

УДК 541(64+24):536.7

О РАСЧЕТЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ФРАГМЕНТА ЦЕПИ МЕЖДУ УЗЛАМИ СЕТКИ

Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Щеголевская Н. А., Маршалкович А. С.

Развита расчетная схема для определения температуры стеклования T_c сетчатых полимеров, исходя из химического строения сетки. Расчетная схема проверена на большом количестве полимеров различного строения и получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Одновременно предложен и проверен способ определения молекулярной массы M_c фрагмента цепи между узлами сетки на основании ее химического строения и экспериментально определенной T_c .

Ранее были развиты расчетные схемы для оценки температур стеклования T_c линейных полимеров, исходя из химического строения повторяющегося звена [1–3]. Такой подход основан на рассмотрении звена в виде набора ангармонических осцилляторов, связанных между собой различного типа межмолекулярными связями. Величины инкрементов, входящие в расчетную схему, имеют определенный физический смысл и характеризуют энергию как слабого дисперсионного взаимодействия, так и сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи и т. д.).

Проведенные нами расчеты показали, что применение уравнения [2] для линейных систем

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i}, \quad (1)$$

(ΔV_i — инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов, входящих в повторяющееся звено; a_i — константы для каждого вида атомов, характеризующие энергию слабых дисперсионных взаимодействий; b_i — константы для полярных групп, характеризующие вклад специфического межмолекулярного взаимодействия) к сетчатым системам всегда приводит к заниженным значениям T_c . Это вполне естественно, так как соотношение (1) не учитывает того, что узлы сетки препятствуют тепловому движению цепей и поэтому вносят иной вклад в T_c , чем линейные фрагменты между узлами.

Были сделаны попытки учета влияния узла сетки путем дополнительного ввода инкрементов, характеризующих собственно узел безотносительно к его химическому строению, т. е. вклад узла одной и той же функциональности в T_c предполагался одинаковым и независимым от химического строения узла [4, 5]. Уже такой подход дал вполне удовлетворительные результаты.

В настоящей работе предложен новый способ учета влияния узлов химической сетки на T_c сетчатого полимера.

Стеклование (размягчение) — физический процесс, связанный с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия. Появление узлов, образованных химическими связями, может приводить к усилению межмолекулярного взаимодействия цепей вблизи узлов. В результате T_c сетчатой

системы будет больше, чем T_c линейного полимера. В крайнем случае, когда число узлов сетки велико, размягчение может происходить только в результате термодеструкции — распада по химическим связям.

В линейном или сетчатом полимере тепловое движение отдельных кинетических единиц осуществляется путем преодоления сил межмолекулярного взаимодействия, энергия которого, согласно работе [2], входит в константы a_i и b_i в соотношении (1).

Процесс же термодеструкции описывается соотношением, которое было предложено в работе [6] в виде

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i^T \Delta V_i}, \quad (2)$$

где T_d — температура начала интенсивной термической деструкции; K_i^T — инкременты, характерные для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия.

При этом, если атомы входят в состав полярных групп (амидные и другие группы, образующие водородные связи), то величина K_i^T , характеризующая вклад водородных связей, умножается на ван-дер-ваальсов объем этой группы (подробнее см. работу [6]).

Формулы (1) и (2) учитывают крайние случаи размягчения полимерной системы — в отсутствие узлов и при их наличии в такой концентрации, когда размягчение может происходить только в результате термической деструкции.

Реальная сетка всегда содержит линейные фрагменты цепей между узлами¹. Исходя из вышесказанного, для расчета T_c такой сетчатой системы целесообразно применить оба соотношения ((1) и (2)), используя инкременты a_i и b_i для линейных фрагментов цепей и K_i^T для узлов сетки. Тогда соотношение для расчета T_c сетчатой системы будет иметь вид

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x + \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y}, \quad (3)$$

где $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x$ — набор инкрементов для линейных фрагментов;

$\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y$ — набор инкрементов для узлов сетки.

Наличие дополнительного слагаемого в формуле (3) в виде $\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y$ формально учитывает дополнительный вклад в энергию

межмолекулярного взаимодействия, вносимый узлом.

Возникает, естественно, вопрос: какова структура узла, рассматриваемая с данных позиций? Чтобы ответить на это, нами был проведен расчет большого количества сетчатых систем на основе эпоксидных смол, отвержденных диаминами разной природы. Эти структуры показаны в табл. 1. Характеристики исходных соединений, режимы отверждения и определение температуры стеклования методами объемной и линейной дилатометрии описаны ранее [5, 7, 8]. Оказалось, что для наилучшего

¹ В крайнем случае, когда вся сетка состоит только из узлов и не имеет линейных фрагментов между узлами, размягчение может происходить только при ее разложении.

