

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 10

УДК 541.64:539.199

А. А. Аскадский

УЧЕТ РОЛИ КОНЦЕВЫХ ГРУПП ПРИ АНАЛИЗЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

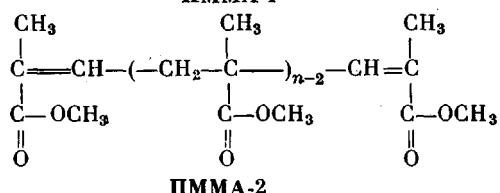
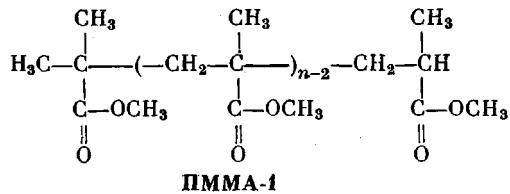
Проанализировано влияние химического строения концевых групп ряда полимеров на их физические характеристики. Показано, что в зависимости от типа инициатора, применяемого при синтезе полимера, это влияние может быть очень существенным, особенно при малых степенях полимеризации. Анализ проведен на таких полимерах, как ПММА, ПС, ПЭТФ и ПК на основе бисфенола А. Выявлена роль ван-дер-ваальсова объема и полярности концевых групп при оценке молекулярной рефракции, энергии когезии, параметра растворимости и поверхностного натяжения. Определены значения степени полимеризации, при которых влияние концевых групп практически не проявляется.

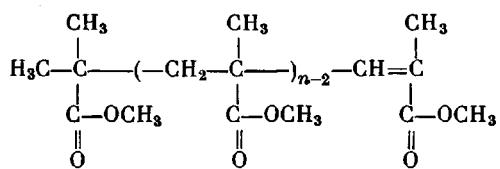
Вопрос о влиянии ММ полимера и связанный с ним вопрос о роли концевых групп и их влиянии на формирование свойств неоднократно затрагивался в литературе. Имеются, например, данные о зависимости температуры стеклования T_c и плавления от ММ в виде кривых с насыщением, а также сведения о других свойствах, зависящих от ММ.

Особенно актуальна эта задача при анализе влияния ММ на свойства растущих цепей при очень малом числе звеньев n . При таком анализе не всегда учитывается то обстоятельство, что химическое строение концевых групп может существенно (а иногда и кардинально) отличаться от строения повторяющегося звена полимера. Это приводит к тому, что при построении зависимости параметра какого-либо физического свойства от n каждое новое значение n не равноценно предыдущему, ибо при переходе от n к $n+1$ и т. д. меняется химическое строение усредненного звена. Лишь когда $n \approx 10-15$, влияние концевых групп становится малым, и зависимости свойств от n приближаются к значениям параметров, характерных для повторяющегося звена полимера.

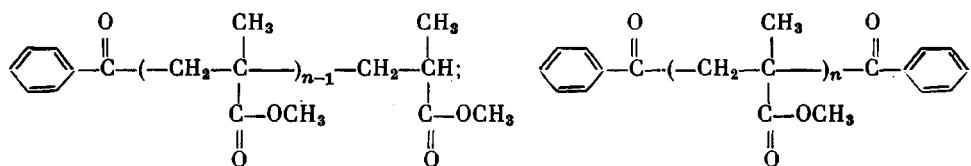
В данной работе сделана попытка количественного описания зависимостей трех физических параметров — ван-дер-ваальсового объема, молекулярной рефракции и мольной энергии когезии от числа звеньев в полимерной цепи, начиная от $n=1$. При этом учитывалось влияние типа инициатора, применяемого при полимеризации, на химическое строение концевых групп и вытекающие отсюда свойства димеров, тримеров и т. д. Расчеты проводили на примере четырех полимеров — ПММА, ПС, ПЭТФ и ПК на основе бисфенола А.

