frac{\omega_1}{T_{c1}} + \frac{R\omega_2}{T_{c2}}\right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_c} = \frac{\omega_1}{T_{c1}} + \frac{\omega_2}{T_{c2}}, \quad (3)$$

где T_c — температура стеклования сополимера, T_{c1} и T_{c2} — температуры стеклования гомополимеров, ω_1 и ω_2 — весовые доли компонентов, A_1, A_2 и R — параметры.

Легко заметить, что эти соотношения дают зависимости T_c от состава сополимера, не имеющие перегибов, экстремумов или особых точек, на которые не всегда укладываются экспериментальные точки [9]. По-видимому, причина упомянутых отклонений заключается, как уже было сказано, в упрощении представлений о строении полимерного тела. Поэтому в данной работе делается попытка учета физического структурообразования в аморфном полимере, выражающегося в изменении его плотности, от которой зависит температура стеклования. Учет такого влияния можно произвести с помощью уравнения [10], связывающего температуру стеклования аморфного полимера с его химическим строением и плотностью:

$$\lg T_c = \frac{d}{M}\sum_{1}^{i} K'_i - A, \quad (4)$$

где d — плотность полимера, M — молекулярный вес повторяющегося звена; $\sum_1^i K_i'$ — «приведенный» мольный объем этого звена при температуре стеклования, A — параметр для данного ряда полимеров.

При этом плотность ряда полимеров должна быть измерена при какой-либо одной выбранной температуре.

Величина $\sum_1^i K_i'$ представляет собой сумму объемов атомов и групп атомов, входящих в элементарное звено полимера и легко может быть рассчитана, если химическое строение звена известно.

Уравнение (4) можно непосредственно использовать для расчета не только температуры стеклования гомополимера, но и сополимера, однако это возможно лишь в тех случаях, когда в их состав входят атомы и группы атомов, для которых величины K_i' известны. В других случаях *, когда величина $\sum_1^i K_i'$ не может быть заранее рассчитана, температуру стеклования сополимера непосредственно по уравнению (4) вычислить нельзя. Однако, зная экспериментально определенные температуры стеклования гомополимеров, можно на основе уравнения (4) вычислить соответствующие им величины $\left(\sum_1^i K_i'\right)_1$ и $\left(\sum_1^i K_i'\right)_2$. Поскольку величины $\sum_1^i K_i'$ представляют собой приведенные мольные объемы элементарного звена, то эти величины в случае сополимера аддитивно складываются из объемов соответствующих элементарных звеньев компонентов:

$$\sum_1^i K_i' = x_1\left(\sum_1^i K_i'\right)_1 + x_2\left(\sum_1^i K_i'\right)_2 \tag{5}$$

Аналогично этому

$$M = x_1M_1 + x_2M_2, \tag{6}$$

где x_1 и x_2 — мольные доли компонентов, M_1 и M_2 — молекулярные веса повторяющегося звена гомополимеров.

Тогда с учетом уравнений (4) — (6) можно записать общее соотношение для расчета температуры стеклования сополимера:

$$\lg T_c = \frac{d}{x_1M_1 + x_2M_2}\left[x_1\left(\sum_1^i K_i'\right)_1 + x_2\left(\sum_1^i K_i'\right)_2\right] - A \tag{7}$$

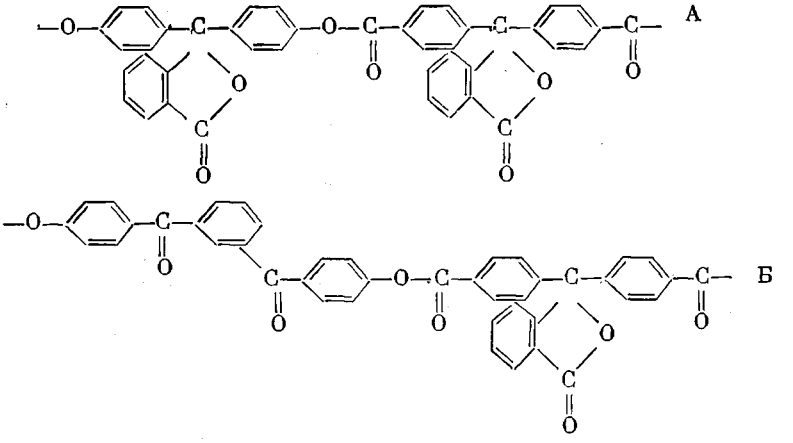
Если мы хотим выразить температуру стеклования сополимера через температуры стеклования гомополимеров, то, учитывая уравнения (4) и (5), получаем:

