

## ВОЗМОЖНОСТИ СОЧЕТАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Суров Г. В., Булатов В. В.  
Слонимский Г. Л., Коршак В. В.

В настоящее время в связи с использованием полимеров в самых различных областях существенно усложняются требования к их физическим свойствам. Возникают задачи, для решения которых необходимы полимеры, обладающие комбинацией ряда физических свойств, одновременно попадающих в заранее заданные интервалы значений их характеристик.

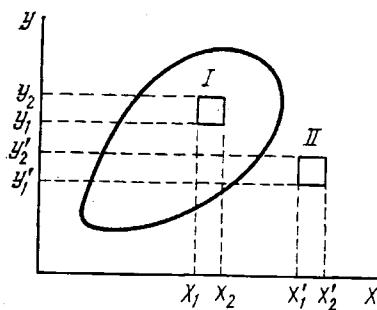


Рис. 1. Схематическое изображение области совместимости свойств  $X$  и  $Y$

Встает вопрос о возможности совмещения свойств полимеров. В настоящей работе описывается способ его решения с помощью «диаграмм совместимости», который состоит в следующем: допустим, для большой группы полимеров (из эксперимента или из расчета) известны значения параметров двух каких-либо физических свойств. Построим диаграмму, на которой каждому полимеру соответствует определенная точка (рис. 1), где на оси  $X$  отложены значения параметра первого свойства, а на оси  $Y$  — второго. Все эти точки помещаются внутри некоторой области, которую можно обвести контуром. Эта область названа «областью совместимости»

указанных физических свойств для данной группы полимеров. Следует обратить внимание на то, что плотность распределения точек по области может быть весьма неравномерна. Такие диаграммы позволяют без затрат дополнительного труда оценивать возможность существования полимеров с заданными свойствами. Действительно, пусть заданы интервалы ( $X_2 - X_1$ ) и ( $Y_2 - Y_1$ ) значений свойств, которыми должен обладать полимер. Если область, определяемая этими интервалами, попадает на диаграмме в область совместимости и там присутствуют некоторые точки, то есть возможность существования такого полимера (случай I). В противном случае искать нужный полимер среди полимеров данных классов маловероятно (случай II).

Для построения диаграмм совместимости подобного рода можно воспользоваться либо экспериментальными данными по различным физическим свойствам полимеров, либо расчетными данными. Можно также воспользоваться комбинацией этих данных, что и было проделано в настоящей работе. Для расчета различных физических свойств полимеров использовали программу для ЭВМ, предложенную в работе [1]. Сущность этой программы заключается в следующем.

1. Расчет физических свойств проводится на основе формул, обобщенных в монографии [2]. Эти формулы основаны на использовании принципа аддитивности.

2. Повторяющееся звено полимера «конструируется» из двух блоков-заготовок (фрагментов), для которых в память ЭВМ занесены ван-дер-ваальсовы объемы и наборы соответствующих инкрементов для каждого свойства. Всего такие данные были занесены для 194 фрагментов. Напри-

