

УДК 541.64:536.58

## УПАКОВКА МАКРОМОЛЕКУЛ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*A. A. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев,  
B. B. Коршак*

На основании анализа температурных зависимостей коэффициента молекулярной упаковки аморфных монолитных полимеров выведены соотношения для расчета коэффициента объемного расширения и температуры стеклования  $T_c$  полимеров. Определены усредненные энергии вандерваальсового взаимодействия различных атомов и оценены вклады сильного межмолекулярного взаимодействия (водородные связи и т. д.) в  $T_c$  полимеров. Показано хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных для полимеров различного химического строения.

Ранее [1] были рассчитаны коэффициенты упаковки  $k$  для 70 полимеров самого разнообразного химического строения. Расчет производили по формуле

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

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\Delta v_i$  — инкременты вандерваальсовых объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера,  $M$  — молекулярная масса повторяющегося звена,  $d$  — плотность полимера.

В работе [1] плотность полимеров измеряли при 20°, и было показано, что при этой температуре значения  $k$  для всех монолитных аморфных полимеров в первом приближении одинаковы; средняя величина  $k \approx 0,681$ . Поскольку плотность полимера зависит от температуры, коэффициент упаковки также является функцией температуры; поэтому в данной работе мы рассмотрим температурную зависимость  $k$  для разных аморфных полимеров, что позволит выявить ряд новых особенностей.

Для расчета величины  $k$  при разных температурах воспользуемся значениями  $\Delta v_i$ , приведенными в работе [1], а также данными дилатометрических измерений [2].

Расчет температурных зависимостей  $k$  проводили по формулам (2) и (3), непосредственно вытекающим из соотношения (1)

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta v_i}{M v_c [1 + \alpha_g (T - T_c)]}; \quad T < T_c \quad (2)$$

и

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta v_i}{M v_c [1 + \alpha_L (T - T_c)]}; \quad T > T_c \quad (3)$$

где  $v_c$  — удельный объем полимера при  $T_c$ ;  $\alpha_g$  и  $\alpha_L$  — коэффициенты объемного расширения полимера до и после температуры стеклования соответственно.

Расчеты, выполненные по формулам (2) и (3), показывают, что температурные зависимости  $k$  ряда полимеров имеют вид, показанный на рис. 1. Примечательное свойство этих зависимостей заключается в том, что величина  $k$  действительно в первом приближении одинакова для всех полимеров при любой температуре ниже  $T_c$ . Во втором, более точном приближении, величина  $k$  одинакова для всех полимеров при их  $T_c$  и равна 0,667. Этот экспериментальный результат имеет большое значение и будет нами в дальнейшем использован для обоснования расчетной схемы, позволяющей приблизенно оценивать  $T_c$  полимера по его химическому строению. Следует особо отметить, что, как правило, чем выше  $T_c$ , тем

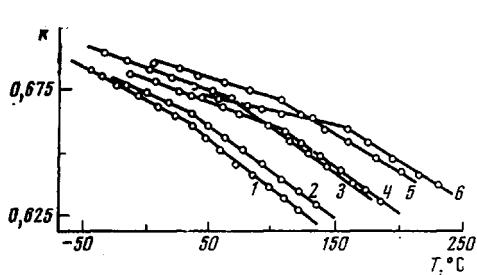


Рис. 1

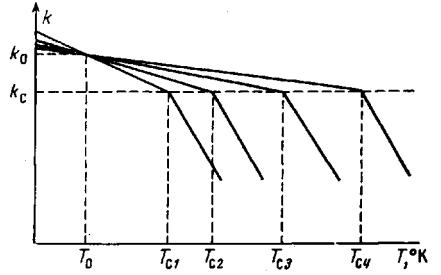


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента упаковки ряда аморфных полимеров:

1 — поли-*n*-бутилметакрилат; 2 — поли-*n*-пропилметакрилат; 3 — полиэтилметакрилат; 4 — ПС;  
5 — ПММА; 6 — поликарбонат 4,4'-дифенилолпропана

Рис. 2. Схематическое изображение температурных зависимостей коэффициента упаковки

меньше  $dk/dT$  при  $T < T_c$ . Такая закономерность является прямым следствием уменьшения величины  $\alpha_g$  полимеров с более высокими  $T_c$ . Это приводит к тому, что в области низких температур ( $\sim 6^\circ\text{K}$ ) коэффициенты упаковки полимеров приблизительно одинаковы и, как показал проведенный нами расчет, оцениваются величиной  $k_0 = 0,731$ . В результате, температурные зависимости  $k$  можно изобразить так, как это показано на рис. 2.

