

УДК 541.64 : 539.2

© 1991 г. А. А. Аскадский, О. В. Коврига

## О ВЛИЯНИИ РАЗВЕТВЛЕНИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

Проанализировано влияние длины и характера распределения разветвлений на ряд физических характеристик полимеров — температуру стеклования, термический коэффициент объемного расширения, показатель преломления, параметр растворимости Гильдебранда, поверхностную энергию. Расчетным путем найдено, что наибольшее влияние на физические характеристики оказывают короткоцепочечные разветвления, поскольку они приводят к существенному изменению химического строения полимерной системы. Влияние длинноцепочечных разветвлений зависит от отличия их химического строения от структуры основной цепи и в меньшей степени от характера их расположения вдоль основной цепи. Наблюдается аддитивный характер изменения свойств в зависимости от степени длинноцепочечного разветвления. Наиболее резко физические характеристики полимера меняются при структуре разветвлений в виде дерева.

В предыдущих работах было проанализировано влияние концевых групп полимеров [1] и степени сшивания [2] на различные физические свойства полимеров. Было показано, что при малой ММ влияние концевых групп становится решающим, когда число повторяющихся звеньев сводится к минимуму вплоть до димера. При образовании сетки свойства также качественным образом меняются, когда расстояние между узлами сшивок становится малым (межузловой фрагмент включает 1–4 повторяющихся звена).

В данной работе проанализировано влияние разветвлений полимерных цепей на их физические свойства, что важно при создании конструкционных материалов из полимеров различной ММ и степени разветвления, а также из привитых сополимеров. В общем случае количество возможных вариантов разветвлений цепи может быть достаточно велико. Рассмотрим основные из них, схематически изображенные на рис. 1, где показана основная цепь и возможные варианты ответвлений.

В простейшем (но менее вероятном) случае ответвления могут иметь одинаковую длину и располагаться в каждом повторяющемся звене (рис. 1, а). Другой вариант соответствует ответвлениям одинаковой длины, которые равномерно распределены по основной цепи через определенное число звеньев (рис. 1, б). Третий вариант соответствует случаю, когда имеются ответвления разной длины, но они равномерно распределяются вдоль основной цепи через определенное число звеньев (рис. 1, в). Далее возможен вариант, когда имеются ответвления разной длины и они распределены вдоль основной цепи случайным образом (рис. 1, г).

Рассмотрим еще два варианта. По одному из них ответвления разной длины распределены вдоль основной цепи случайным образом, и в каждом ответвлении имеется еще по одному ответвлению, имеющему различную длину (рис. 1, д). Естественно, что этот общий случай может включать и частные случаи, когда ответвления одинаковы и распределены вдоль цепи равномерно, а вторичные ответвления одинаковые или разные и т. д. Еще один принципиальный случай — это разветвление в

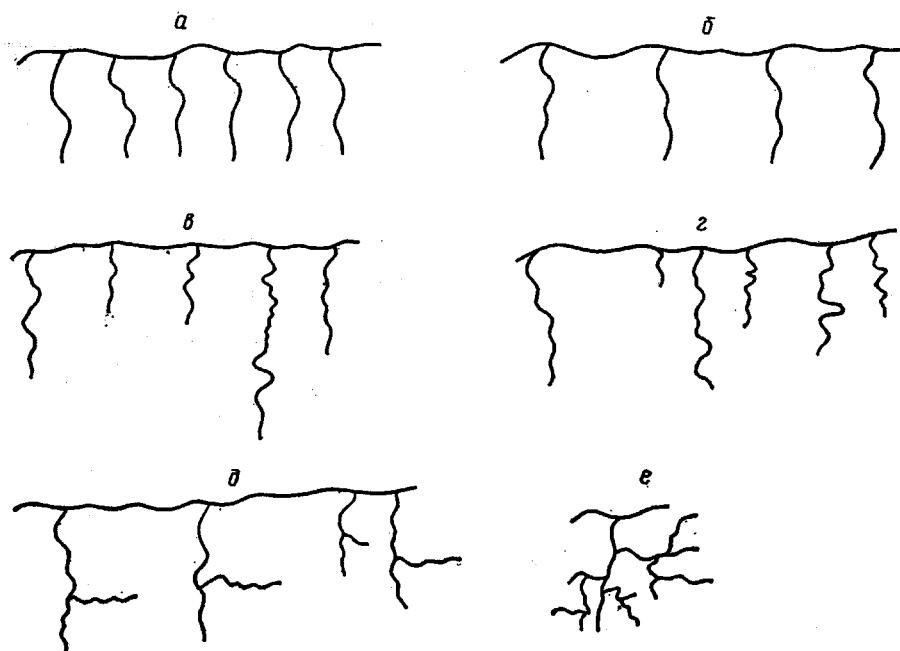
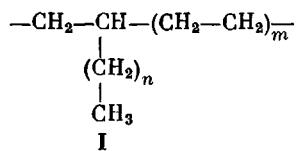