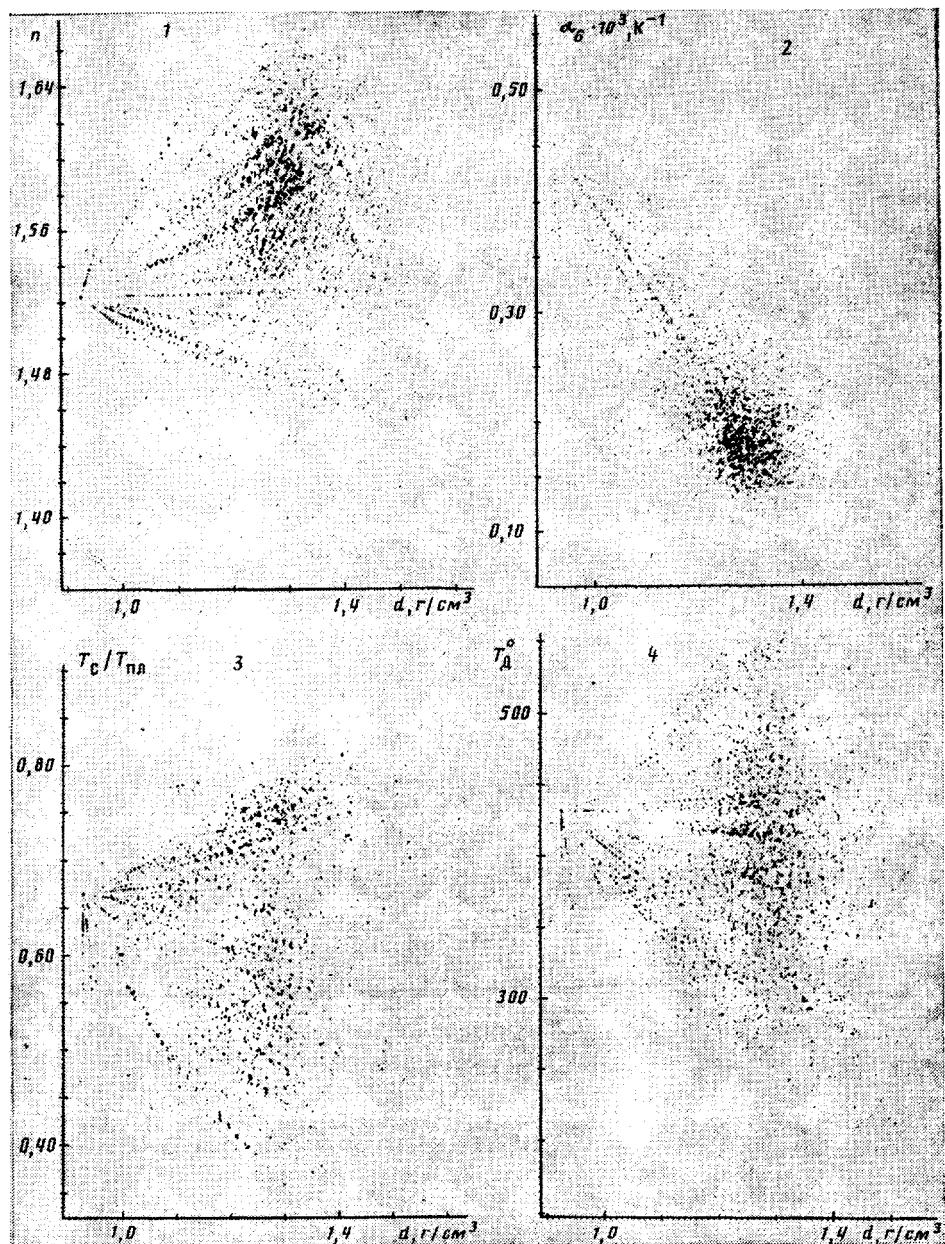


Рис. 2 (1-4)

мер, в случае ПП повторяющееся звено конструируется из двух фраг-

ментов  $\text{CH}_3$   
 $\text{C}-\boxed{\text{CH}}-\text{C}$  и  $\text{C}-\boxed{\text{CH}_2}-\text{C}$ , обведенных пунктиром.

3. В память ЭВМ занесена также возможность или невозможность химического присоединения двух блоков-заготовок друг к другу. На основании этого ЭВМ осуществляет конструирование полимеров, комбинируя попарно эти блоки-заготовки с учетом возможности их химического связывания.

Эта программа была использована для построения областей совместности разнообразных физических свойств полимеров. Среди этих свойств