Рассматривали следующие типы систем:

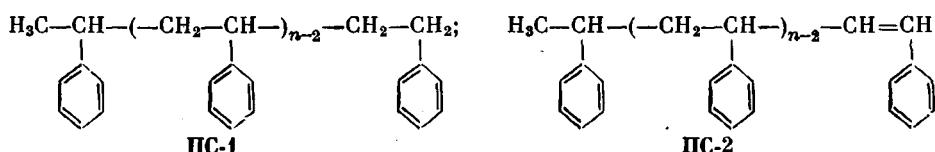




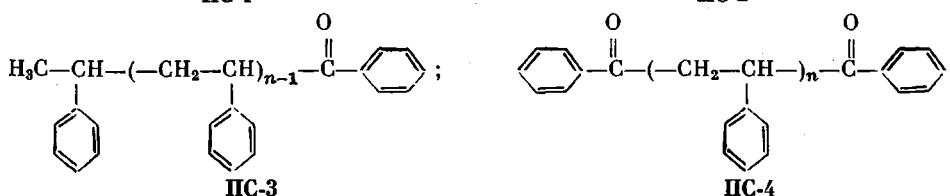
ПММА-3



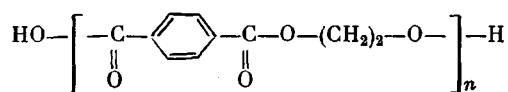
ПММА-4



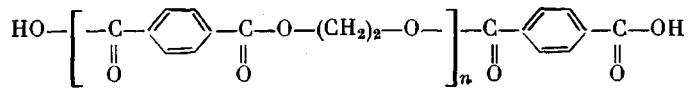
ПС-1 ПС-2



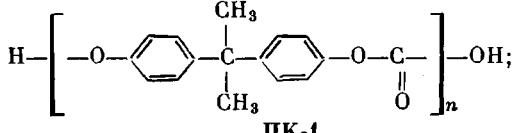
ПС-3



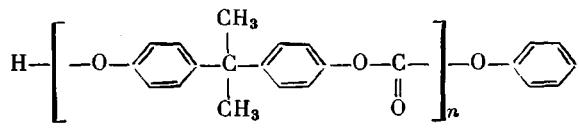
ПЭТФ-1



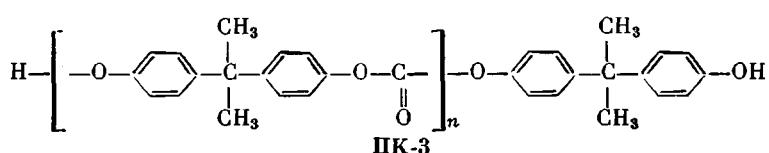
ПЭТФ-2



ПК-1



ПК-2



ПК-3

Расчет ван-дер-ваальсового объема $\sum_i \Delta U_i$ проводили суммированием инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов ΔU_i атомов, табулированных в работе [1]. Так, например, для структуры ПММА-1 имеем¹

¹ Номера в подстрочных индексах ΔU_i соответствуют номерам ван-дер-ваальсовых объемов ΔU_i в таблице работы [1, с. 104].

$$\sum_i \Delta U_i = 3\Delta U_{C_{13}} + \Delta U_{C_1} + 2\Delta U_{C_{47}} + 2\Delta U_{C_{40}} + \Delta U_{C_{10}} + \Delta U_{C_6} + \\ + 18\Delta U_{H_{120}} + 2\Delta U_{O_{135}} + 2\Delta U_{O_{125}} + (\Delta U_{C_{10}} + \Delta U_{C_1} + \Delta U_{C_{13}} + \Delta U_{C_{47}} + \Delta U_{C_{40}} + \\ + 8\Delta U_{H_{120}} + \Delta U_{O_{135}} + \Delta U_{O_{125}})(n-2); \left(\sum_i \Delta U_i \right)_{\text{ПММА-1}} = 205,6 + (n-2) \cdot 96,75 A^3.$$

Энергию когезии $\sum_i \Delta E_i^*$ рассчитывали путем суммирования инкрементов ΔE_i^* , характеризующих вклад в энергию когезии каждого атома и типа специфического межмолекулярного взаимодействия. Эти инкременты приведены в работах [1, 2].

Например, для структуры ПММА-1

$$\sum_i \Delta E_i^* = 10\Delta E_{C^*} + 18\Delta E_{H^*} + 4\Delta E_{O^*} + 2\Delta E_{d^*} + \\ + (5\Delta E_{C^*} + 8\Delta E_{H^*} + 2\Delta E_{O^*} + \Delta E_{d^*})(n-2) = 10\ 182 + (n-2) \cdot 5043 \text{ кал/моль.}$$

Расчет молекулярной рефракции $\sum_i R_i$ проводили суммированием рефракций R_i , присущих различным атомам и зависящих не только от типа атома, но и от атомной группы, в которую он входит. Таблица значений R_i имеется в работах [1, 3].