Исходные данные для расчета T_c^0 , экспериментальные и расчетные значения T_c^0

Таблица 1

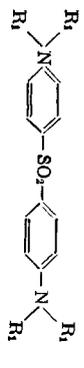
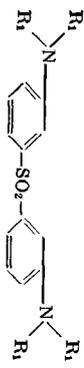
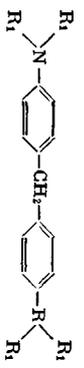
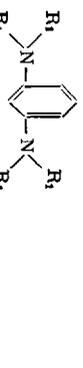
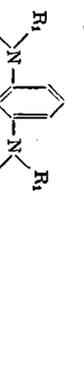
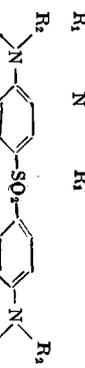
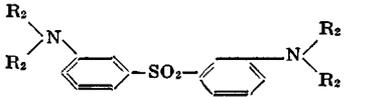
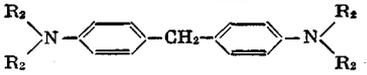
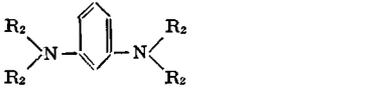
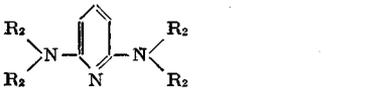
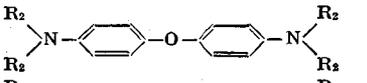
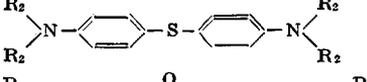
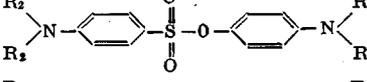
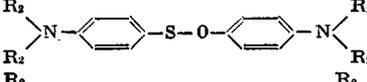
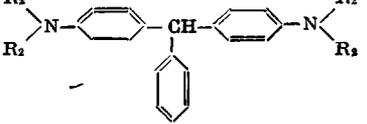
Структура *	1	2	$(\sum_i a_i \Delta V_i) \cdot 10^3, \text{ Дж/град}$									T_c^0	
			3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
		$\sum_i \Delta V_i, \text{ Дж}$	углерод $(\sum_i 0,021 \Delta V_i)$	водород $(\sum_i 19,98 \Delta V_i)$	кислород в основной цепи $(\sum_i 22,95 \Delta V_i)$	кислород в боковой цепи $(\sum_i 7,03 \Delta V_i)$	азот в основной цепи $(\sum_i 8,62 \Delta V_i)$	азот в боковой цепи $(\sum_i 6,35 \Delta V_i)$	сера в основной цепи $(\sum_i 3,53 \Delta V_i)$	$(\sum_i a_i \Delta V_i)$	$(\sum_i b_i \Delta V_i)$	расчет	эксперимент
		616,5	9,7	1814,2	247,9	250,3	15,5	-	45,5	2383,0	759,7	161	162
		616,5	9,7	1814,2	247,9	250,3	15,5	-	45,5	2383,1	714,4	148	150
		601,8	8,0	1894,1	247,9	157,5	15,5	-	-	2323,0	648,9	136	135
		509,4	8,2	1654,3	247,9	157,5	15,5	-	-	2083,4	603,6	126	117
		505,6	1,3	1614,4	247,9	157,5	15,5	38,7	-	2075,3	659,0	142	145
		616,5	9,7	1814,2	247,9	250,3	15,5	-	45,5	2383,0	714,4	148	156

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	616,5	9,7	1814,2	247,9	250,3	15,5	—	45,5	2383,0	669,2	135	145
	601,8	8,0	1894,1	247,9	157,5	15,5	—	—	2323,0	603,6	124	123
	509,4	8,2	1654,3	247,9	157,5	15,5	—	—	2083,4	558,4	112	110
	505,6	1,3	1614,4	247,9	157,5	15,5	38,7	—	2075,3	613,8	127	140
	593,8	9,8	1814,2	296,1	157,5	15,5	—	—	2293,0	603,6	127	125
	604,1	7,8	1814,2	247,9	157,5	15,5	—	58,2	2301,1	603,6	131	130
	621,4	9,8	1814,2	323,8	250,3	15,5	—	58,24	2471,8	714,4	127	143
	611,8	9,7	1814,2	323,8	157,5	15,5	—	66,7	2387,4	603,6	114	142
	677,2	11,3	2053,9	247,9	157,5	15,5	—	—	2486,1	658,9	144	135