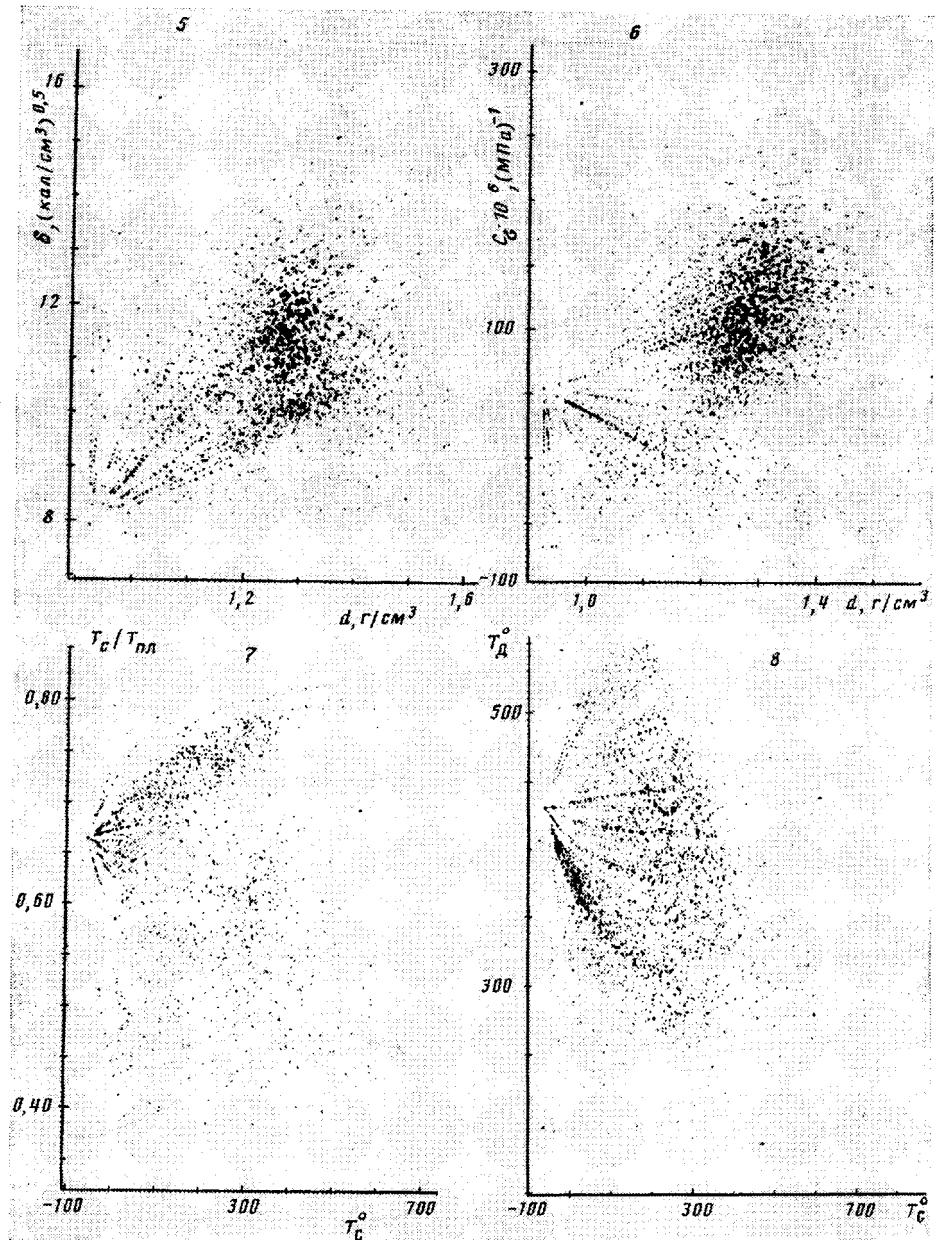


Рис. 2 (5-8)

плотность  $d$ , показатель преломления  $n$ , температура стеклования  $T_c$ , отношение температуры стеклования к температуре плавления  $T_c/T_{pl}$ , температура начала интенсивной термической деструкции  $T_d$ , параметр растворимости Гильдебранда  $\delta$  (плотность энергии когезии), коэффициент оптической чувствительности по напряжению  $C_0$ .

В данной работе с помощью ЭВМ построено 27 диаграмм, отражающих совместимость любых из двух перечисленных физических свойств полимеров. Формулы, с помощью которых можно проследить связь между двумя заданными параметрами свойств, показаны в таблице. В ней номер формулы соответствует номеру диаграммы на рис. 2. Диаграммы строятся следующим образом: на первом этапе из 194 заложенных в машину