Рис. 1. Схематическое изображение разветвлений различного рода. Пояснения в тексте

виде дерева (рис. 1, e). Здесь появление каждого нового ответвления влечет за собой появление еще одного ответвления.

Во всех рассмотренных случаях ответвления могут иметь либо одну и ту же химическую природу по отношению к главной цепи, либо различную природу. Случай, когда ответвления имеют иную химическую природу по сравнению с главной цепью полимера, соответствует привитым сополимерам. В таких системах в большинстве случаев из-за термодинамической несовместимости основной и привитой цепи происходит микрофазовое расслоение. При этом каждая фаза может иметь, например, свою температуру стеклования, которая, однако, во многих случаях отличается от температуры стеклования индивидуальных компонентов. Поэтому рассчитывать величину  $T_c$  для привитых сополимеров можно только при полной совместимости исходного и привитого полимеров. Однако можно решать и обратную задачу — по температурам релаксационных переходов в каждой фазе оценивать ее состав, считая, что в каждую из фаз включено определенное количество инородных звеньев. Эти вопросы выходят за рамки данной работы; в ней свойства привитых сополимеров не рассматриваются.

В гомополимерах ответвления могут присоединяться непосредственно к основной цепи путем замещения одного из атомов или присоединяться через развязку другой химической природы. Рассмотрим все эти варианты на конкретных примерах. В качестве одного из модельных полимеров для такого рассмотрения выберем ПЭ и его производные



Рассмотрение начнем с такой физической характеристики, как температура стеклования  $T_c$ . Предварительно заметим, что если  $m=0$ , то имеем случай, изображенный на рис. 1, а, когда ответвления имеют одинаковую длину и расположены в каждом повторяющемся звене. Рассмотрим ход расчета для этой структуры в деталях. Температура стекло-

вания рассчитывается по формуле [3]

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

где  $\sum_i \Delta V_i$  – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов  $\Delta V_i$  отдельных атомов;  $a_i$  – инкременты, характеризующие вклад каждого атома в слабое дисперсионное взаимодействие;  $b_i$  – инкременты, характеризующие вклад отдельных полярных групп в сильное межмолекулярное взаимодействие (диполь-дипольное взаимодействие и водородные связи).

Для структуры, изображенной выше,

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta V_i &= 51,3 + 17,1n + 34,2m (\text{А}^3) \\ \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i &= (185,34 + 80,25n + 160m) \cdot 10^{-3} (\text{А}^3 \cdot \text{К}^{-1}) \end{aligned}$$

При расчете значений  $\sum_i b_i$  необходимо учитывать, что каждое ответвление приводит к необходимости введения одного инкремента  $b_i$ . В результате получаем

$$T_c, \text{К} = \frac{51,3 + 17,1n + 34,2m}{185,34 + 80,25n + 160,5m} \cdot 10^3 \quad (2)$$

Результаты расчета, проведенного по формуле (2), показаны на рис. 2. Видно, что если ответвления находятся в каждом повторяющемся звене ( $m=0$ ), то  $T_c$  очень сильно зависит от числа  $\text{CH}_2$ -групп в ответвлении. С уменьшением  $n$   $T_c$  начинает резко возрастать, когда  $n < 5$ . В этом случае ситуация аналогична той, которая наблюдается при анализе влияния частоты спивки на свойства частосетчатых полимеров [2].

Для случая  $m=0$  имеем ряд разветвленных полимеров, свойства которых изучены экспериментально [4]. Так, например, при  $m=0$  и  $n=0$  имеем ПП, для которого расчетная величина  $T_c$  составляет 277 К, а экспериментальная 263 К. При  $m=0$  и  $n=1$  имеем полибутен-1, для которого расчетная величина  $T_c$  составляет 258 К, а экспериментальная 248 К. Такая же сходимость, характерная для метода инкрементов, наблюдается и для других полимеров при  $m=0$  и  $n=2$  и 6.