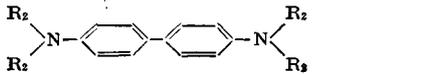
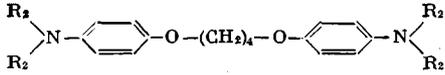
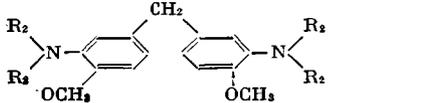
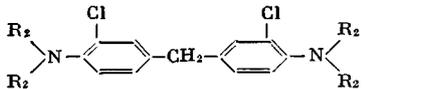
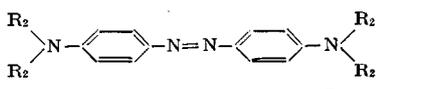
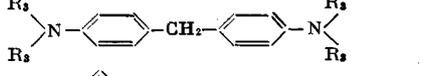
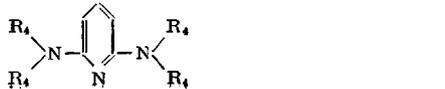
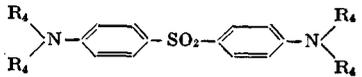
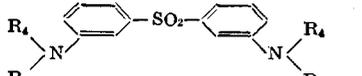
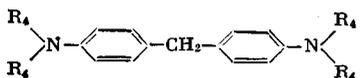
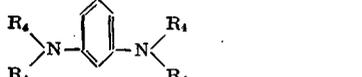
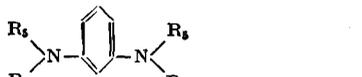
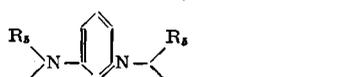
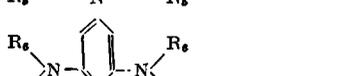
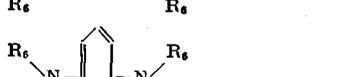
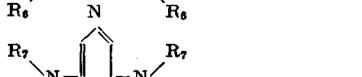
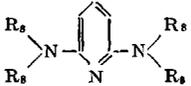
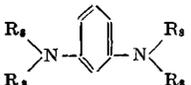
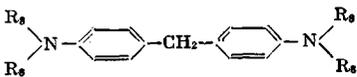
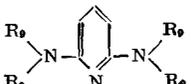
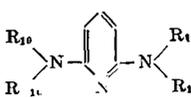
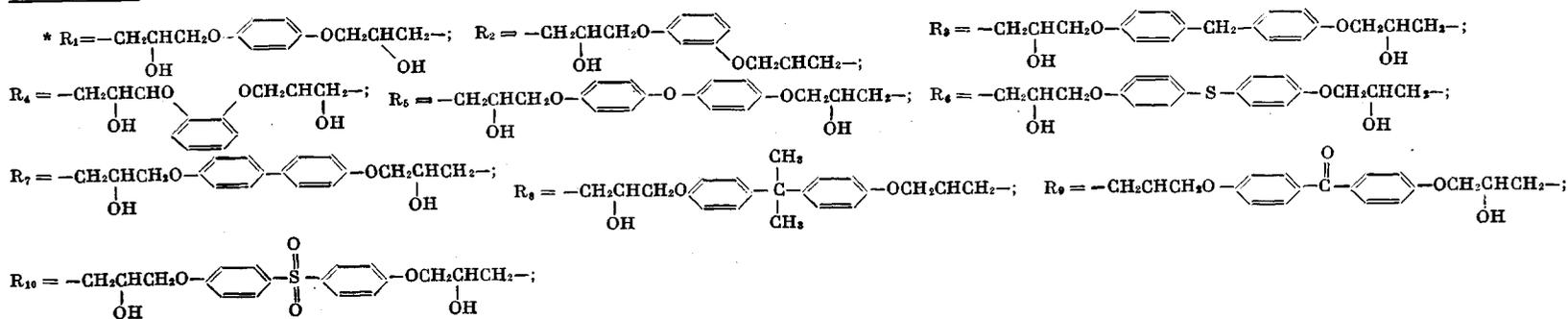
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	585,2	9,7	1814,2	247,9	157,5	15,5	—	—	2244,7	603,6	134	135
	671,7	11,0	2133,9	371,8	157,5	15,5	—	—	2689,7	603,6	84	90
	653,7	10,7	2053,9	247,9	195,4	15,5	—	—	2523,5	558,4	98	107
	611,0	9,4	1814,2	247,9	157,5	15,5	—	156,4	2400,8	603,6	111	116
	604,4	9,6	1814,2	247,9	157,5	148,3	—	—	2377,4	638,9	126	130
	786,2	13,3	2373,6	247,9	157,5	15,5	—	—	2807,8	648,9	129	122
	693,8	11,6	2133,9	247,9	157,5	15,5	—	—	2566,3	648,9	132	135
	690,0	11,4	2093,9	247,9	157,5	15,5	38,7	—	2564,9	704,3	142	132
	505,6	1,3	1614,4	247,9	157,5	15,5	38,7	—	2075,3	613,8	127	120