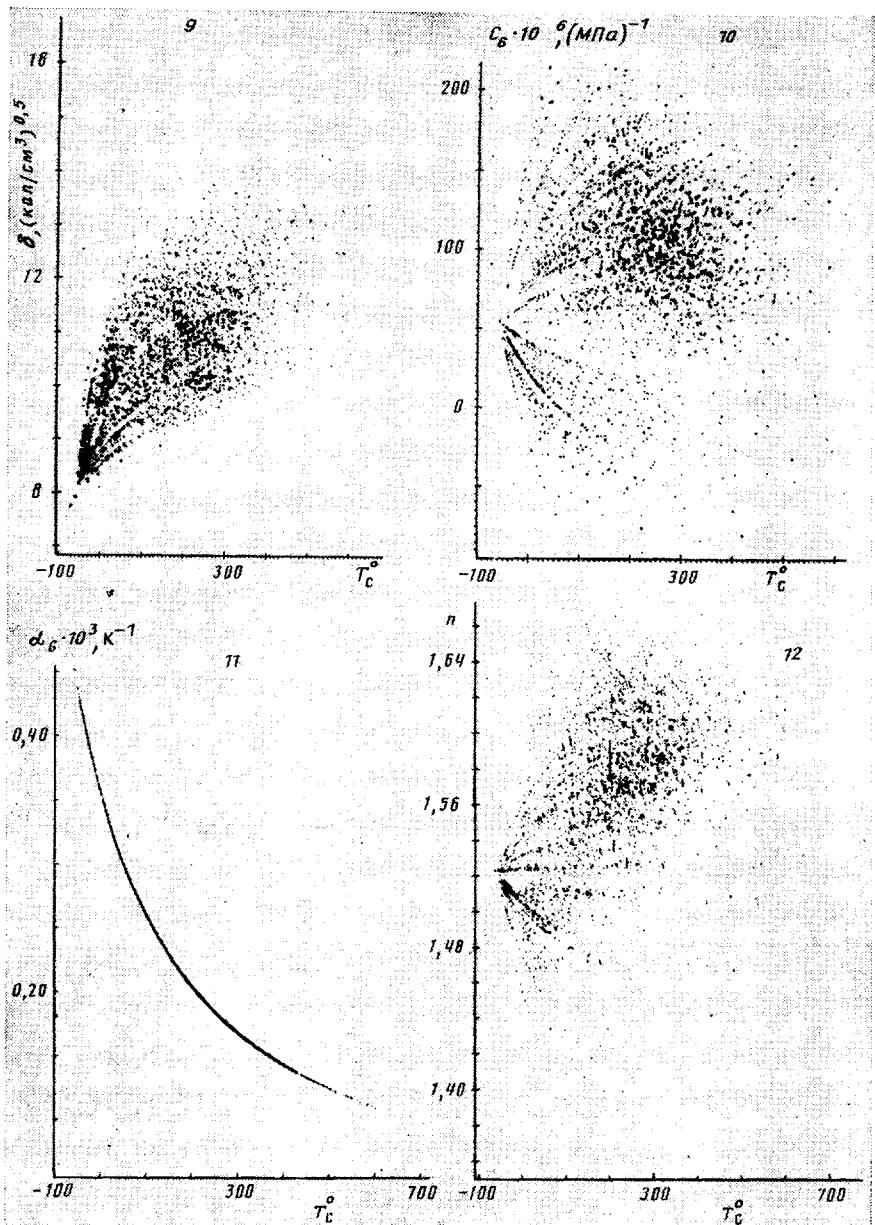


Рис. 2 (9–12)

фрагментов конструировали по заданному закону все возможные полимеры, содержащие по два фрагмента в повторяющемся звене. Таких полимеров может быть 4741, причем часть из них — реальные полимеры, для которых свойства известны. Для этих полимеров (по принципу аддитивности вкладов различных атомов и атомных групп в рассматриваемую характеристику) вычисляются и запоминаются любые два параметра наперед заданных физических свойств (например,  $T_c$  и плотность  $d$ ). Далее с помощью комплекса программ ГРАФОР строится диаграмма, в которой по оси  $X$  отложена характеристика одного из свойств, а по оси  $Y$  — другого свойства. Для ускорения работы графопостроителя массивы  $X$  и  $Y$  размерности 4741 разбиты на подмассивы по 50 элементов