**Построение универсальной расчетной схемы для определения  $T_c$  полимеров.** Ранее [3] одним из нас было предложено эмпирическое соотношение, позволяющее рассчитывать  $T_c$  полимеров исходя из химического строения повторяющегося звена макромолекулы и плотности полимера

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

где  $\sum_i K_i'$  — эффективный объем повторяющегося звена, складывающийся из эффективных объемов атомов и групп атомов, входящих в это звено,  $A$  — параметр, постоянный для данного класса полимеров.

Выражение (4) хорошо выполняется для нескольких классов полимеров (ароматические полизэфиры и полиамиды, полиметакрилаты).

В дальнейшем была предложена [4] более точная универсальная расчетная схема, действующая для полимеров разных классов. Согласно этой схеме,  $T_c$  определяется из соотношения

$$\lg T_c = \frac{\sum_i K_i'}{N_A \sum_i \Delta v_i} + A^*, \quad (5)$$

где  $A^*=1,435$ , для любых полимеров, а  $\sum_i K_i^*$  — эффективный объем по-

вторяющегося звена, отличающийся от  $\sum_i K_i'$  в уравнении (4) тем, что

величины  $K_i^*$  (см. далее) определены решением избыточной системы уравнений на основе соотношения (5), в которое входит вандерваальсовый объем; величины же  $K_i'$  определены тем же способом, но на основе соотношения (4), в которое входит мольный объем.

Соотношение (5) позволило оценивать с достаточной степенью точности  $T_c$  многих полимеров, но физический смысл входящих в него параметров не был установлен. В связи с этим в данной работе предпринята попытка построения расчетной схемы, основанной на предложенном ранее [4] принципе аддитивности вклада отдельных атомов в  $T_c$  с учетом физических представлений об объемном расширении.

При построении расчетной схемы будем исходить из того, что для всех аморфных полимеров коэффициенты упаковки при  $T_c$  и  $T_0$  есть величины, постоянные и равные соответственно  $k_c$  и  $k_0$ .

Так как, согласно определению, коэффициент упаковки

$$k = v_w/v, \quad (6)$$

то

$$k_c/k_0 = v_0/v_c,$$

где  $v_w$  — вандерваальсовый мольный объем повторяющегося звена,  $v$  и  $v_0$  — общий мольный объем повторяющегося звена при температурах  $T$  и  $T_0$  соответственно.

Поскольку  $v_c = v_0[1 + \alpha_g(T_c - T_0)] \approx v_0(1 + \alpha_g T_c)$ , то из уравнения (6) имеем

$$1 + \alpha_g T_c \approx k_0/k_c \quad (7)$$

или

$$T_c = (k_0/k_c - 1)/\alpha_g$$

Как известно, тепловое расширение тела является следствием ангармоничности тепловых колебаний его частиц. Поэтому представляется естественным попытаться представить коэффициент теплового расширения как результат суммирования вкладов различных колебательных движений. При этом следует разделить роли слабых (вандерваальсовых) и сильных (водородные связи, диполь-дипольное взаимодействие) взаимодействий. В отношении первых можно предположить, что их вклады пропорциональны доле вандерваальсова объема  $\Delta v_i$  химически связанных атомов данного сорта от общего вандерваальсова объема  $\sum_i \Delta v_i$  молекулы

или повторяющегося звена полимера; в отношении же сильных специфических взаимодействий можно ограничиться грубым приближением, согласно которому вклад любого диполь-дипольного взаимодействия определяется одним и тем же значением некоторого параметра  $\beta_d$ , а вклад водородной связи и других влияний — значениями параметра  $\beta_i$ , приведенными в табл. 1.