Если ответвления разрежены ( $m > 0$ ), то влияние числа звеньев в ответвлении на  $T_c$  снижается и, когда ответвления становятся достаточно редкими ( $m=10$ ), длина ответвлений практически не влияет на  $T_c$  (заметим, кстати, что, когда  $m \rightarrow \infty$ , это соответствует звездообразному полимеру).

Теперь рассмотрим случай, когда ответвления в ПЭ распределены случайнным образом вдоль цепи, причем, эти ответвления имеют разную длину. Допустим, что величина  $m$  подчиняется случайному распределению

$$F(m) = 1 - e^{m/m_{cp}} \quad (m \geq 0), \quad (3)$$

где  $m_{cp}$  – средняя величина  $m$ .

Функция плотности распределения имеет вид

$$f(m) = \frac{1}{m_{cp}} \cdot e^{-m/m_{cp}} \quad (4)$$

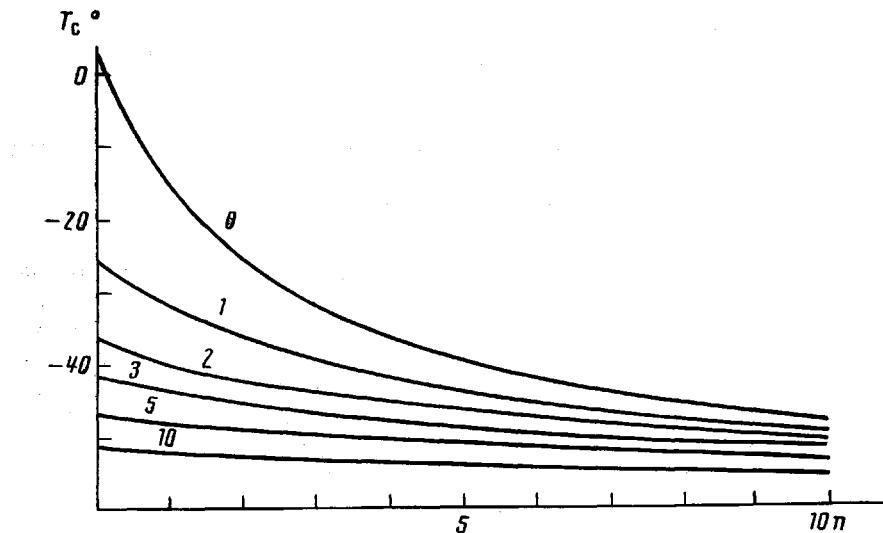


Рис. 2. Зависимости температуры стеклования  $T_c$  от  $n$  для структуры I. Здесь и на рис. 4 цифры у кривых – значения  $m$

Допустим также, что степень полимеризации ответвлений подчиняется распределению Флори

$$q(n) = \gamma^2 n e^{-\gamma n}, \quad (5)$$

где  $\gamma = \frac{1}{n_w}$ ,  $n_w$  – средневесовая величина  $n$ .

Для дальнейших расчетов примем, что предельная величина  $n=10$ . Тогда число звеньев в ответвлении определится из соотношения

$$n_{\text{отв}} = \sum_{i=1}^{i=n_K} i^2 \gamma^2 e^{-\gamma i} \quad (6)$$

Формула для расчета температуры стеклования  $T_c$  с учетом всего изложенного выше для химической структуры I имеет вид

$$T_c = \frac{51,3 + 17,1 \sum_{i=1}^{i=n_K} i^2 \gamma^2 e^{-\gamma i} + 34,2 \sum_{j=1}^{j=m_K} j \beta e^{-j \beta}}{185,3 + 80,25 \sum_{i=1}^{i=n_K} i^2 \gamma^2 e^{-\gamma i} + 160,5 \sum_{j=1}^{j=m_K} j \beta e^{-j \beta}}, \quad (7)$$

где  $\beta = \frac{1}{m_{cp}}$ . (Здесь и в формулах (8)–(10) и (12) даны величины  $T_c \cdot 10^{-3}$ ).