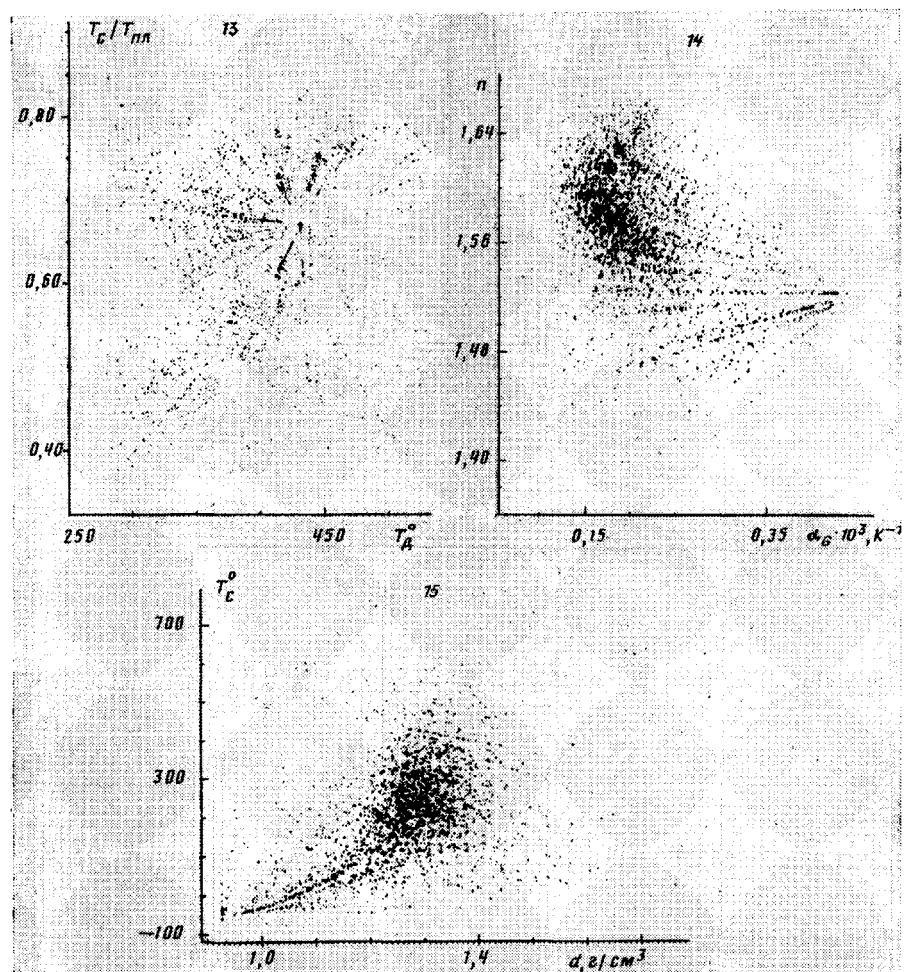


Рис. 2 (13-15)

в каждом. Внутри подмассивов  $X$  производится перестановка элементов в порядке возрастания. Внутри подмассивов  $Y$  элементы переставляются соответственно элементам подмассива  $X$ .

Таким образом были построены диаграммы, показанные на рис. 2, с помощью которых можно судить о совместимости различных свойств полимеров. Обращают на себя внимание некоторые особенности данных диаграмм.

Совместимость свойств полимеров в подавляющем большинстве случаев наблюдается в очень широком интервале их значений. Исключение составляет диаграмма, на которой в качестве  $X$  отложен термический коэффициент объемного расширения  $\alpha_g$  в стеклообразном состоянии, а в качестве  $Y$  — температура стеклования  $T_c$ . Область совместимости имеет вид гиперболы, что следует непосредственно из формулы 11 в таблице.

Все области совместимости имеют разную плотность. Это означает, что существуют подобласти совместимости, в которых находится основная масса полимеров, и именно из этих подобластей легче всего выбрать химическое строение полимеров, которые удовлетворяли бы двум заданным свойствам.