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	616,5	9,7	1814,2	247,9	157,8	15,5	—	45,5	2383,1	714,4	148	15C
	616,5	9,7	1814,2	247,9	157,5	15,5	—	45,5	2383,1	669,2	135	130
	601,8	8,0	1894,1	247,9	157,5	15,5	—	—	2323,0	603,6	124	120
	509,4	8,2	1654,3	247,9	157,5	15,5	—	—	2083,4	558,4	112	115
	677,8	11,3	1974,0	344,3	157,5	15,5	—	—	2502,6	648,9	138	137
	674,0	11,2	1934,1	344,3	157,5	15,5	38,7	—	2501,2	704,3	149	144
	679,4	11,3	1974,0	247,9	157,5	15,5	—	116,5	2521,1	648,9	133	128
	675,4	10,9	1934,1	247,9	157,5	15,5	38,7	116,5	2521,1	704,3	144	141
	656,8	10,9	1934,1	247,9	157,5	15,5	38,7	—	2404,5	704,3	164	165

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	759,8	12,8	2413,6	247,9	157,5	15,5	38,7	—	2885,9	925,8	158	145
	763,6	12,8	2453,5	247,9	157,5	15,5	—	—	2887,1	870,4	148	145
	856,0	15,5	2693,3	247,9	157,5	15,5	—	—	3128,5	915,5	153	151
	693,1	10,9	1934,1	247,9	239,7	15,5	38,7	—	2486,7	704,3	164	147
	713,8	11,0	1934,1	247,9	343,1	15,5	38,7	91,1	870,4	2681,2	184	147



Ван-дер-ваальсовы объемы атомов

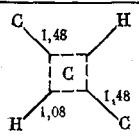
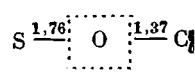
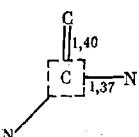
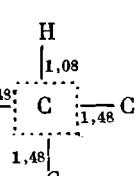
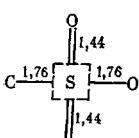
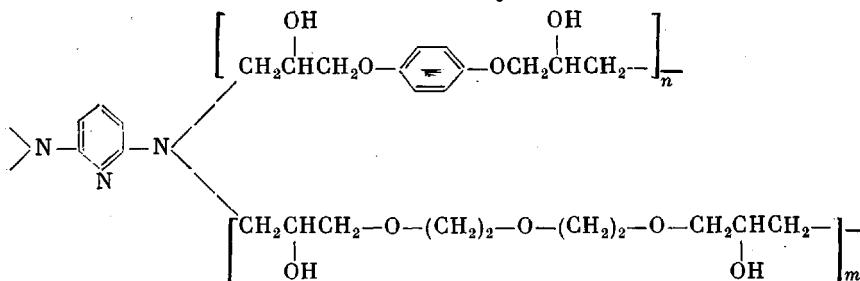
Группа	$\Delta V_i, \text{Å}^3$	Группа	$\Delta V_i, \text{Å}^3$
	12,6		3,3
	12,5		18,9
	15,3		8,1

Таблица 3

Исходные данные и T_c сополимеров

n	m	$\sum_i \Delta V_i^*, \text{Å}^3$	$\sum_i a_i \Delta V_i^{**} \cdot 10^3$	$-\sum_i b_i^{***} \cdot 10^3$	T_c^0	
			$\text{Å}^3/\text{град}$		расчет	эксперимент
1,8	0,2	506,2	2014,1	599,0	143	130
1,6	0,4	506,9	2068,2	594,4	124	119
1,4	0,6	507,4	2122,2	590,0	107	100
1,2	0,8	508,3	2176,2	585,4	92	90
1,0	1,0	509,1	2230,3	581,0	78	80

$$* \sum_i \Delta V_i = 77 + n \cdot 214,3 + m \cdot 217,8.$$

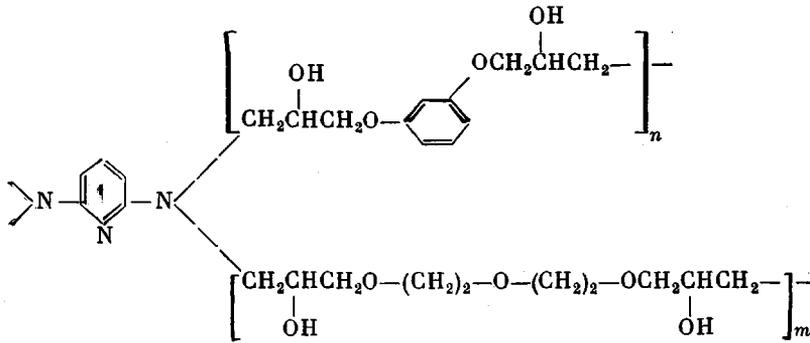
$$** \sum_i a_i \Delta V_i = 54,24 + n \cdot 952,94 + m \cdot 1223,07.$$

$$*** \sum_i b_i = -n \cdot 301,8 - m \cdot 279,2.$$

к хорошему совпадению расчетных и экспериментальных данных, что показано на рис. 1, а и б. Для других систем наблюдается такое же совпадение расчетных и экспериментальных данных (рис. 1, в, г).