Такое приближение к оценке вкладов сильных межмолекулярных взаимодействий допустимо, если их сумма значительно меньше вклада вандерваальсовых взаимодействий. Это, как показал проведенный нами анализ, имеет место, когда количество атомов, входящих в полярную группу, существенно меньше общего числа атомов в молекуле или повторяющемся звене. Практически, как видно из табл. 2, этот вклад составляет 10–15 %. Следует отметить, что в случаях, когда вклад сильных взаимодействий велик, предложенное приближение дает менее точный

Таблица 1

Численные значения  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $\alpha_i$  и  $D_i$  для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Атом или тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	$a_i \cdot 10^3$	$b_i \cdot 10^3$	$\alpha_i \cdot 10^3$	$D_i$ , ккал/моль
		град <sup>-1</sup>			
Углерод *	$a_C$	0,02	—	—	—
Водород	$a_H$	19,98	—	1,92	0,45
Кислород:					
в основной цепи	$a_{O,0}$	22,95	—	2,21	0,39
в боковой цепи	$a_{O,b}$	7,03	—	0,68	1,28
Азот:					
в основной цепи	$a_{N,0}$	8,62	—	0,83	1,04
в боковой цепи	$a_{N,b}$	6,35	—	0,61	1,43
Хлор	$a_{Cl}$	4,01	—	0,39	2,25
Сера в основной цепи	$a_{S,0}$	3,53	—	0,34	2,56
Диполь-дипольное взаимодействие					
Водородная связь **	$b_d$	—	-55,37	—	—
	$b_h'$	—	-139,60	—	—
	$b_h$	—	-206,78	—	—
	$b_c$	—	-90,50	—	—
Коэффициент симметрии ***	$b_{\neq}$	—	92,22	—	—
Коэффициент в полидиенах, учитывающий большую свободу вращения при наличии двойных связей в основной цепи					

\* Значения  $\alpha_i$  и  $1/D_i$  пренебрежимо малы.

\*\*  $b_h$  вводится в случае алифатических полиамидов,  $b_h'$  — во всех других случаях, при наличии в полимере водородных связей.

\*\*\* Вводится в случае, когда все ароматические ядра в основной цепи замещены в *пара*-положении.

результат, однако достаточный для практических расчетов (полиметилакрилат, полиэтилакрилат, поли-*n*-бутилакрилат, ПС) (табл. 2). Дальнейшее уточнение роли специфических взаимодействий с учетом их природы (строение и состав полярной группы, тип водородной связи) позволяет более точно рассчитывать коэффициент теплового расширения, а следовательно, и  $T_c$ . Таким образом, в принятом нами приближении имеем

$$\alpha_a = \frac{\sum_i \alpha_i \Delta v_i}{\sum_i \Delta v_i} + \frac{\sum_i \beta_i}{\sum_i \Delta v_i}, \quad (8)$$

где  $\alpha_i$  — парциальные коэффициенты объемного расширения, обусловленного дисперсионным взаимодействием *i*-го атома с соседним атомом повторяющейся единицы полимера,  $\Delta v_i$  — инкремент вандерваальсового объема *i*-го атома;  $\beta_i$  — константы, характеризующие вклад каждого типа межмолекулярного взаимодействия, кроме вандерваальсового, который учитывается первым членом соотношения (8).

Выражение, устанавливающее связь между  $T_c$  и строением повторяющегося звена, получается подстановкой выражения (8) в (7)

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta v_i}{\sum_i (a_i \Delta v_i + b_i)}, \quad (9)$$

где

$$a_i = \alpha_i / (k_0/k_c - 1); \quad b_i = \beta_i / (k_0/k_c - 1) \quad (10)$$

Численные значения  $a_i$  и  $b_i$ , характерные для каждого атома и каждого типа межмолекулярного взаимодействия, были определены нами с помощью статистической обработки экспериментальных данных методом