Например, для структуры ПММА-1 имеем

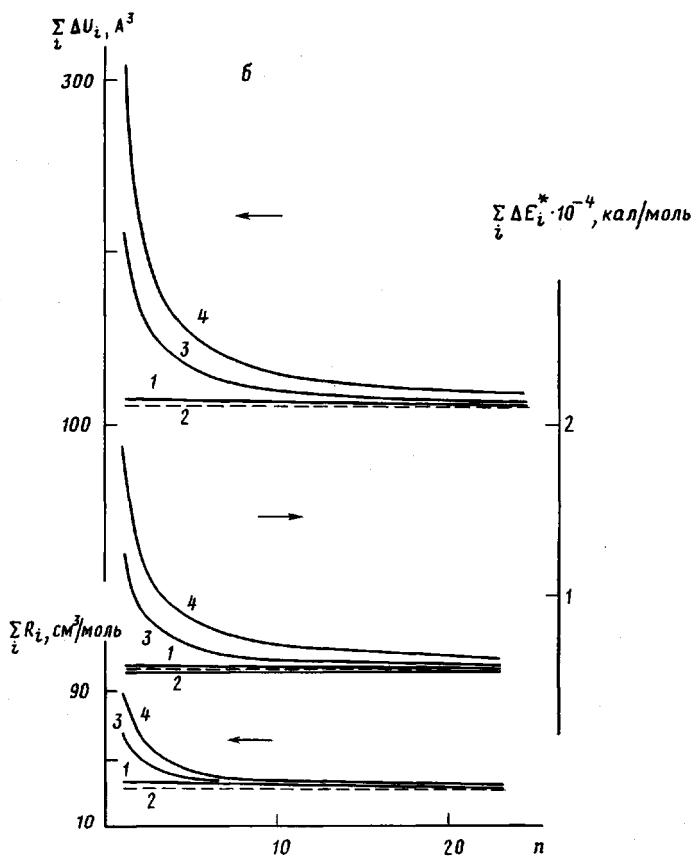
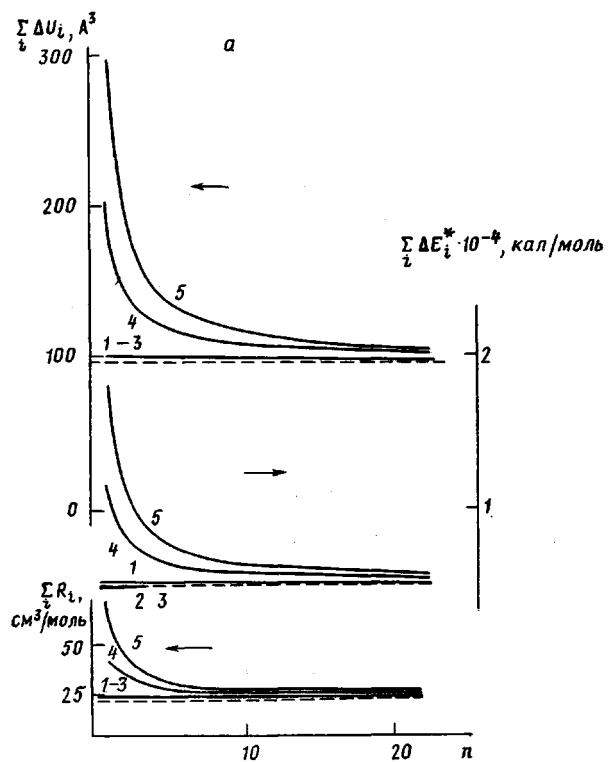
$$\sum_i R_i = 10R_C + 18R_H + 2R_{O<} + 2R_{O^*} + (5R_C + 8R_H + R_{O<} + R_{O^*}) \times \\ \times (n-2) = 51,688 + (n-2) \cdot 24,744 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

Аналогичные расчеты были проделаны и для всех остальных структур. Затем полученные значения $\sum_i \Delta U_i$, $\sum_i \Delta E_i^*$ и $\sum_i R_i$ были пересчитаны на одно звено полимера простым делением на n и построены зависимости $\left(\sum_i \Delta U_i \right) / n = \left(\sum_i \Delta U_i \right)_0$, $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right) / n = \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_0$ и $\left(\sum_i R_i \right) / n = \left(\sum_i R_i \right)_0$ от числа звеньев n . Эти зависимости представлены на рис. 1. В качестве примера также приводится таблица значений $\left(\sum_i \Delta U_i \right)_0$, $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_0$ и $\left(\sum_i R_i \right)_0$ в зависимости от n для ПЭТФ-2.