Развитая нами расчетная схема по определению T_c сетчатых систем позволяет решать и обратную задачу: рассчитывать расстояние между узлами сетки исходя из экспериментально определенной T_c .

Если химическое строение сетки известно, то на основании формулы (3) легко определить, какой фрагмент цепи находится между узлами, при

Исходные данные и T_c сополимеров

n	m	$\sum_i \Delta V_i^*, \text{Å}^3$	$\sum_i a_i \Delta V_i^* \cdot 10^3$	$-\sum_i b_i^{**} \cdot 10^3$	T_c^0	
			$\text{Å}^3/\text{град}$		расчет	эксперимент
1,8	0,2	506,2	2014,1	558,4	130	135
1,6	0,4	506,9	2068,2	558,4	113	110
1,4	0,6	507,4	2122,2	558,4	99	90
1,2	0,8	508,3	2176,2	558,4	85	70
1,0	1,0	509,1	2230,3	558,4	72	65

* $\sum_i \Delta V_i, \sum_i a_i \Delta V_i$ — см. в табл. 3.

** $\sum_i b_i = -n \cdot 279,2 - m \cdot 279,2$.

равенстве экспериментальной и расчетной T_c . Проведем такой анализ сначала в общем виде. Пусть имеется сетка, из каждого узла которой выходят четыре цепи, и при этом все межузловые фрагменты имеют одинаковое химическое строение повторяющегося звена (рис. 2, а). Тогда, рассматривая один межузловой фрагмент, на основании соотношения (3) следует записать

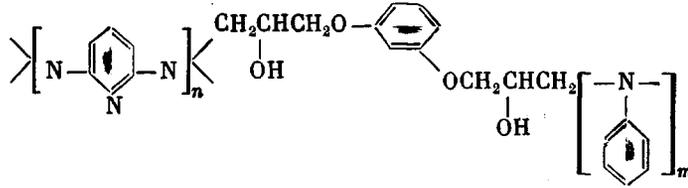
$$T_c = \frac{(n-2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n + 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n + \frac{1}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y}{(n-2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_n + 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_n + \frac{1}{2} \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y}, \quad (4)$$

где n — число повторяющихся звеньев в межузловом фрагменте, не считая двух крайних звеньев, присоединенных к узлам; подстрочный индекс l означает, что ван-дер-ваальсов объем и прочие параметры относятся к этим «нормальным» звеньям, заключенным между узлами; индексы l и $*$ относятся к двум крайним звеньям, примыкающим к узлам (они имеют несколько иное строение); индекс y относится к узлу (определение узла см. выше); смысл всех остальных параметров тот же, что и в соотношениях (1)–(3).

Расстояние между узлами M_c можно определить как

$$M_c = (n-2)M + 2M^*, \quad (5)$$

где M — молекулярная масса «нормального» звена; M^* — молекулярная

Исходные данные и T_c сополимеров

n	m	$\frac{10^3}{y} \left(\sum_i a_i \Delta V_i \right)_y$		$\sum_i \Delta V_i^B, \text{Å}^3$	$\frac{10^3}{y} \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y$		T_c^B	
		Å³/град			Å³/град		расчет	эксперимент
0,75	0,5	252,3	103,4	528,7	2142,6	586,1	103	115
0,50	1,0	168,3	68,9	551,7	2203,4	613,8	97	100
0,25	1,5	84,2	34,5	574,7	2264,0	641,4	92	95
0,00	2,0	0	0	597,8	2324,8	669,1	88	80

$$a) - \left(\sum_i a_i \Delta V_i \right)_y = -336,95n.$$

$$б) \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y = 137,82 \cdot n.$$

$$в) \sum_i \Delta V_i = n \cdot 77 + 214,3(2n + m) + m \cdot 84,6.$$

$$г) \sum_i a_i \Delta V_i = n \cdot 175,4 + 953,3(2n + m) + m \cdot 209,1.$$

$$д) \sum_i b_i = -m \cdot 55,37 - 279,2(2n + m).$$

масса звена, примыкающего к узлу (при этом молекулярной массой самого узла пренебрегаем).