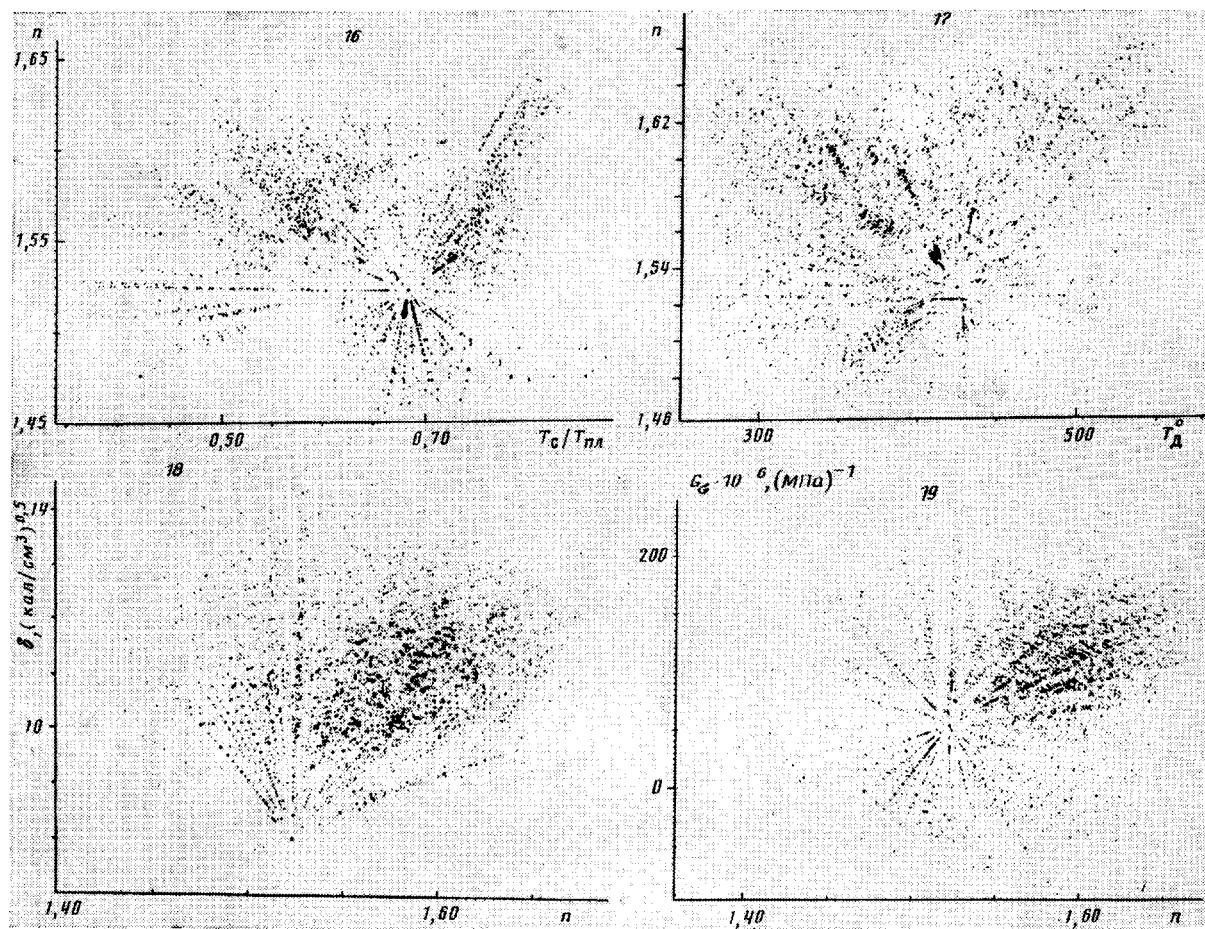


Рис. 2 (16-19)

