

УДК 541.64:539.2

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПРИ ФИЗИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИМЕРАХ

*А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский,  
А. И. Китайгородский*

Рассчитаны коэффициенты молекулярной упаковки для большого числа кристаллических полимеров, которые, как оказалось, могут принимать самые разнообразные значения в отличие от аморфных систем. Проделано закономерное влияние плотностей упаковки на температуры плавления и стеклования полимеров при действии гидростатического давления.

Ранее [1] нами были определены коэффициенты упаковки  $k$  большого числа аморфных и слабо закристаллизованных полимеров. При этом оказалось, что независимо от химического строения каждый монолитный блочный полимер при  $20^\circ$  имеет приблизительно одинаковую величину  $k$ , среднее значение которой  $k_{cp} \approx 0,681$ . Это означает, что химические превращения в полимерах не могут вызвать существенного изменения плотности упаковки макромолекул.

В данной работе проведен расчет  $k$  кристаллических полимеров для степени кристалличности, равной 100 %. Иными словами, мы воспользовались кристаллографическими значениями плотностей, рассчитанных по данным рентгеноструктурного анализа исходя из объемов элементарной ячейки и массы входящих в нее атомов. Эти данные содержатся в работе [3].

$k$  рассчитывали по формуле

$$k = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M/d}, \quad (1)$$

где  $\sum_i \Delta V_i$  – собственный объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из инкрементов объемов отдельных атомов, входящих в это звено;  $M$  – молекулярный вес повторяющегося звена,  $d$  – плотность полимера,  $N_A$  – число Авогадро.

Величины  $\Delta V_i$  были заимствованы из работы [1]; недостающие значения  $\Delta V_i$  для ряда атомов рассчитывали по методике, изложенной в [1, 4] (табл. 1).

Из табл. 2 видно, что  $k$  кристаллических полимеров, в отличие от аморфных, принимают самые разнообразные значения. Среди всех исследованных нами полимеров наименьшие величины  $k$  характерны для алифатических систем с объемистыми боковыми привесками, например для поли-4-метилпентена-1 и поли-*n*-бутилальдегида. Наибольшие  $k$  характерны для 1,4-транс-β-полиизопрена и полихлорпрена.

В целом кристаллические полимеры имеют широкую кривую распределения по  $k$  (рис. 1); аналогичная кривая для аморфных полимеров рассчитана на основании данных работы [1]. Хорошо видно, что в полном

соответствии с результатами этой работы кривая распределения по величинам  $k$  для аморфных систем весьма узкая.

Проследим, как изменяется  $k$  макромолекул в полимерных кристаллах в зависимости от химического строения полимера. Прежде всего следует обратить внимание на то, что величины  $k$  для полимерных кристаллов лежат в тех же пределах, что и для кристаллов низкомолекулярных органических веществ [4]. Разумеется, это не означает, что макромолекулы в полимерах и малые молекулы в низкомолекулярных веществах

Таблица 1

Инкременты объемов  $\Delta V_i$  некоторых атомов

Атом и его окружение	Инкремент объема $\Delta V_i$ , $\text{\AA}^3$	Атом и его окружение	$\Delta V_i$ , $\text{\AA}^3$
	8,1		6,6
	9,6		14,0
	12,9		

имеют одинаковую плотность упаковки. Следует иметь в виду, что идеальная упаковка малых молекул — это упаковка эллипсоидов, для которых  $k \approx 0,7$ , а идеальная упаковка для макромолекул — это упаковка цилиндров бесконечной длины с эллипсоидальным сечением, для которых  $k \approx 0,91$ . Следовательно, если низкомолекулярные вещества и полимеры имеют одинаковые значения  $k$ , макромолекулы в последних упакованы более рыхло, чем малые молекулы в низкомолекулярных веществах.