$$\lg T_c = \frac{d}{x_1M_1 + x_2M_2}\left[x_1\frac{M_1}{d_1}(\lg T_{c1} + A) + x_2\frac{M_2}{d_2}(\lg T_{c2} + A)\right] - A \tag{8}$$

Для проверки выполнимости уравнения (8) нами были специально синтезированы гомополимеры и сополимеры на основе фенолфталеина, 4,4′-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензола (сополимер АБ). Химическое строение повторяющегося звена двух гомополи-

* Это происходит при синтезе полимеров, в состав которых включаются новые элементы и их сочетания (циклы, группировки и т. д.).

меров имеет следующий вид:



Эти полиарилаты, имея в своем составе совершенно одинаковое количество атомов и остатков бензольных ядер, различаются лишь количеством

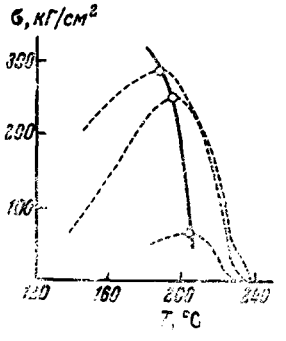


Рис. 1

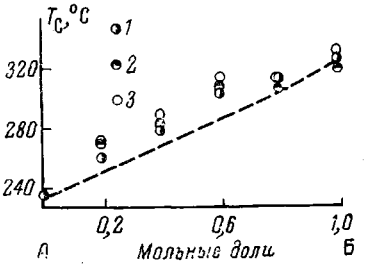


Рис. 2

Рис. 1. Область работоспособности полиарилата 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензола и 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты

Рис. 2. Зависимость температур стеклования сополимеров АБ от состава: *1* — экспериментальные точки; *2* — расчет по уравнению (4); *3* — расчет по уравнению (9). Пунктирная линия — вычисленные значения T_c по уравнению (4) при линейной зависимости плотности от состава

боковых фталидных циклов. Элементарное звено полиарилата А содержит два таких цикла, а полиарилата Б — один цикл *. Определение температуры стеклования проводили по области работоспособности [11, 12] при напряжении $\sigma = 0$. В качестве примера на рис. 1 приведена область работоспособности гомополимера Б. Для этого были получены монолитные образцы всех гомо- и сополимеров. Плотность этих образцов определяли методом градиентных труб по усовершенствованному способу (рабочими жидкостями служили смеси четыреххлористого углерода с толуолом).

Прежде чем рассчитать температуры стеклования по уравнению (8), представляло интерес определить эти температуры с помощью более общего уравнения (4). При этом производили учет собственного вклада боковых фталидных циклов в теплостойкость в соответствии с работой [13]. Проведенные эксперименты и расчеты показали (рис. 2), что температура стеклования сополимеров возрастает с 235° для полимера Б до 325° для полимера А. Расчетные точки, полученные с помощью уравнения (4) с обычной для таких расчетов точностью [10, 13], укладываются на одну и

* Такой выбор объектов исследования не случаен, как будет показано ниже.