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_x &= A \\ 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_x + \frac{1}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y &= B \\ \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x &= C \end{aligned} \tag{6}$$

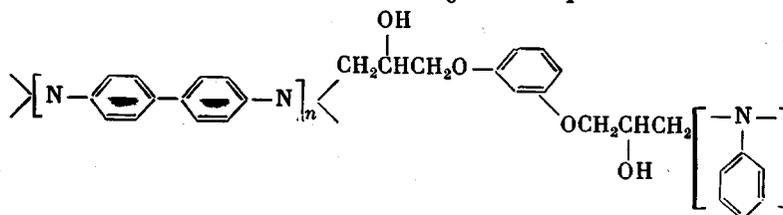
$$2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x + \frac{1}{2} \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y = D$$

Тогда соотношение (4) после некоторых преобразований принимает вид

$$n - 2 = \frac{B - T_c D}{T_c C - A}, \tag{7}$$

и

$$M_c = \frac{B - T_c D}{T_c C - A} M + 2M^* \tag{8}$$

Исходные данные и T_c сополимеров

n	m	$-\left(\sum_i a_i \Delta V_i\right)_y \cdot 10^6$	$\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i\right)_y \cdot 10^6$	$\sum_i \Delta V_i^B, \text{ \AA}^3$	$\sum_i a_i \Delta V_i^T \cdot 10^6$	$-\sum_i b_i^T \cdot 10^6$	T_c^0	
		$\text{\AA}^3/\text{град}$			$\text{\AA}^3/\text{град}$		расчет	эксперимент
2,0	0	673,7	265,1	1170,1	4489,3	1207,3	134	135
0,75	0,5	252,5	103,4	588,4	2268,3	619,9	119	120
0,5	1,0	168,3	68,9	591,5	2292,4	636,4	107	100
0,33	1,34	111,2	43,7	593,6	2308,7	647,5	99	90
0,25	1,5	84,2	33,1	594,7	2316,4	652,8	96	87
0,1	1,8	33,7	13,3	596,5	2330,7	662,6	89	85

$$a) -\left(\sum_i a_i \Delta V_i\right)_y = -336,85n.$$

$$б) \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i\right)_y = 132,53n.$$

$$в) \sum_i \Delta V_i = n \cdot 156,6 + 214,3(2n + m) + m \cdot 84,6.$$

$$г) \sum_i a_i \Delta V_i = n \cdot 338,1 + 953,3(2n + m) + m \cdot 209,1.$$

$$д) \sum_i b_i = -n \cdot 45,2 - 279,2(2n + m) - m \cdot 55,37.$$

Теперь рассмотрим сетку, из каждого узла которой выходят три цепи, причем химическое строение звеньев этих цепей одинаковое (рис. 2, б). Для повторяющегося фрагмента такой сетки (обозначенного на рис. 2, б штриховой линией) следует записать

$$T_c = \frac{(n-2) \frac{3}{2} (\sum_i \Delta V_i)_n + 3 (\sum_i \Delta V_i)_n^* + (\sum_i \Delta V_i)_y}{(n-2) \frac{3}{2} (\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i)_n + 3 (\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i)_n^* + (\sum_i K_i^T \Delta V_i)_y}, \quad (9)$$

где все обозначения те же, что и в формуле (4).
Тогда

$$(n-2) = \frac{2}{3} \cdot \frac{B_i - T_c D_i}{T_c C - A}, \quad (10)$$

где

$$B_1 = 3 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_x^* + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y \quad (11)$$

$$D_1 = 3 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_x^* + \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_y$$

Отсюда

$$M_c = (n-2)M + 2M^* = \frac{2}{3} \cdot \frac{B_1 - T_c D_1}{T_c C - A} M + 2M^* \quad (12)$$

Третий вариант сетки показан на рис. 2, в. Эта сетка состоит из линейных цепей (сплошная линия), сшитых цепями другой химической приро-