Результаты расчета, проведенного по формуле (7), показаны на рис. 3. Характер зависимости  $T_c$  от  $n_w$  аналогичен зависимости  $T_c$  от  $n$ , с той лишь разницей, что зависимости  $T_c$  от  $n_w$  более плавные, чем зависимости  $T_c$  от  $n$ . В целом результаты проведенных расчетов для разветвленного ПЭ показывают, что наибольшее влияние на температуру стеклования оказывают короткоцепочечные ответвления, часто расположенные вдоль основной цепи.

Перейдем к следующему варианту разветвлений, когда в самом ответвлении появляются новые ответвления. В этом случае структурная

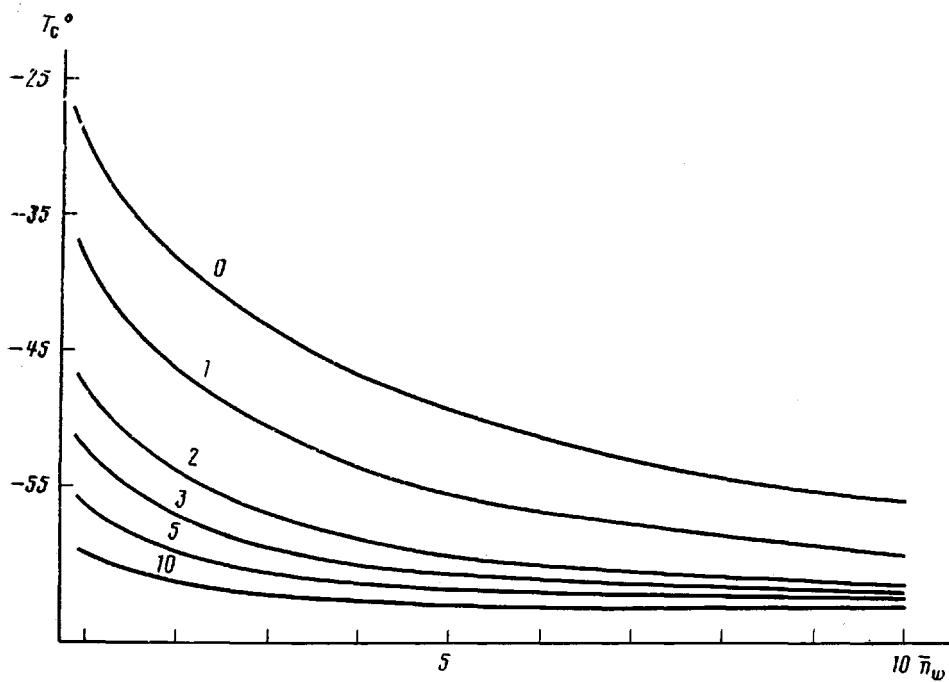
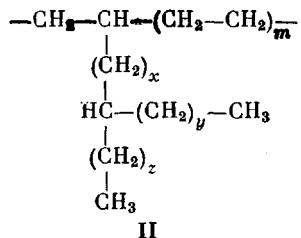


Рис. 3. Зависимости  $T_c$  от  $\bar{n}_w$  для структуры I. Здесь и на рис. 6 цифры у кривых — значения  $m_{ep}$

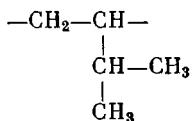
Формула разветвленного ПЭ имеет вид



Это соответствует схеме на рис. 1, д. Для этого случая формула для расчета  $T_c$  имеет вид

$$T_c = \frac{85,3 + 17,1(x+y+z) + 34,2m}{400,97 + 80,25(x+y+z) + 160,39m - 110,8} \quad (8)$$

Смысл обозначений  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $m$  виден из структурной формулы разветвленного ПЭ. Заметим, что если  $x+y+z=0$  и  $m=0$ , то это соответствует полимеру следующего химического строения:



Для этого полимера расчетная температура стеклования составляет 294 К, а экспериментальная 302 К.

Анализ соотношения (8) показывает, что  $T_c$  зависит только от суммы  $(x+y+z)$  и от величины  $m$ . На рис. 4, а показаны зависимости  $T_c$  от  $(x+y+z)$  при различной величине  $m$ , т. е. при различной частоте ответвлений, которая определяется величиной  $1/m$ . Здесь влияние ответвлений примерно такое же, как и в предыдущих случаях. Однако появление вторичных ответвлений приводит к более резкому возрастанию температуры стеклования, что особенно отчетливо проявляется при коротких и частых ( $m=0$ ) разветвлениях.