ту же зависимость T_c от состава. Однако поскольку расчетные величины T_c для гомополимеров все же несколько отличаются от экспериментально определенных, то естественно, что расчет значений T_c по уравнению (8) приведет к несколько иным величинам температур стеклования. Предварительно заметим, что уравнение (8) в данном случае можно упростить, так как молекулярные веса повторяющегося звена гомополимеров и всех сополимеров одинаковы. Тогда

$$\lg T_c = d\left[\frac{x_1}{d_1}(\lg T_{c1} + A) + \frac{x_2}{d_2}(\lg T_{c2} + A)\right] - A \qquad (9)$$

Расчет температур стеклования по уравнению (9) также привел к удовлетворительному совпадению вычисленных значений T_c с экспериментальными величинами (рис. 2). Таким образом, уравнение (8) и более частное уравнение (9) хорошо описывают зависимость температуры стеклования от состава сополимера.

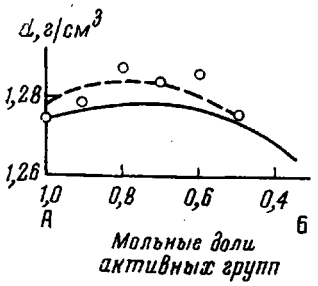


Рис. 3. Зависимость плотности сополимера АБ от мольного содержания активных фталидных группировок. Точки — экспериментальные значения; пунктирная линия — вычисленные значения

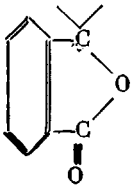
Следует обратить внимание на тот экспериментальный факт, что зависимость плотности от состава сополимера не является линейной, но обнаруживает отчетливо выраженную кривизну (рис. 3). Это является косвенным доказательством физического структурирования в аморфных твердых системах, так как если бы полимерные цепи были беспорядочно перепутаны между собой, плотность такой системы изменялась бы линейно. Уравнение (8) учитывает изменение плотности, а следовательно, влияние надмолекулярных структур на температуру стеклования. Если бы плотность менялась линейно с составом сополимера, расчетные температуры стеклования согласно уравнению (8) укладывались бы на пунктирную кривую (рис. 2), заметно отличающуюся от экспериментальной зависимости.

Как указано выше, увеличение плотности полимерного тела эквивалентно участию во взаимодействии большего количества межмолекулярных связей, что приводит к повышению температуры стеклования полимера. Поэтому представляет интерес оценить энергию этих связей, а затем найти хотя бы качественную зависимость плотности от этой энергии. В первом приближении расчет энергии межмолекулярного взаимодействия (в данном случае за счет фталидной группировки) можно произвести следующим образом. Согласно теории Журкова [1—3] стеклование полимерного вещества при понижении температуры происходит за счет образования физических поперечных связей между соседними цепями макромолекул. Эти связи не являются статическими, а имеют флуктуационный характер. Если каким-либо приемом выключить из взаимодействия некоторое количество групп, способных к образованию межмолекулярных связей, температура стеклования снижается. Этот процесс можно описать следующим уравнением [2]:

$$2\ln\left(1 - \frac{n_i}{N - 2y}\right) = \frac{\Delta E}{R}\frac{T_i - T}{TT_i}, \qquad (10)$$

где N — число активных групп, способных образовывать межмолекулярные связи; n_i — число активных групп, выключенных из взаимодействия; y — число узлов, определяющих температуру стеклования (все обозначения выражены в мольных долях); ΔE — энергия межмолекулярного взаимодействия; R — универсальная газовая постоянная; T — температура стеклования исходного полимера; T_i — температура стеклования этого же полимера с некоторым количеством (n_i) выключенных активных групп.

В нашем случае сополимеры отличаются друг от друга только количеством фталидных групп, обусловливающих межмолекулярное взаимодействие. Перед тем, как непосредственно перейти к расчету энергии межмолекулярного взаимодействия, необходимо остановиться на одном важном для нас обстоятельстве. Известно, что значение температуры стеклования определяется как межмолекулярным, так и внутримолекулярным взаимодействием, причем оба вида взаимодействия могут давать существенный вклад [14]. В нашем случае переход от фенолфталеина к его изомеру — 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензолу может приводить не только к уменьшению межмолекулярного взаимодействия за счет фталидного цикла, но и способствовать понижению температуры стеклования за счет уменьшения внутримолекулярного взаимодействия. Чтобы количественно оценить влияние последнего, можно воспользоваться уравнением (4), рассчитав величину T_c, исходя только из вкладов (величин K_i') отдельных элементов, входящих в повторяющееся звено полимера согласно [10], а также найти величину T_c с учетом собственного вклада фталидного цикла [13].