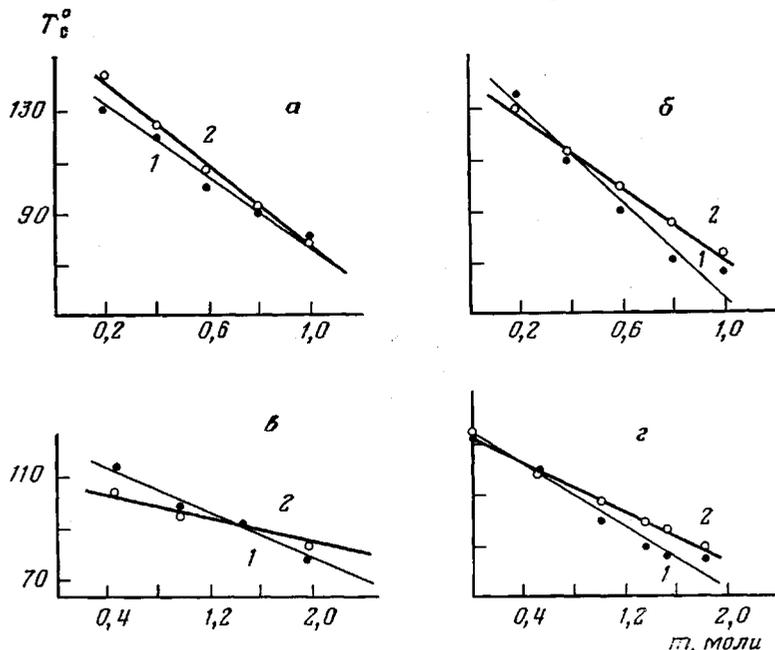


Рис. 1. Зависимости T_c от состава сетчатых сополимеров: а - сополимеры табл. 3, б - табл. 4, в - табл. 5, г - табл. 6; 1 - экспериментальная зависимость, 2 - расчетная

ды (штриховая); при этом из каждого узла выходит три цепи. Для этого случая зависимость T_c от состава имеет вид

$$T_c = \frac{(n_1 - 2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{л,1} + 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{л,1}^* + \frac{2}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y + (n_1 - 2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{л,1} + 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{л,1}^* + \frac{n_2 - 2}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{л,2} + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{л,2}^* + \frac{1}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y + \left(\sum_i \Delta V_i K_i^T \right)_y + \frac{n_2 - 2}{2} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{л,2} + \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{л,2}^*}{\dots} \quad (13)$$

где n_1 и n_2 - число «нормальных» звеньев сшиваемых цепей и сшивающих мостиков между соседними узлами. Соотношение между n_1 и n_2 находится исходя из мольного соотношения компонентов 1 и 2

$$n_1/n_2 = m_1/m_2,$$

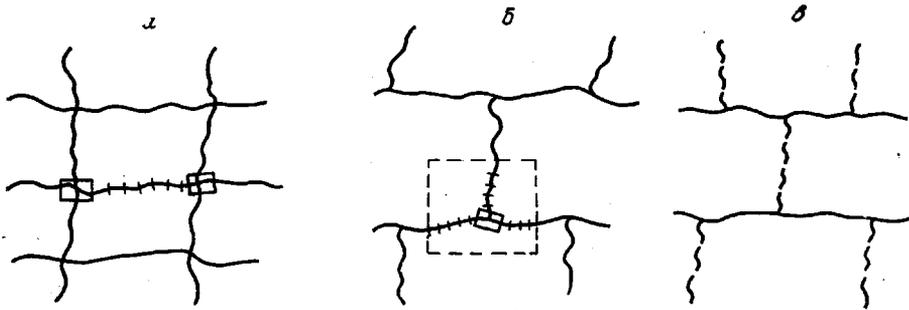


Рис. 2. Схематическое изображение сеток различной природы: а — сетка, построенная из однородных цепей с четырехфункциональным узлом; б — то же, но с трехфункциональным узлом; в — сетка, построенная из разнородных фрагментов с трехфункциональным узлом

где m_1 и m_2 — число молей компонентов 1 и 2 соответственно. Подставляя это соотношение в формулу (13), получаем

$$(n_1 - 2) = \frac{B_2 - 2A_1 - A_2 - T_c(D_2 - 2C - C_2) - 2C_c \left(C_1 + \frac{m_1}{2m_2} C_2 \right) + 2 \left(A_1 + \frac{m_1}{2m_2} A_2 \right)}{T_c \left(C_1 + \frac{m_1}{2m_2} C_2 \right) - \left(A_1 + \frac{m_1}{2m_2} A_2 \right)}, \quad (14)$$

где

$$A_1 = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{x,1}$$

$$B_2 = 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{x,1} + \frac{2}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{x,2} + \frac{1}{3} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_z$$

$$A_2 = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{x,2}$$

$$C_1 = \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{x,1}$$

$$D_2 = 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{x,1} + \left(\sum_i \Delta V_i K_i^T \right)_y + \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{x,2}$$