Из графиков на рис. 1 и таблицы видно, что зависимости ван-дерваальсова объема, энергии когезии и молекулярной рефракции имеют вид

Значения $(\sum_i \Delta U_i)_0$, $(\sum_i \Delta E_i^*)_0$ и $(\sum_i R_i)_0$ при разных значениях n
для ПЭТФ-2

n	$\left(\sum_i \Delta U_i \right)_0$	$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_0$	$\left(\sum_i R_i \right)_0$	n	$\left(\sum_i \Delta U_i \right)_0$	$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_0$	$\left(\sum_i R_i \right)_0$
1	306,5	24 251	84,50	5	195,0	13 185	53,61
2	236,8	17 334	65,19	10	181,1	11 801	49,75
3	213,6	15 029	58,70	15	176,5	11 340	48,50
4	202,0	13 876	55,54	20	174,0	11 109	47,80



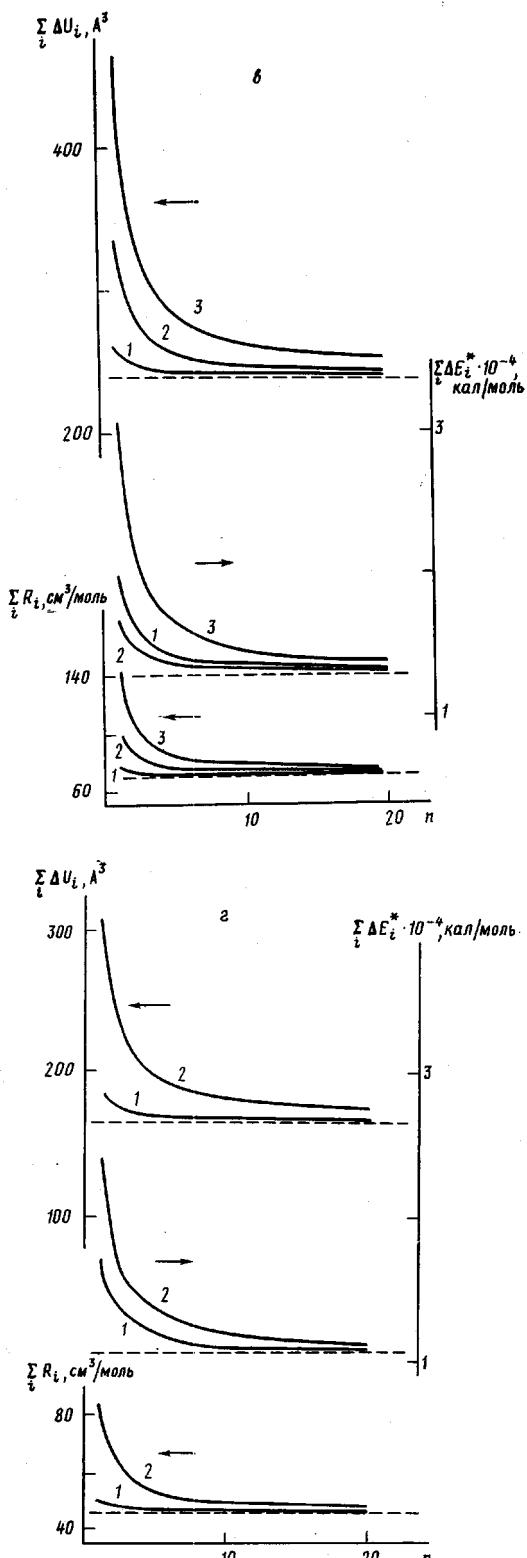


Рис. 1. Зависимость $\sum_i \Delta U_i$, $\sum_i \Delta E_i^*$ и $\sum_i R_i$ от n для ПММА (а),
ПС (б), ПК (в) и ПЭТФ (г). Номера кривых соответствуют номерам
образцов

кривых, асимптотически приближающихся к значениям $\left(\sum_i \Delta U_i\right)_0$, $\left(\sum_i \Delta E_i^*\right)_0$ и $\left(\sum_i R_i\right)_0$, характерным для повторяющегося звена полимера.