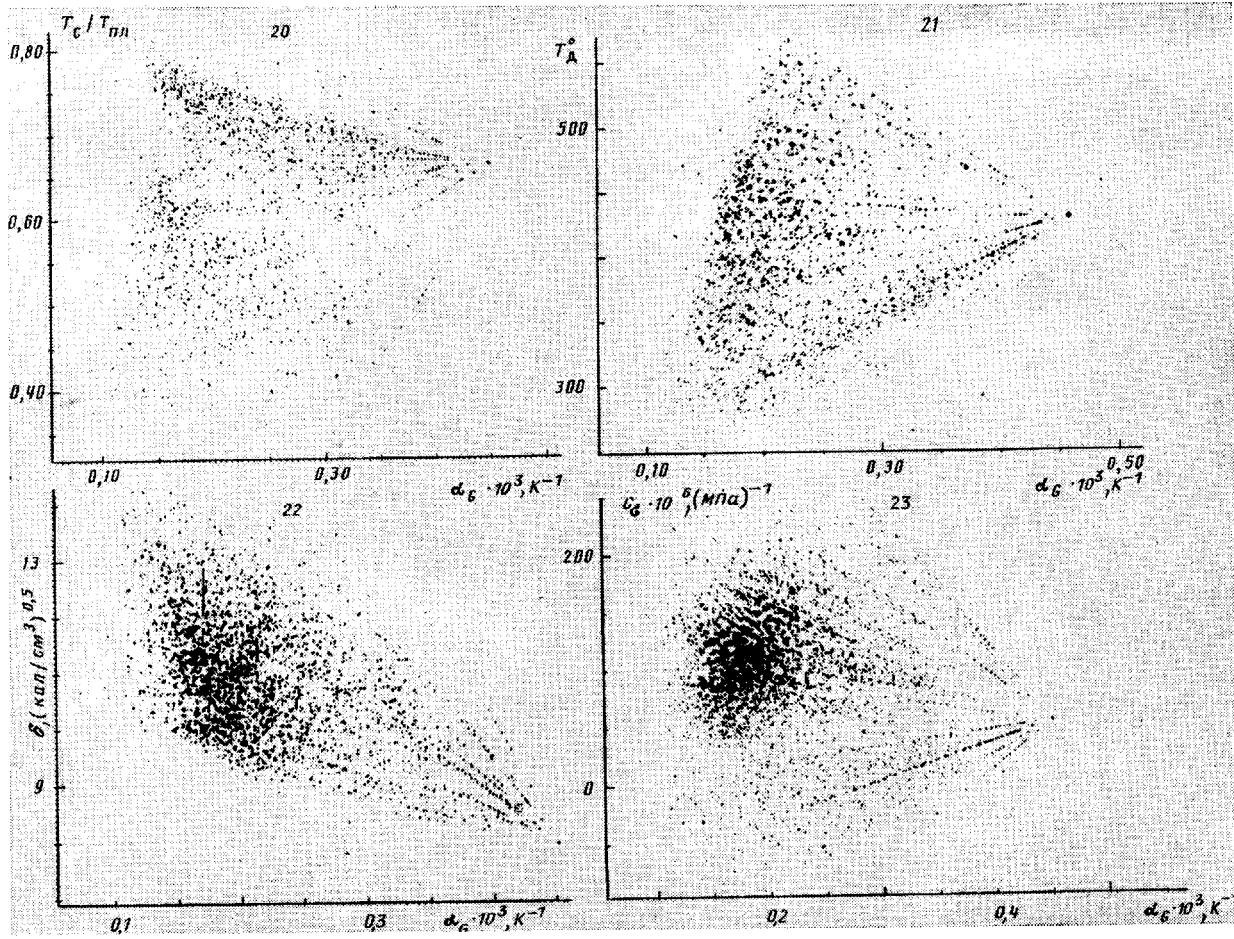


Рис. 2 (20–23)