$$C_2 = \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_{x,2}$$

Введя новые обозначения

$$B^* = B_2 - 2A_1 - A_2 + 2 \left(A_1 + \frac{m_1}{2m_2} A_2 \right)$$

$$D^* = D_2 - C_2 + \frac{m_1}{m_2} C_2$$

$$C^* = C_1 + \frac{m_1}{2m_2} C_2$$

$$A^* = A_1 + \frac{m_1}{2m_2} A_2,$$

получаем

$$(n_1 - 2) = \frac{B^* - T_c D^*}{T_c C^* - A^*} \quad (15)$$

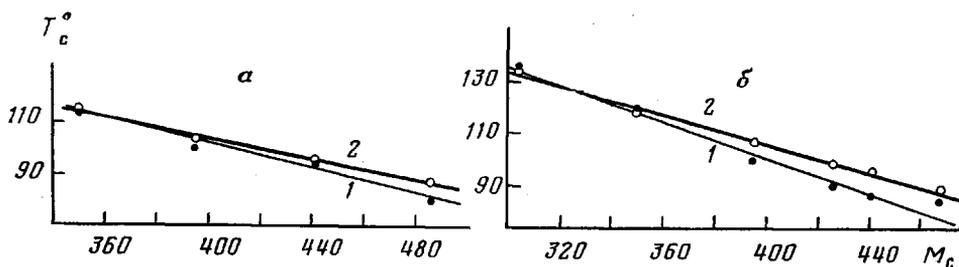


Рис. 3. Зависимости T_c от M_c : a – сополимеры, представленные в табл. 5, b – в табл. 6; 1 – экспериментальная зависимость, 2 – расчетная

В сетке, построенной из разнородных фрагментов цепей между узлами, целесообразно определять два значения M_c : $M_{c,1}$ (молекулярная масса фрагмента цепи между узлами для сшиваемых цепей) и $M_{c,2}$ (то же для сшивающих мостиков). При этом

$$M_{c,1} = (n_1 - 2)M_1 + 2M_1^* \quad (16)$$

и

$$M_{c,2} = (n_2 - 2)M_2 + 2M_2^* = \left(\frac{m_2}{m_1} n_1 - 2 \right) + 2M_2^* \quad (17)$$

Тогда с учетом формулы (15) выражения (16) и (17) приобретают вид

$$M_{c,1} = \frac{B^* - T_c D^*}{T_c C^* - A^*} M_1 + 2M_1^* \quad (18)$$

$$M_{c,2} = \frac{m_2}{m_1} M_2 \left(\frac{B^* - T_c D^*}{T_c C^* - A^*} + 1 \right) + 2(M_2^* - M_2) \quad (19)$$

Среднее значение молекулярной массы $M_{c,sp}$ цепи между узлами сетки можно рассчитать по соотношению

$$M_{c,sp} = \alpha M_{c,1} + (1 - \alpha) M_{c,2}, \quad (20)$$

где $\alpha = m_1 / (m_1 + m_2)$.

В нашем случае удобными объектами для расчета величины M_c были сополимеры, полученные при разном содержании «удлинителя цепи» – моноамида; к этим системам относятся сетки сополимеров, приведенные в табл. 5 и 6. Результаты расчета привели к зависимости T_c от молекулярной массы M_c фрагмента цепи между узлами, изображенными на рис. 3 (на этом же рисунке приведены экспериментальные зависимости T_c от M_c). Имея такие зависимости, легко определить величину M_c по экспериментальному значению T_c . Следует отметить, что точность такого определения для указанных сополимеров составляет 8–13%. Это гораздо выше точности определения M_c , исходя из классической теории высокоэластичности, что особенно важно для случая частых сеток, когда уравнение классической теории высокоэластичности в его первоначальном виде перестает действовать, и в него включается непредсказуемый «фронт-фактор».

Таким образом, проведенные нами исследования показывают принципиальную возможность расчета T_c сетчатых полимеров исходя из химического строения сетки, а также возможность определения состава сетки по экспериментально определенной T_c .

² При расчете M_c молекулярную массу узла не учитывали как малую величину.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 2, с. 418.
2. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2067.
3. Аскадский А. А. Успехи химии, 1977, т. 14, вып. 6, с. 1122.
4. Becker R. Plaste und Kautschuk, 1975, v. 22, № 10, p. 790.
5. Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 597.
6. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1347.
7. Пономарева Т. И., Ефремова А. И., Смирнов Ю. Н., Иржак В. И., Олейник Э. Ф., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1958.
8. Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 780.
9. Китаigorodskiy A. I. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 640 с.
10. Коршак В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И., Бычко К. А., Антипова Б. А., Шаугумбекова Ж. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2051.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
23.VII.1981

Отделение Института химической
физики АН СССР

ON CALCULATION OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF NETWORK POLYMERS AND DETERMINATION OF MOLECULAR MASS OF THE CHAIN FRAGMENT BETWEEN CROSSLINKS

*Askadskii A. A., Matveev Yu. I., Pastukhov A. V., Rozenberg B. A.,
Ponomareva T. I., Shchegolevskaya N. A., Marshalkovich A. S.*

Summary

The calculation scheme for the determination of the glass transition temperature T_g of network polymers has been developed basing on the chemical structure of the network. This scheme was checked for many polymers of various structure, and the good coincidence with experimental data was obtained. The method of the determination of molecular mass of the chain fragment between crosslinks basing on the chemical structure of the network and experimentally found T_g was also proposed and checked.