Таблица 2

Значения расчетных и экспериментальных температур стеклования ряда полимеров

Полимер	$\sum_i \Delta v_i, \text{ \AA}^3$	$T_c, ^\circ\text{K}$	
		расчет	эксперимент
Полиизопрен	81,8	198	200
Полихлоропрен	79,1	213	225
Полидиметилсилоксан	72,1	150	150
Полипропилен	51,7	278	258, 293
Полизобутилен	69,1	215	199
Полибутилен	68,8	259	248
Поливинилметиловый эфир	61,0	292	258
Поливинилэтиловый эфир	78,4	270	248
Поливинил- <i>n</i> -бутиловый эфир	112,6	250	221
Поливинилпропионат	97,1	260	266
Поливинилацетат	79,6	318	298
Поливинилхлорид	49,0	340	355
Поливинилиденхлорид	69,3	267	256
Полиметилметакрилат	97,0	353	378
Полиэтилметакрилат	114,4	322	338
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	131,5	302	308
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	148,6	288	293
Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат	182,8	270	268
Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	247,0	259	253
Полиметилакрилат	79,6	318	293
Полиэтилакрилат	97,1	293	261
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	131,7	267	233
Полистирол	109,9	413	378
Поли- $\alpha$ -метилстирол	127,2	437	435
Поливиниловый спирт	41,6	366	358
Полиэтилентерефталат	165,9	369	353
Полиакрилонитрил	54,1	420	418
Найлон-6,6	232,3	332	325
Найлон-6	116,1	332	335
Полиакриламид	64,0	428	426
Полиакриловая кислота	60,2	388	379; 439
Поликарбонат на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана	239,2	422	411
Полиарилат себациновой кислоты и фенолфталеина	450,5	367	363
Полиарилат изофтальевой кислоты и фенолфталеина	388,9	522	543
Полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина	388,9	594	583
Полиарилат изофтальевой кислоты и анилида фенолфталеина	470,9	532	563
Полиарилат терефталевой кислоты и анилида фенолфталеина	470,9	593	593
Полиарилат 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина	571,6	581	598
Полиарилат 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и фенолфталеина	464,5	569	603
Полиарилат изофтальевой кислоты и фенолфлуорена	436,8	516	543
Полиарилат 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и фенолфлуорена	512,5	558	587
Полиарилат дифенилфталиддикарбоновой кислоты и 4,4'-диоксидифенила	465,2	569	585
Полиарилат 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина	473,8	547	573
Полиарилат терефталевой кислоты и диметилдиана	367,8	412	423
Полиамид терефталевой кислоты и имида анилинфталеина	399,6	590	618
Полиамид себациновой кислоты и имида анилинфталеина	460,7	458	451
Полиамид дифенилфталиддикарбоновой кислоты и имида анилинфталеина	582,9	637	641
Полиимид диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенилоксида и анилинфлуорена	537,9	640	670

Таблица 2 (продолжение)

Полимер	$\sum_i \Delta v_i, \text{ \AA}^3$	$T_c, ^\circ\text{K}$	
		расчет	эксперимент
Полиимид диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксида фенилоксида и анилинфталеина	490,6	658	664
Полиимид диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенила и анилинфлуорена	530,1	669	687
Полипиромеллитимид анилинфталеина	407,2	766	789

наименьших квадратов. Согласно этому методу решается система избыточных уравнений, число неизвестных в которых (в нашем случае значений  $a_i$  и  $b_i$ ) намного меньше числа уравнений. Такая система была составлена нами на основе уравнения (9) по данным химического строения и значения  $T_c$  хорошо изученных полимеров. Исследование этой системы позволило нам учесть все возможные типы межмолекулярного взаимодействия (помимо коэффициентов  $a_i$ , принадлежащих самим атомам), оказы-вающего влияние на  $T_c$  полимеров. При этом мы стремились ввести минимальное количество различных коэффициентов  $a_i$  и  $b_i$ , но достаточное для того, чтобы разность расчетных и экспериментальных значений  $T_c$  составляла, как правило, не более 5% от экспериментальной величины  $T_c$ . В результате оказалось необходимым ввести инкременты, представленные в табл. 2. В этой же таблице приведены численные значения этих инкрементов.