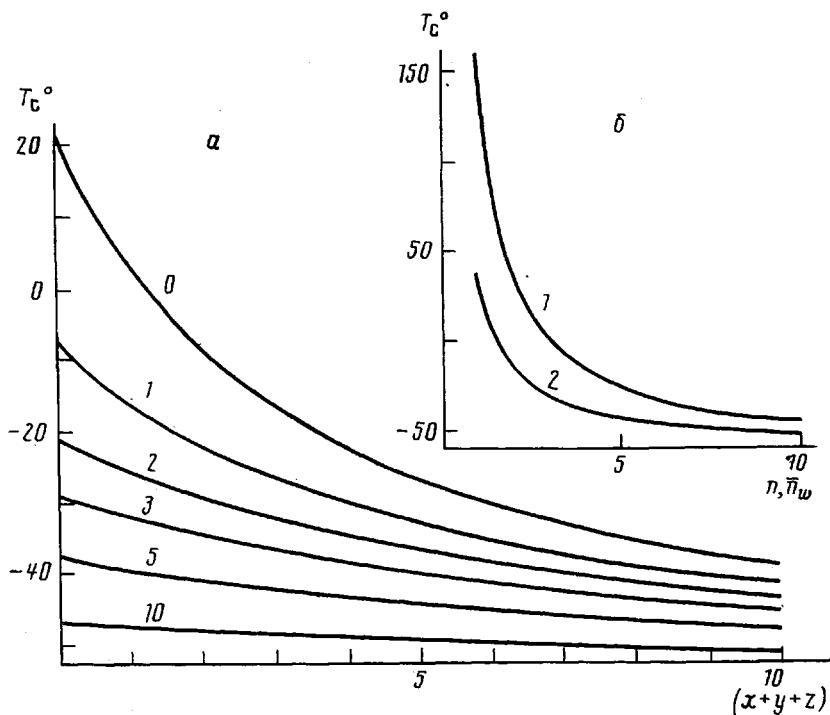
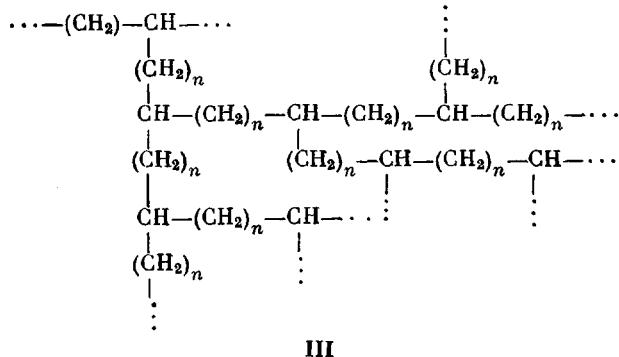


Рис. 4. Зависимости  $T_c$  от  $(x+y+z)$  для структуры II (а) и от  $n$  (1) и  $\bar{n}_w$  (2) для структуры III (б)

Рассмотрим разветвления в виде дерева. В случае ПЭ с трехфункциональным узлом химическое строение такой системы изображено ниже.



При определении  $\sum b_i$  необходимо учитывать, что каждое новое

ответвление приводит к необходимости введения инкремента  $b_i$ , и его влияние становится наиболее ощутимым, когда имеются наиболее короткие ответвления. Если эти ответвления имеют одинаковую длину ( $n = \text{const}$ ), то формула для расчета температуры стеклования, полученная на основе уравнения (1), принимает вид

$$T_c = \frac{17,1n + 11,0}{80,25n - 15,25} \quad (9)$$

Зависимость  $T_c$  от  $n$ , рассчитанная по формуле (9), показана на рис. 4, б. Хорошо видно, что при наличии разветвлений в виде дерева  $T_c$  системы меняется гораздо сильнее, чем во всех предыдущих случаях. Когда ответвления становятся наиболее короткими ( $n=1$ ),  $T_c$  достигает

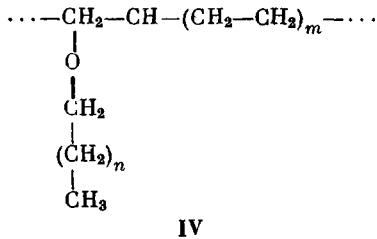
160°; это намного выше, чем  $T_c$  исходного ПЭ. Причина столь резкого повышения  $T_c$  заключается в том, что при коротких разветвлениях химическое строение полимера существенным образом отличается от химического строения ПЭ.