Проведенные расчеты показывают, что изменение внутримолекулярного взаимодействия (вследствие группирования элементов в цикл) приводит к разности температур стеклования полимеров А и Б, равной лишь примерно половине экспериментальной величины. Поэтому только часть сдвига температур стеклования полимеров А и Б обусловлена межмолекулярным взаимодействием за счет фталидного цикла, а другая часть с ним не связана. Однако влияние внутримолекулярного взаимодействия можно учесть введением соответствующего изменения энергии. Тогда определяемая нами с помощью уравнения (10) энергия ΔE будет являться эффективной величиной, существенно превышающей энергию межмолекулярного взаимодействия за счет одной только полярной фталидной группировки. Получаемая таким путем эффективная энергия взаимодействия просто характеризует сдвиг температур стеклования за счет «разворачивания» фталидного цикла, т. е. при переходе от фенолфталеина к 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензолу.

Переход от гомополимера А к сополимерам различного состава эквивалентен выключению определенного количества этих групп из взаимодействия. Это позволяет нам воспользоваться уравнением (10), которое можно теперь переписать в следующем виде, пренебрегая [2] величинами y по сравнению с N:

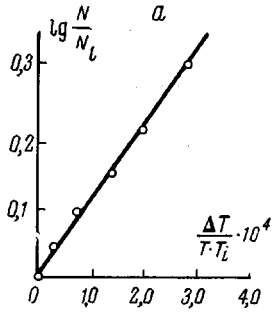
$$2\ln\frac{N_i}{N} = -\frac{\Delta E}{R}\cdot\frac{\Delta T_i}{T_A\cdot T_i}, \qquad (11)$$

где N и $N_i = N - n_i$ — соответственно доли фталидных группировок в гомополимере А и в сополимере, T_A — температура стеклования полимера А, $\Delta T_i = T_A - T_i$. Нужно отметить, что в случае гомополимера Б величина N_i составляет 0,5 (см. структурную формулу этого полимера).

Если все сделанные нами допущения справедливы, то должна выполняться линейная зависимость между $\ln\frac{N_i}{N}$ и $\frac{\Delta T_i}{T_A T_i}$, по наклону которой можно определить энергию межмолекулярных связей. Проведенные расчеты показывают (рис. 4, *а*), что в указанных координатах экспериментальные данные укладываются на прямую линию. Эффективная энергия межмолекулярного взаимодействия за счет фталидной группировки оказалась равной 9,4 *ккал/моль*. Величина того же порядка получается на плен-

ках (8,2 *ккал/моль*), для которых температура стеклования была определена термомеханическим методом при одноосном растяжении.

Вернемся теперь к зависимости плотности от состава сополимера (рис. 3), на которой помимо экспериментальных точек приведена расчетная кривая, полученная по уравнению (8). При этом, температуры стеклования сополимеров были взяты с прямой на рис. 4, *а*, чтобы получить плавную теоретическую зависимость плотности от состава. Рис. 3 показывает, что если справедливы исходные уравнения (4) и (11), зависимость плотности от состава должна быть нелинейной и проходить через максимум. Это



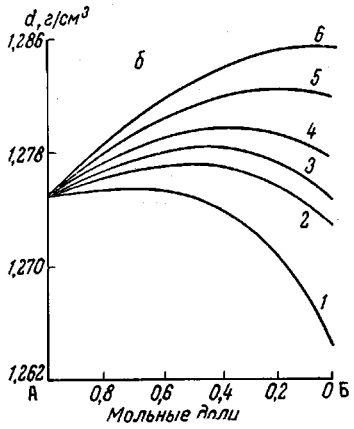


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{N}{N_i}$ от $\frac{\Delta T_i}{T_A T_i}$ (*а*) и плотности сополимеров АБ от соотношения компонентов (*б*) при ΔE: *1* — 8, *2* — 9; *3* — 9,4; *4* — 10; *5* — 11 и *6* — 12 *ккал/моль*

подтверждается экспериментально. Однако указанная зависимость была вычислена нами лишь при одном значении энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE, которая соответствует изменению температур стеклования в нашем конкретном случае. Поэтому интересно рассмотреть гипотетические случаи, соответствующие другим значениям энергии ΔE, т. е. найти теоретические зависимости между энергией межмолекулярного взаимодействия и плотностью аморфного полимерного тела.