Наибольшие  $k$  характерны, как правило, для макромолекул, повторяющиеся звенья которых имеют правильную форму. Такие полимеры, как полиметиленоксид, политетрафторэтилен, ряд сложных полиэфиров и т. д. имеют наибольшие  $k$ . Введение боковых объемистых заместителей разрыхляет упаковку полимерных цепей, которые в кристалле не могут уложиться столь плотно. К таким полимерам относятся поливинилциклогексан, поливинилцикlopентан, поли-4-метилпентен-1 и другие. Рыхлая упаковка характерна также для ряда полиэфиров и полиамидов, коэффи-

Таблица 2

## Коэффициенты упаковки для кристаллических полимеров

Полимер	Тип элементарной ячейки	$d, \text{г}/\text{см}^3$	$N_A \sum V_i, \text{см}^3/\text{моль}$	$M$	$k$
Полиэтилен	Ромбическая	1,0 1,014			0,736 0,746
	Псевдо-моноклинная	0,965	20,6	28	0,710
	Триклинная	1,013			0,745
Полипропилен изотактический синдиотактический	Моноклинная	0,936			0,693
	»	0,910	31,1	42	0,674
Полистирол	Ромбоэдрическая	1,12	66,0	104	0,711
	»	0,95	41,2	56	0,699
Полиизобутилен	Ромбическая	0,937	41,6	56	0,696
1,2-Полибутиадиен синдиотактический изотактический	Ромбическая	0,963	38,8	54	0,692
	Ромбоэдрическая	0,960			0,690
1,4-Транс-полибутиадиен	Псевдогексагональная	1,02	38,8	54	0,733
1,4-Цис-полибутиадиен	Моноклинная	1,01	38,8	54	0,726
1,4-Цис-полиизопрен	Моноклинная	1,00	49,3	68	0,725
1,4-Транс-β-полиизопрен	Ромбическая	1,11	49,3	68	0,805
1,4-Транс-пентадиен	Псевдогексагональная	0,98	49,3	68	0,710
Поли-3-метилбутиен-1	Моноклинная	0,93	51,5	70	0,684
Поли-4-метилцентен-1	Тетрагональная	0,813	61,8	84	0,598
Поливинилцикlopентан	Триклинная	0,986	64,9	96	0,666
Поливинилциклогексан	Тетрагональная	0,95			0,649
Поли- <i>o</i> -метилстирол	Триклинная	0,982		110	0,671
	Тетрагональная	1,071	76,1	118	0,691
Поли- <i>m</i> -метилстирол	»	1,010			0,651
	»	1,124	93,6	154	0,683
Поли- <i>a</i> -винилнафталин	Ромбическая	1,44			0,680
	»	1,522	29,5	62,5	0,718
Поливинилхлорид	Моноклинная	1,455			0,687
	»	1,949	38,5	97	0,773
Поливинилиденхлорид	Псевдогексагональная	1,959	33,1	100	0,777
Политетрафторэтилен	Гексагональная	2,40			0,794
Полихлортрифторметилен	Гексагональная	2,36	33,1	100	0,781
	»	2,10	39,6	116,5	0,714
Поливиниловый спирт	Моноклинная	1,35	25,1	44	0,770
Полиметилметакрилат изотактический	Псевдоромбическая	1,23	58,5	100	0,719
Поливинилфторид	Гексагональная	1,44	23,7	46	0,742
Полиакрилонитрил	Ромбическая	1,11	32,6	53	0,677
Полихлоропрен	»	1,657	47,7	88,5	0,893
Поли- <i>o</i> -фтостирол	Ромбоэдрическая	1,526	63,2	122	0,790
Поли-(N,N-ди-N-бутилакриламид)	Гексагональная	1,06	121,7	183	0,705
Полиэтилентерефталат	Триклинная	1,455	102,4	192	0,776
Полигексаметилентерефталат	»	1,131	143,6	249	0,652
Полидекаметилентерефталат	»	1,012	184,8	304	0,615
Полизтиленизофталаат	—	1,358	102,4	192	0,724
Политетраметиленизофталаат	—	1,309	123	220	0,732
Полистиленсукиннат	—	1,175	75,2	128	0,690
Полистиленадипинат	—	1,274	95,8	156	0,782
Полистиленсебацинат	Моноклинная	1,187	137	212	0,767
Политриметиленсебацинат	Тетрагональная	1,120			0,724
		1,090	147,3	226	0,710