Другой вариант – распределение ответвлений по длинам подчиняется распределению Флори. В этом случае формула для расчета  $T_c$  приобретает вид

$$T_c = \frac{17,1 \sum_{i=1}^{n_K} i^2 \gamma^2 e^{-i\tau} + 11,0}{80,25 \sum_{i=1}^{n_K} i^2 \gamma^2 e^{-i\tau} - 15,25}, \quad (10)$$

а результаты расчета, проведенного по формуле (10), показаны на рис. 4, б. Можно отметить, что в случае наличия распределения ответвлений по длинам зависимость  $T_c$  от  $n_w$  более слабая, чем при ответвлении одинаковой длины; естественно, что сравнение проводится при  $n=n_w$ .

Перейдем теперь к рассмотрению разветвлений одинаковой химической природы по сравнению с основной цепью, но присоединенных к ней через развязку другого химического строения. В качестве примера возьмем структуру разветвленного полимера, изображенную ниже



Частный случай такой системы представляет набор виниловых эфиров с разной величиной  $n$ ; это соответствует случаю, когда величина  $m=0$ . Для такого случая формула для расчета  $T_c$  приобретает вид

$$T_c, \text{K} = \frac{78,1 + 17,1n}{289,4 + 80,25n} \cdot 10^3, \quad (11)$$

и расчеты по соотношению (11) приводят к зависимости  $T_c$  от  $n$ , представленной на рис. 5. Эта зависимость аналогична рассмотренным выше. При этом и в данном случае наблюдается обычное для метода инкрементов согласие расчетных и экспериментальных значений  $T_c$ .

При наличии распределения по длинам ответвлений и их случайном расположении вдоль цепи формула для расчета  $T_c$  приобретает вид

$$T_c, \text{K} = \frac{78,1 + 17,1 \sum_{i=1}^{n_K} i^2 \gamma^2 e^{-i\tau} + 34,2 \sum_{j=1}^{m_K} j \beta e^{-j\beta}}{289,4 + 80,25 \sum_{i=1}^{n_K} i^2 \gamma^2 e^{-i\tau} + 160,5 \sum_{j=1}^{m_K} j \beta e^{-j\beta}} \quad (12)$$

В общем случае зависимость  $T_c$  от среднего числа  $\text{CH}_2$ -групп в ответвлении при различных значениях  $m$  выглядит так, как это показано на рис. 6. Характер этих зависимостей также аналогичен рассмотренным выше для разветвленного ПЭ.

В заключение рассмотрим ряд органических стекол на основе поли-

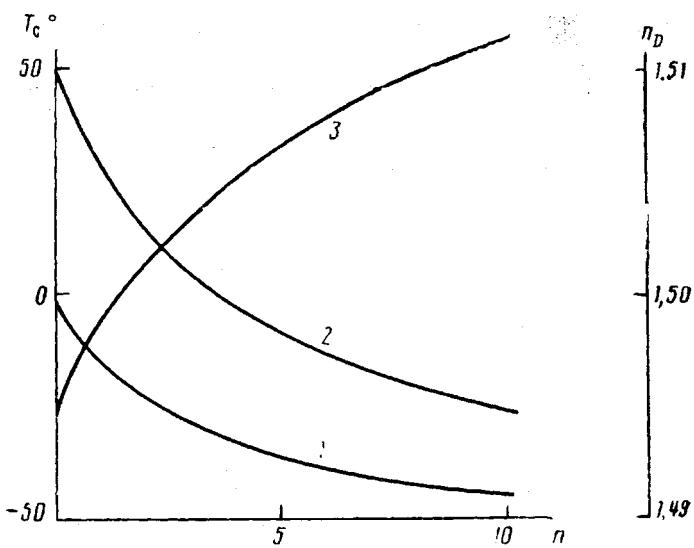


Рис. 5. Зависимость  $T_c$  от  $n$  для структуры IV (1) и зависимости  $T_c$  (2) и  $n_D$  (3) от  $n$  для ряда полиметакрилатов