Предварительно найдем зависимость $\sum_1^i K_i'$ от состава сополимера. Принимая во внимание, $m_Б = 1 - m_А$ ($m_А$ и $m_Б$ — мольные доли компонентов А и Б), из уравнения (5) имеем

$$\sum_1^i K_i' = a m_А + b, \tag{12}$$

где

$$a = \left(\sum_1^i K_i'\right)_А - \left(\sum_1 K_i'\right)_Б; \quad b = \left(\sum_1 K_i'\right)_Б$$

Объединяя уравнения (4) и (11) с учетом (12), получим

$$d = -\frac{M}{a m_А + b}\left[-A + \lg\left(\frac{1}{T} - \frac{2{,}3R}{\Delta E}\lg m_А\right)\right] \tag{13}$$

Уравнение (13) представляет собой зависимость плотности полимеров от состава. Прежде всего можно обратить внимание на нелинейный характер этой зависимости при любых значениях входящих в уравнение (13)

параметров (M, a, b, ΔE, A, T). Особый интерес представляет зависимость плотности от энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE. Чтобы наглядно отобразить эту зависимость, построим графики в координатах (d, m_A) при разных, произвольно выбранных значениях ΔE (рис. 4, *б*). Оказывается, что при любых выбранных значениях ΔE (в том числе и $\Delta E = 9{,}4$ *ккал/моль*) зависимость плотности от состава криволинейна и проходит через максимум.

Для того, чтобы более наглядно представить зависимость d от ΔE, рассмотрим серию соответствующих кривых для нескольких сополимеров. Из

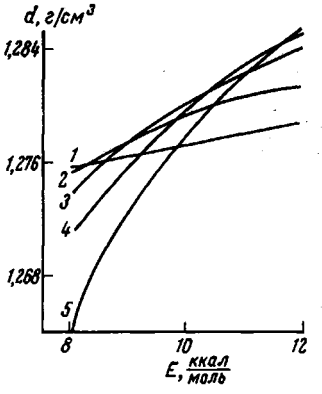


Рис. 5. Зависимость плотности сополимеров АБ от энергии межмолекулярного взаимодействия. Мольная доля компонента А: *1* — 0,2; *2* — 0,4; *3* — 0,6; *4* — 0,8 и *5* — 1,0

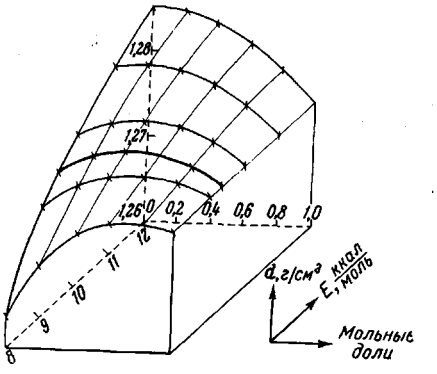


Рис. 6. Обобщенная зависимость между плотностью, составом и энергией межмолекулярного взаимодействия в образцах сополимера АБ

рис. 5 видно, что плотность резко возрастает с повышением энергии межмолекулярного взаимодействия. В пространственных координатах обобщенная зависимость между плотностью, составом и энергией межмолекулярного взаимодействия выглядит как показано на рис. 6.

Таким образом, мы рассмотрели возможность оценки температур стеклования аморфных сополимеров, исходя из свойств гомополимеров. Одним из основных параметров зависимости температуры стеклования от состава является плотность, отражающая процессы упорядочения в аморфном полимерном теле, которые заметно влияют на эту температуру. Одновременно на основе использованных нами предпосылок можно получить аналитическую зависимость между энергией межмолекулярного взаимодействия и плотностью полимера.