Теперь установим связь между коэффициентами  $a_i$  (или  $\alpha_i$ ), входящими в соотношение (9), и параметрами межмолекулярного взаимодействия (энергией межмолекулярных связей и расстоянием между взаимодействующими атомами). Известно, что коэффициент объемного расширения описывается следующим выражением:

$$\alpha_i = \frac{3R\delta_i}{\gamma_i^2 r_{0i}}, \quad (11)$$

где  $\delta_i$  — коэффициент ангармоничности, равный  $-\frac{1}{2} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial r^3} \Big|_{r_{0i}}$ ,  $\gamma_i$  — гар-моническая силовая постоянная, равная  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} \Big|_{r_{0i}}$ ,  $r_{0i}$  — расстояние между рассматриваемым  $i$ -м атомом и соседними атомами,  $\varphi$  — потенциал взаимодействия  $i$ -го атома с соседними,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Если воспользоваться при определении  $\delta_i$  и  $\gamma_i$  потенциалом Леннард-Джонса в виде [5]:  $\varphi(r) = D[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$ , где  $D$  — энергия связи (глубина потенциальной ямы),  $r_0$  — равновесное расстояние между атомами, то

$$\begin{aligned} \gamma_i &= \frac{72D_i}{r_{0i}^2}, & \delta_i &= \frac{666D_i}{r_{0i}^3} \\ \alpha_i &= \frac{7}{16} \frac{R}{D_i}, & D_i &= \frac{7}{16} \frac{R}{\alpha_i} \end{aligned} \quad (12)$$

Оценка величины  $D_i$  для связей разного типа показывает, что получающиеся в результате обработки экспериментальных данных значения энергий связи соответствуют энергиям межмолекулярного взаимодействия (а не химическим связям).

Результаты расчета усредненных энергий связей  $D_i$  по формуле (12) приведены в табл. 1. Полученные значения энергий связей в полимерах для рассмотренных атомов отличаются от соответствующих значений

энергий вандерваальсового взаимодействия атомов, определенных другими методами [6]. Это происходит из-за того, что в любом полимере данный атом взаимодействует в среднем с несколькими (практически с 2–3) соседними атомами. Учитывая последний факт, получим разумное значение средней энергии связи атома данного типа.

Так как согласно данным [6] значения энергий связи  $D_i^0$  для различных атомов, рассмотренных в табл. 1, в несколько раз меньше, чем найденные нами значения  $D_i$ , следует записать

$$D_i = z D_i^0. \quad (13)$$

где  $z$  – координационное число.

Тогда исходное выражение (8) можно записать в виде

$$T_c = 0,455 \frac{z \langle D_0 \rangle}{R}, \quad (14)$$

где

$$\langle D_0 \rangle = \frac{\sum_i \Delta v_i}{\sum_i \frac{1}{D_i^0} \Delta v_i} \quad (15)$$

Соотношение (14) позволяет объяснить различные значения  $T_c$  некоторых быстро кристаллизующихся полимеров, например ПЭ и ПП. Расчет по предложенной схеме приводит для ПЭ к значению  $T_c = 215^\circ\text{K}$ . Экспериментальные значения составляют 153, 163 и  $195^\circ\text{K}$ , что, согласно формуле (14), свидетельствует о меньшем координационном числе  $z$ .

На величину  $z$ , а следовательно на  $T_c$ , влияют дефекты структуры полимера, возникшие вследствие разных условий синтеза и формирования образцов (разная степень кристалличности, плотность и т. д.). Аналогичное влияние оказывает и механическое напряжение в образце, с увеличением которого  $T_c$  уменьшается. Поскольку при этом происходит уменьшение свободного объема,  $z$  должно уменьшаться, что в соответствии с соотношением (14) приводит к снижению  $T_c$ .