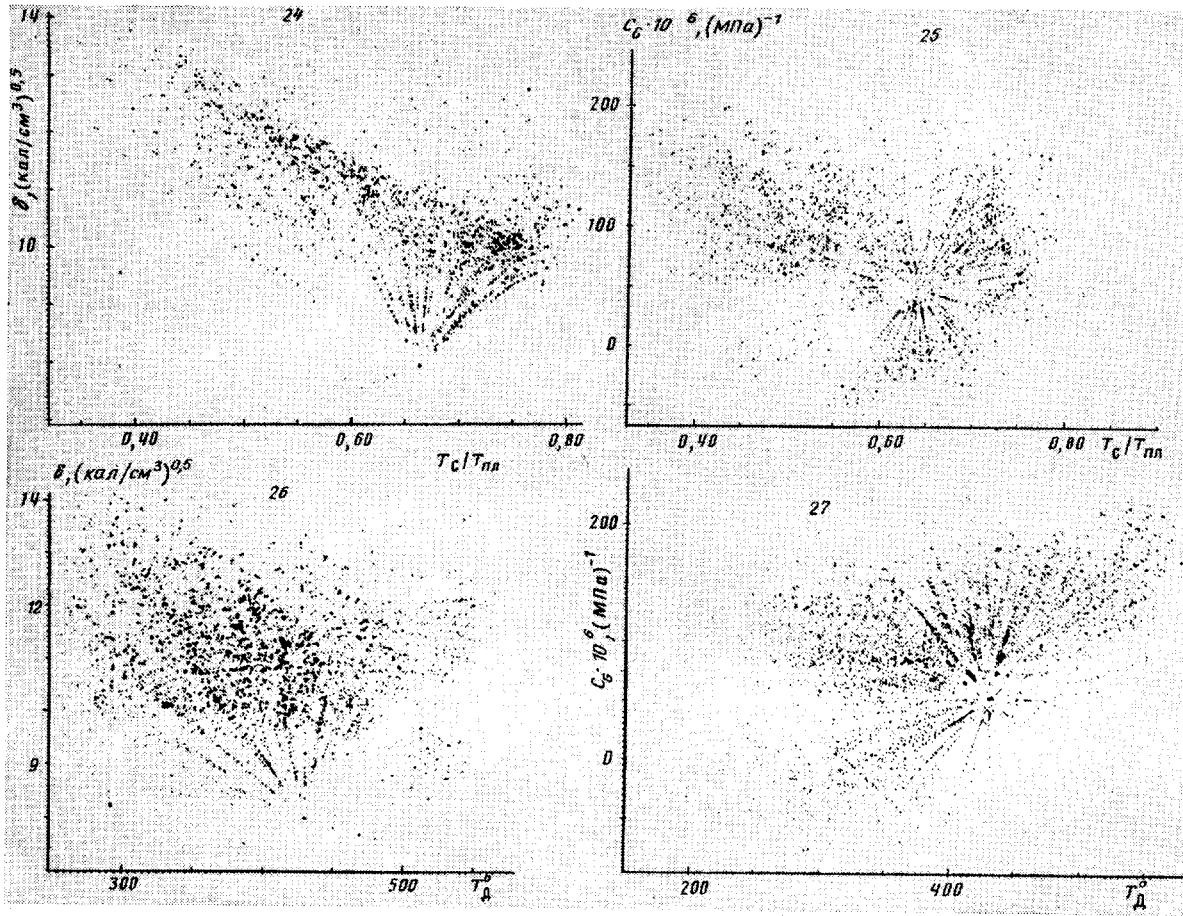


Рис. 2. Диаграммы совместности различных свойств полимеров. Цифры соответствуют номерам формул в таблице

На всех диаграммах можно проследить наличие отчетливо выраженных зависимостей одного свойства от другого. Каждая из этих зависимостей характеризует определенные ряды полимеров, например полиэфиры, полиамиды, полииимида и т. д.

На каждой из диаграмм (за исключением 11) имеется точка, от которой отходят эти зависимости. Это связано с особенностью программы [1], в которой в качестве исходных фрагментов из числа 194 заложено несколько гомологов  $-(-\text{CH}_2)_n-$  до  $n=20$ , и точка, из которой исходят эти зависимости, характеризует ПЭ.

Остальные особенности, присущие каждой из диаграмм, хорошо видны на соответствующих рисунках. Имея эти диаграммы, можно прогнозировать возможность получения полимеров, которые обладали бы необходимой совместимостью одного из нескольких свойств. Например, если нужно получить полимеры с коэффициентами оптической чувствительности  $C_o \approx 1 \cdot 10^{-4}$  МПа<sup>-1</sup> и с  $T_c \approx 300^\circ$ , то это сделать легко, поскольку точка, соответствующая этим координатам, попадает в наиболее плотную часть диаграммы 10 рис. 2. Если же требуется получить полимер, у которого при том же коэффициенте оптической чувствительности температура стеклования была бы  $\sim 500^\circ$ , то это сделать трудно, а требование к  $T_c = 600^\circ$  при той же величине  $C_o$  нереально, поскольку точка, соответствующая этим координатам, выходит за границы области совместимости. Такой анализ легко может быть проделан для любой из представленных диаграмм, а также из их совокупности, что позволяет прогнозировать возможность получения полимеров с комплексом заданных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Матвеева Т. П., Чистяков А. Л., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2433.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. И. Несмейнова  
АН СССР

Поступила в редакцию:  
22.VII.1988:

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