Экспериментальная часть

Синтез 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензола и полиарилатов на его основе. 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензол получали по известной методике и дополнительно очищали экстракцией *п*-ксилолом; т. пл. 207—209° [15].

Все однородные и смешанные полиарилаты фенолфталеина и 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензола с 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислотой получали высокотемпературной поликонденсацией при концентрации хлорангидрида 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты 2 *моль/л* в α-хлорнафталине.

В качестве примера ниже приведена методика синтеза одного из смешанных полиарилатов 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензола, фенолфталеина и 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты.

В конденсационную пробирку, снабженную трубками для подачи и отвода аргона, загружали 0,9864 *г* фенолфталеина, 0,6576 *г* 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензола, 2,124 *г* хлорангидрида 4′,4″-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (соотношение в молях 0,6 : 0,4 : 1 соответственно) и 2,5 *мл* α-хлорнафталина. Реакционную смесь нагревали в токе аргона при следующем температурном режиме: 0,5 часа до 160°, 1,5 часа при 160—165°, 1 час до 220°, 11 час. при 220°. После охлаждения к реакционной массе добавляли хлороформ (из расчета получения 5%-ного раствора полимера в хлоро-

форме), и полимер высаживали приливанием полученного раствора в метанол. Выпавший полимер отфильтровывали, промывали ацетоном до отрицательной реакции на хлор и сушили при 100—120°. Приведенные вязкости растворов полученных полимеров в 0,5%-ном растворе в трикрезоле лежали в пределах 0,6—0,9.

Исследование физических свойств. Области работоспособности монолитных образцов определяли по методике, описанной в работе [11]. Испытания проводили на образцах сечением 3 × 3 *мм* и высотой 4,5 *мм*. Задание начальной «мгновенной» деформации проводили со скоростью 3 *мм/мин*, скорость подъема температуры 1,5°/мин.

Выводы

1. Дано уравнение для расчета температур стеклования сополимеров по температурам стеклования гомополимеров. Показано, что одним из основных параметров этого уравнения является плотность, отражающая процессы физического структурирования.

2. Синтезированы и изучены сополимеры на основе 1,3-*бис*-(4′-оксибензоил)бензола и показано, что полученные экспериментальные данные хорошо описываются выведенным уравнением.

3. Полученные соотношения дают также возможность количественной оценки влияния межмолекулярного взаимодействия на плотность полимерного тела.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 20 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Труды Конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
2. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 49, 201, 1945; 47, 493, 1945.
3. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Докл. АН СССР, 73, 967, 1949.
4. L. A. Wood, J. Polymer Sci., 28, 319, 1958.
5. M. Gordon, I. S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 493, 1952.
6. E. A. Dimarzio, I. H. Gibbs, J. Polymer Sci., 40, 121, 1958.
7. L. Mandelkern, G. M. Martin, F. A. Quinn, Jr., J. Res. Nat. Bur. Standards, 58, 137, 1957.
8. T. G. Fox, Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 123, 1956.
9. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
10. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A9, 418, 1967.
11. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, 1965, № 1, 36.
12. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, изд-во «Химия», 1968.
13. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова, Высокомолек. соед., A10, 1065, 1968.
14. D. P. Wyman, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1439, 1967.
15. F. F. Blicke, R. A. Patelski, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2238, 1938.

ABOUT GLASS TEMPERATURE OF AMORPHOUS COPOLYMERS

G. L. Slonimskii, A. A. Askadskii, A. I. Mzhel'skii, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. N. Salazkin, L. A. Beridze

Summary

Equation for calculation of glass temperature of copolymers on glass temperatures of the homopolymers is given. One of the main parameters of the equation is density related to processes of physical structutation. Relation for quantitative estimation of intermolecular interaction of density of solid polymer is derived. The equations have been tested on the spectially synthesized copolymers.