Зная величины  $a_i$  и  $b_i$ , легко вычислить по уравнению (9)  $T_c$  полимера, если известно только его химическое строение. Предварительно необходимо найти вандерваальсовый объем повторяющегося звена по методике, рассмотренной в работе [1]. Проверка применимости соотношения (9) показала, что для большого количества исследованных нами полимеров самого разнообразного химического строения расчетные и экспериментальные значения  $T_c$  хорошо совпадают (табл. 2). Об этом свидетельствует и рис. 3, на котором приведена зависимость  $T_c$  от  $\sum_i \Delta v_i / \sum_i (a_i \Delta v_i + b_i)$  (A) для всех изученных нами

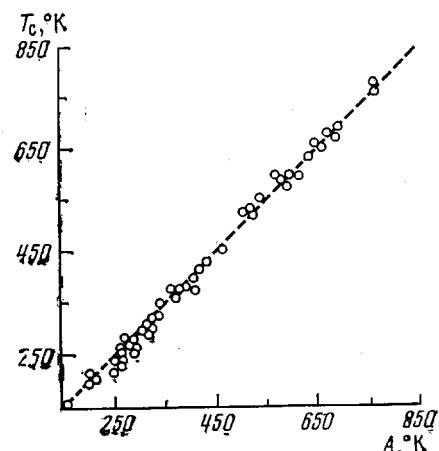


Рис. 3. Зависимость  $T_c$  от  $\sum_i \Delta v_i / \sum_i (a_i \Delta v_i + b_i)$  (A) для ряда полимеров

полимеров. На рис. 3 проведена теоретическая прямая, подчиняющаяся соотношению (9), а точки соответствуют экспериментально определенным значениям  $T_c$ . Из рисунка видно, что соотношение (9) действует в очень широком интервале температур. Таким образом, имеется принципиальная возможность расчета  $T_c$  полимера до его синтеза, независимо от

того, к какому классу принадлежит данный полимер. Одновременно можно решать и другие задачи. Так, зная величину инкремента  $b_a$ , характеризующего влияние межмолекулярного взаимодействия на  $T_c$ , можно с помощью уравнения (9) определить, какое количество полярных групп в повторяющемся звене способно вступать в межмолекулярное взаимодействие, и какое неспособно вследствие стерических затруднений.

Коэффициент объемного расширения  $\alpha_g$  можно рассчитать по формуле (8), предварительно определив вандерваальсовый объем повторяющегося звена. Проведенные нами расчеты для ряда полимеров показали хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений  $\alpha_g$  (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициенты объемного расширения ряда полимеров

Полимер	$\sum_i \Delta v_i, \text{ \AA}^3$	$\sum_i (\alpha_i \Delta v_i + \beta_i) \cdot 10^4, \text{ \AA}^3/\text{град}$	$\alpha_G \cdot 10^4, \text{ град}^{-1}$	
			эксперимент	расчет
Полиметилметакрилат	97,0	208,5	2,15	2,73
Полиэтилметакрилат	114,4	314,6	2,75	2,99
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	131,5	414,2	3,15	3,19
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	148,6	564,7	3,80	3,34
Полиметилакрилат	79,6	214,9	2,70	3,03
Полистирол	109,9	274,7	2,50	2,34

Таким образом, анализ температурных зависимостей коэффициента упаковки и развитая на его основе расчетная схема позволяют определять две важные характеристики полимерного тела —  $T_c$  и  $\alpha_g$ . Эта схема позволяет решать ряд практических задач. Первая из них — расчет  $T_c$  и  $\alpha_g$  полимеров, которые предполагается синтезировать; вторая — расчет тех же параметров полимеров, для которых экспериментальное определение данных величин представляет большие трудности, т. е. полимеры, которые в процессе нагревания претерпевают различного рода химические изменения (термодеструкция, окисление, циклизация и т. д.), в особенности это относится к термостойким полимерам.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
- S. S. Rogers, L. Mandelkern, J. Phys. Chem., 61, 985, 1957.
- А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A9, 418, 1967.
- А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A13, 1917, 1971.
- J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., A106, 441, 1924.
- В. Г. Дащевский, Конформации органических молекул, «Химия», 1974.