При этом вид кривых неодинаков для различных концевых групп полимера. В ряде случаев, когда концевые группы не вносят существенного вклада в рассматриваемые характеристики, даже при малых n значения $\left(\sum_i \Delta U_i\right)_0$, $\left(\sum_i \Delta E_i^*\right)_0$ и $\left(\sum_i R_i\right)_0$ незначительно отличаются от асимптотических, характерных для данной цепи. Если же концевая группа имеет значительный ван-дер-ваальсов объем, то ее вклад в физические характеристики становится весьма значительным, и величины $\left(\sum_i \Delta U_i\right)_0$, $\left(\sum_i \Delta E_i^*\right)_0$ и $\left(\sum_i R_i\right)_0$ при малых n очень существенно отличаются от асимптотических. Приближение к асимптоте наступает (в зависимости от типа концевой группы) при $n=10-20$, что иногда принимают за величину сегмента цепи. Такая картина характерна, например, для ПММА-4, когда в качестве инициатора при полимеризации ММА используется перекись бензоила.

Анализируя полученные результаты, можно выявить и некоторые другие закономерности влияния химического строения концевых групп на физические характеристики полимеров. Так, на ван-дер-ваальсов объем усредненного повторяющегося звена полимера, естественно, основное влияние оказывает объем самих концевых групп. То же самое можно сказать и о молекулярной рефракции. Рассмотрение рис. 1 подтверждает это заключение. Для системы ПММА-1, ПММА-2 и ПММА-3 ван-дер-ваальсов объем и молекулярная рефракция слабо зависят от n . Это хорошо видно из рассмотрения кривых 1-3 на рис. 1, а. То же самое для данных систем можно сказать и относительно энергии когезии. Это связано с тем, что концевые группы в случае ПММА-1, ПММА-2 и ПММА-3 не обладают каким-либо специфическим межмолекулярным взаимодействием и поэтому не приводят к существенному изменению энергии когезии. Наличие же объемистых концевых групп, существенно отличных по химическому строению от повторяющегося звена полимера, приводит кному изменению всех рассмотренных характеристик (рис. 1, а, кривые 4, 5). Все сказанное выше в равной степени относится и к системам на основе ПС (рис. 1, б).

По другому ведут себя системы, которые содержат концевые группы хотя и малого объема, но обладающие сильным специфическим межмолекулярным взаимодействием. Это могут быть, например, концевые ОН-группы в случае ПЭТФ и ПК. Такая специфика строения концевых групп приводит к иным закономерностям: характеристики, связанные с объемом и молекулярной рефракцией, изменяются с величиной n незначительно; энергия же когезии, где специфическое межмолекулярное взаимодействие играет очень существенную роль, изменяется весьма значительно с ростом n (рис. 1, в, г). Все это необходимо учитывать при анализе влияния степени полимеризации (на начальных стадиях ее процесса) на измеряемые физические характеристики.

Выше были проанализированы физические характеристики ряда полимеров в зависимости от длины цепи, которые являются исходными для оценки физических параметров полимерных тел. Так, по величине ван-дер-ваальсова объема $\sum_i \Delta U_i$ и энергии когезии $\sum_i \Delta E_i^*$ можно рас-

считывать такой важный параметр вещества, как плотность энергии когезии, или параметр растворимости Гильдебранда. Представляет интерес найти зависимость этого параметра b от n при переходе от мономера к димеру, тримеру и т. д.

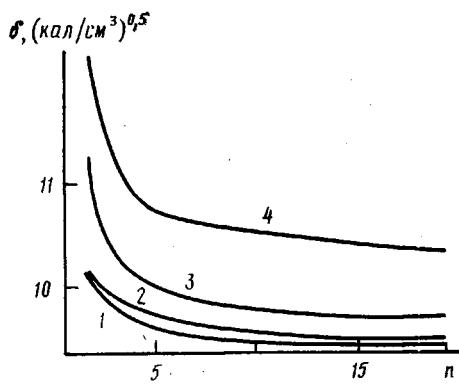


Рис. 2

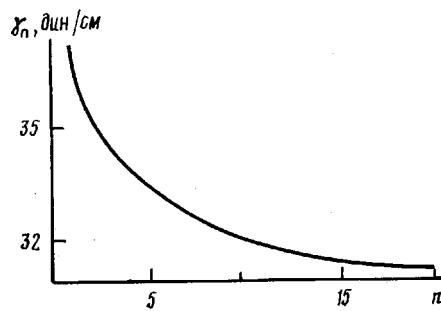


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости параметра растворимости δ от степени полимеризации n для ПС (1), ПММА-5 (2), ПК-4 (3) и ПЭТФ-4 (4)

Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения γ_p от n для ПММА-5

Величины δ рассчитывали по формуле [1, 2]