Таблица 2 (продолжение)

Полимер	Тип элементарной ячейки	$d, \text{г/см}^3$	$N_A \sum_i \Delta V_i, \text{см}^3/\text{моль}$	$M$	$k$	
Найлон-6,6	Триклинная	1,240	139,2	226	0,764	
α-	»	1,248			0,769	
β-	»	1,157	180,4	282	0,740	
Найлон-6,10	»	1,196			0,765	
α-	»					
β-	Псевдогексагональная	1,108	159,8	254	0,693	
Найлон-7,7	Моноклинная	1,23	69,6	113	0,758	
Найлон-6	»	1,21			0,745	
Найлон-7	Триклинная	1,211	79,9	127	0,762	
Найлон-8	Гексагональная	1,038	90,2	141	0,664	
Найлон-10	»	1,019	110,8	169	0,668	
Найлон-11	Триклинная	1,192	121,1	183	0,789	
»		1,228			0,813	
Поливиниловый изобутиловый эфир	Ромбическая	0,940	68,1	100	0,640	
Целлюлоза	I	Моноклинная	1,592	79,5	162	0,781
	II	»	1,625			0,797
Триацетат целлюлозы	Псевдоромбическая	1,30	148,8	288	0,672	
Полиоксиметилен	Гексагональная	1,506	16,1	30	0,808	
Полиэтиленоксид	—	1,205	26,4	44	0,723	
Полипропиленоксид	Ромбическая	1,096			0,659	
	»	1,102	34,9	58	0,663	
	»	1,154			0,694	
Полиацетальдегид	Тетрагональная	1,14	26,6	44	0,689	
Полипропиональдегид	»	1,05	36,9	58	0,668	
Поли- <i>n</i> -бутирадегид	»	1,00	47,2	72	0,655	
Полибисфенол А	Ромбическая	1,30	144,3	254	0,738	
Полигексаметиленсульфон *	Моноклинная	2,77	78,7	148	0,736	
Полигексаметиленпентазиленсульфон	»	2,83	116,1	282	0,583	
Полигексаметилентетраметиленсульфон	»	2,92	136,7	268	0,745	
Полипентаметиленсульфон	»	2,95	68,4	134	0,753	
Полипентаметилентетраметиленсульфон	»	3,06	126,4	254	0,761	

\* В кристаллографических данных [3] для полимеров, содержащих сульфоновую группу, допущена ошибка при расчете плотности, которая завышена в два раза. Это учтено нами при расчете  $k$ .

циент упаковки которых, как и плотность, существенно зависит от числа групп  $\text{CH}_2$  в каждом из компонентов [5, 6]. Изменение количества групп  $\text{CH}_2$  приводит к большей или меньшей возможности образования межмолекулярных связей (водородные связи, диполь-дипольное взаимодействие за счет сложноэфирных групп), что существенно отражается на плотности полимерного тела.

Рассматривая кривую распределения по  $k$  для кристаллических систем (рис. 1), легко заметить, что максимум этой кривой лежит в области  $k \approx 0,71$ . Следовательно,  $k$  большого числа кристаллических полимеров колеблются около этого значения. Особое внимание следует обратить на возможность весьма рыхлой упаковки макромолекул в кристалле. Естественно, что это не может противоречить принципу [4] наибольшей упаковки молекул в кристалле, поскольку необходимость соблюдения симметрии, а также неудобства, возникающие при укладке асимметрично

построенных молекул (в нашем случае повторяющихся звеньев) должны приводить к появлению достаточно больших пустот.

В целом, полученный нами результат свидетельствует о том, что кристаллические полимеры в принципе могут иметь самые различные коэффициенты молекулярной упаковки. При этом, величины  $k$  зависят как от химического строения, так и (в меньшей степени) от типа элементарной ячейки.