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \Delta E_i}{N_A \sum_i \Delta U_i}}, \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро. Такие расчеты были проведены в данной работе для систем ПММА-4, ПС-4, ПЭТФ-4 и ПК-4. Результаты расчета в виде зависимости δ от n показаны на рис. 2. Можно видеть, что для некоторых систем (ПММА-4, ПС-4) независимо от того, содержат ли они объемистые концевые группы или нет, параметр растворимости существенно зависит от n . Это связано с тем, что наличие концевых OH-групп в этих полимерах приводит к возникновению водородных связей, что требует введения инкрементов ΔE_h^* , учитывающих вклад энергии водородных связей в общую энергию когезии. По мере увеличения n вклад этих связей ослабевает и при $n=10-20$ практически не проявляется.

Помимо параметра растворимости существенный интерес представляют также рассмотрение влияния химического строения концевых групп на поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение γ_p рассчитывали по соотношению [4]

$$\gamma_p = C_j \frac{\sum_i \Delta E_i}{\left(\sum_i \Delta U_i \right)^{m^h}}, \quad (2)$$

где m — число атомов в повторяющемся звене полимера; C_j — константа, зависящая от принадлежности полимера к определенному ряду химических соединений (см. ниже); смысл остальных величин такой же, как и в предыдущих расчетах.

Величину γ_p удобно рассчитывать с помощью параметра растворимости δ . Учитывая, что, согласно формуле (1),

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i}{N_A \sum_i \Delta U_i} \quad (3)$$

и подставляя выражение (3) в уравнение (2), получаем

$$\gamma_n = C_j \frac{\left(\sum_i \Delta U_i \right)^{1/2}}{m^{1/2}} \quad (4)$$

или

$$\gamma_n = D_j \left(\frac{\sum_i \Delta U_i}{m} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где $D_j = C_j N_A$ (D_j — параметр, как и C_j , зависящий от принадлежности полимера к данному ряду). Проведенные в данной работе расчеты с учетом значений C_j , заимствованных из работы [4], показали, что для неполярных полимеров (углеводородов, простых полизифиров и т. д.) $D_{1,n} = 0,0769$. Для полярных полимеров, содержащих сложноэфирные, амидные и другие группировки, $D_{1,n} = 0,0452$. Для полимеров, содержащих гидроксильные и кислотные группы (сильное водородное связывание), $D_2 = 0,0287$; для полимеров, содержащих нитрильные группы, $D_3 = 0,0361$. При этом если ван-дер-ваальсов объем выражен в A^3 , а плотность энергии когезии δ^2 в $\text{Дж}/\text{см}^3$, то поверхностное натяжение, рассчитываемое по формуле (5), определяется в $\text{дин}/\text{см}$.

Такие расчеты были проведены для указанных выше систем, и в качестве примера на рис. 3 показана зависимость поверхностного натяжения γ_n от степени полимеризации n для ПММА-5. Видно, что поверхностное натяжение убывает с ростом n , стремясь к предельному значению, характерному для ПММА.

Таким образом, рассмотрение влияния химического строения концевых групп полимеров на их молекулярные характеристики и макроскопические свойства показывает, что это влияние может быть весьма различным. Наличие объемистых концевых групп оказывается прежде всего на ван-дер-ваальсовом объеме «усредненного» звена, энергии когезии и молекулярной рефракции. Присутствие небольших по объему, но обладающих специфическим межмолекулярным взаимодействием групп (типа гидроксильных), оказывает основное влияние на энергию когезии и параметр растворимости, а также на поверхностное натяжение, мало влияя на ван-дер-ваальсов объем и молекулярную рефракцию. Рассматривая зависимость каких-либо физических свойств от длины цепи n , эти факторы совершенно необходимо учитывать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
2. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
3. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л., 1974. 400 с.
4. Аскадский А. А., Матвеевым М. С., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 753.

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

Поступила в редакцию
14.04.88

A. A. Askadskii

CONSIDERATION OF THE ROLE OF END GROUPS IN ANALYSIS OF POLYMER PROPERTIES

Summary

The effect of the chemical structure of end groups of some polymers on their physical characteristics has been analysed. Depending on the type of the initiator of polymerization this effect was shown to be essential, especially for small degrees of polymerization. The effect was analysed for PMMA, PS, PETP, PC on the basis of bisphenol A. The role of the Van der Waals volume and polarity of end groups in evaluation of molecular refraction, cohesion energy, solubility parameters and surface tension was shown. The values of degrees of polymerization when the effect of end groups became negligible were determined.