**Температура плавления кристаллических полимеров.** Проследим, как влияет изменение плотности упаковки макромолекул при переходе от аморфного к кристаллическому полимеру на его температуру плавления  $T_{\text{пл}}$ . Предварительно заметим, что для многих полимерных систем, по

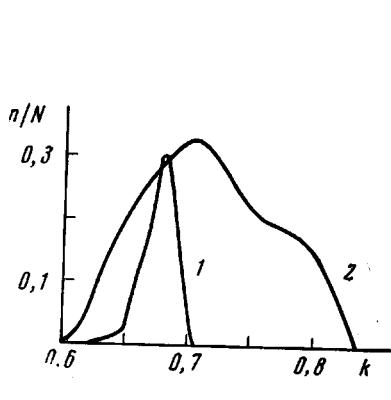


Рис. 1

Рис. 1. Кривые распределения по  $k$  аморфных (1) и кристаллических (2) полимеров

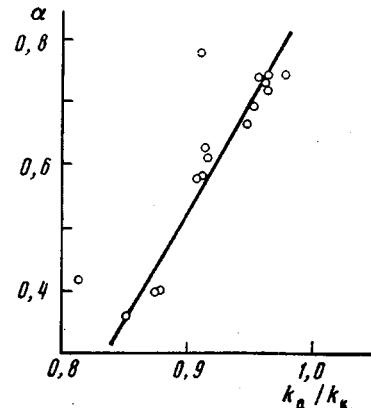


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\alpha$  от  $k_a/k_k$

данным Бимена [7], отношение температуры стеклования  $T_c$  к  $T_{\text{пл}}$  является приблизительно постоянным и оценивается величиной  $T_c/T_{\text{пл}} \approx 0,67$ . Однако детальный анализ [8] показал, что эта закономерность выполняется не всегда. Отношение  $\alpha = T_c/T_{\text{пл}}$  может принимать самые различные значения (от 0,25 до 0,97 [8]). Если бы правило Бимена выполнялось во всех случаях,  $T_{\text{пл}}$  кристаллического полимера могла бы быть рассчитана по соотношению

$$\lg T_{\text{пл}} = \frac{\sum_i K_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A - \lg \alpha, \quad (2)$$

где  $\sum_i K_i^*$  – аддитивная величина, складывающаяся из инкрементов  $K_i^*$ ,

характерных для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия (численные значения  $K_i^*$  приведены в [9]),  $A = 1,435$  – параметр, который непосредственно вытекает из предложенной ранее [9, 10] зависимости для расчета  $T_c$  по параметрам химического строения полимера.

Проведенные нами расчеты показали, что величина  $\alpha$  зависит от отношения  $k$  полностью аморфного и нацело закристаллизованного полимеров  $k_a/k_k$ . Эта зависимость приведена на рис. 2, из которого видно, что с ростом  $k_a/k_k$  величина  $\alpha$  увеличивается приблизительно по линейной зависи-

мости\*. Следовательно,  $T_c/T_{пл}$  зависит от различия в плотностях упаковки макромолекул в аморфном и кристаллическом состояниях. Чем больше увеличивается плотность упаковки при кристаллизации полимера, тем больше различие в  $T_c$  и  $T_{пл}$ .

Таким образом, для расчета  $T_{пл}$  полимера необходимо знать плотность его идеального кристалла, которая рассчитывается на основании данных рентгеноструктурного анализа. Затем легко определяется величина  $\alpha$ , зависящая от отношения  $k_a/k_k = d_a/d_k$  ( $d_k$  и  $d_a$  — плотности кристаллической и аморфной систем), и по уравнению (2) рассчитывается  $T_{пл}$ . Уравнение (2) может оказаться полезным и в случае полимеров, имеющих высокие  $T_{пл}$ , которые не могут быть достигнуты без термического разложения полимера.

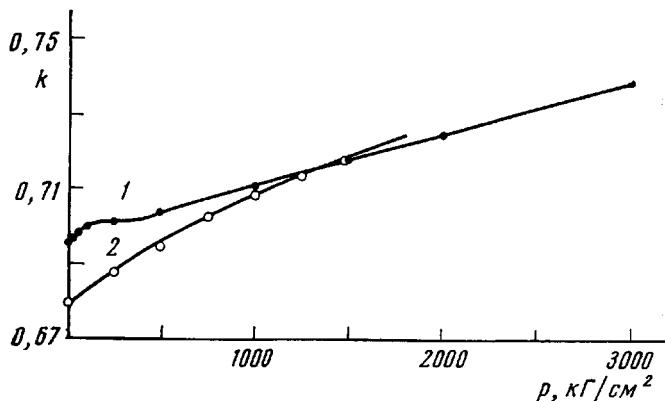


Рис. 3. Зависимости  $k$  от  $p$  для полиметилметакрилата (1) и полиэтилена (2)

**Влияние гидростатического давления на плотность упаковки макромолекул.** Проследим, как меняется плотность упаковки макромолекул при действии на полимер гидростатического давления. Для расчета величин  $k$  воспользуемся экспериментальными данными по изменению удельного объема полимерных тел, приведенными в работах [11, 12]. Из рис. 3 видно, что  $k$  существенно увеличивается с ростом гидростатического давления  $p$  для обоих полимеров. Следует отметить, что для полиэтилена зависимость  $k$  от  $p$  более интенсивная, чем для полиметилметакрилата, макромолекулы которого в исходном состоянии упакованы более плотно. Интересно также, что при  $p=3000 \text{ кГ/см}^2$   $k$  для полиметилметакрилата становится больше величины  $k$  для этого же полимера в кристаллическом состоянии в отсутствие гидростатического давления (табл. 2). Следовательно, приложением большого гидростатического давления можно достигнуть более плотной упаковки, чем в идеальном кристалле.

Увеличение плотности упаковки макромолекул в аморфном полимере при действии гидростатического давления оказывает влияние на  $T_c$ . Для количественной оценки такого влияния воспользуемся уравнением [9]

$$\lg T_c = \frac{\sum K_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A, \quad (3)$$

параметры которого имеют тот же смысл, что и в выражении (2).

\* Исключение составляют полиформальдегид и поликарбонат.

Учитывая соотношение (1), запишем

$$\lg T_c = \frac{d \sum_i K_i}{k_{cp} M} + A, \quad (4)$$

где  $k_{cp} \approx 0,681$ .

Уравнение (4) удобно переписать в форме

$$\lg T_c = \frac{k}{k_{cp}} \cdot \frac{\sum_i K_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A, \quad (5)$$

где  $k$  — коэффициент упаковки в условиях действия гидростатического давления.

Зная величины  $k$ , а также отношения  $k/k_{cp}$ , легко по уравнению (5) рассчитать  $T_c$  полимера при действии различного  $p$ .

Проведенные нами расчеты показали, что вычисленные и экспериментальные значения  $T_c$  совпадают с обычной для таких расчетов точностью. При этом ход зависимостей  $T_c$  от  $p$  также аналогичен, что наглядно видно из рис. 4.

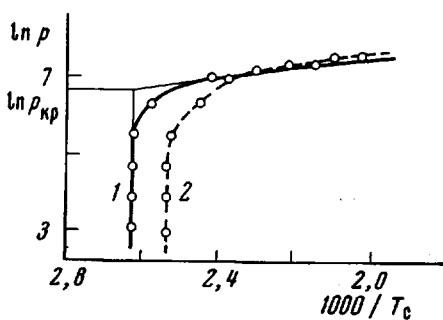


Рис. 4. Экспериментальная (1) и теоретическая (2) зависимости  $\ln p$  от  $1000/T_c$  для полиметилметакрилата

криSTALLизацией или действием гидростатического давления. Изменение химического строения полимера не может заметно повлиять на  $k$  в пределах аморфного состояния для монолитных тел.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
- В. П. Лебедев, Д. Я. Цванкин, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., Б13, 813, 1971.
- R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 55, 643, 1961.
- А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
- В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958.
- В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962.
- R. G. Beaman, J. Polymer Sci., 9, 470, 1952.
- W. A. Lee, G. J. Knight, Brit. Polymer J., 2, 73, 1970.
- А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А13, 1917, 1971.
- А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
- С. Б. Айбиндер, Сб. Успехи реологии полимеров, 1970, стр. 253.
- С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1854, 1963.