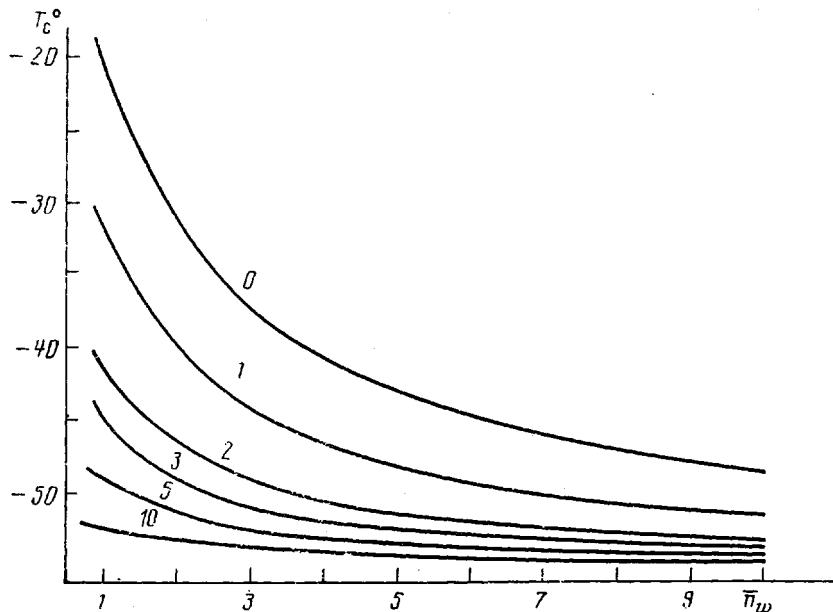
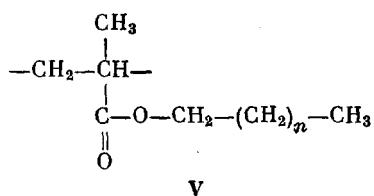


Рис. 6. Зависимости  $T_c$  от  $n_w$  для структуры V

метакрилатов. Общая формула таких систем имеет вид



Поскольку рассматриваемые системы в стеклообразном состоянии являются прозрачными материалами, для них представляет интерес определить не только температуру стеклования, но и показатель преломления  $n_D$ , а также ряд других физических характеристик — термический коэффициент объемного расширения в стеклообразном состоянии  $\alpha_a$ ,

плотность энергии когезии (параметр растворимости Гильдебранда  $\delta$ ), поверхностную энергию  $\gamma$ .

Формула для расчета  $T_c$  для этого ряда разветвленных полимеров, полученная на основе уравнения (1), имеет вид

$$T_c, \text{К} = \frac{113,85 + 17,1n}{355,0 + 80,2n} \cdot 10^3 \quad (13)$$

Параметр растворимости Гильдебранда рассчитывали по соотношению [3]

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (14)$$

где  $\sum_i \Delta E_i$  — эффективная энергия когезии, складывающаяся из энергии слабого дисперсионного взаимодействия и сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи);  $\sum_i \Delta V_i$  — ван-дер-ваальсов объем молекулы жидкости или повторяющегося звена полимера;  $N_A$  — число Авогадро.

$$\delta^2 = \frac{5689 + 646n}{0,6023(113,85 + 17,1n)} \quad (15)$$

Расчет поверхностной энергии проводили по соотношению [5]

$$\gamma = C_j \frac{\sum_i \Delta E_i}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}}}, \quad (16)$$

где  $m$  — число атомов в повторяющемся звене полимера;  $C_j$  — коэффициент, связанный с коэффициентами молекулярной упаковки в объеме полимера и на его поверхности и зависящий от принадлежности полимера к данному классу; в нашем случае  $C_j=0,0751$  [5].

Применимельно к рассматриваемому ряду полиметакрилатов уравнение (16) преобразуется в соотношение

$$\gamma = 0,0751 \frac{(5689 + 646n) \cdot 4,19}{(113,85 + 17,1n)^{\frac{1}{2}} \cdot (18 + 3n)^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

Показатель преломления рассчитывали по соотношению [3]

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{cp}} = \sum_i R_i, \quad (18)$$

где  $\sum_i R_i$  — молекулярная рефракция, складывающаяся из рефракций  $R_i$ ,

присущих каждому атому, и из инкрементов, характеризующих дополнительный вклад особенностей структуры в рефракцию (двойные, тройные связи, ароматические циклы и т. д.);  $k_{cp}$  — средний коэффициент молекулярной упаковки для блочных образцов полимеров.

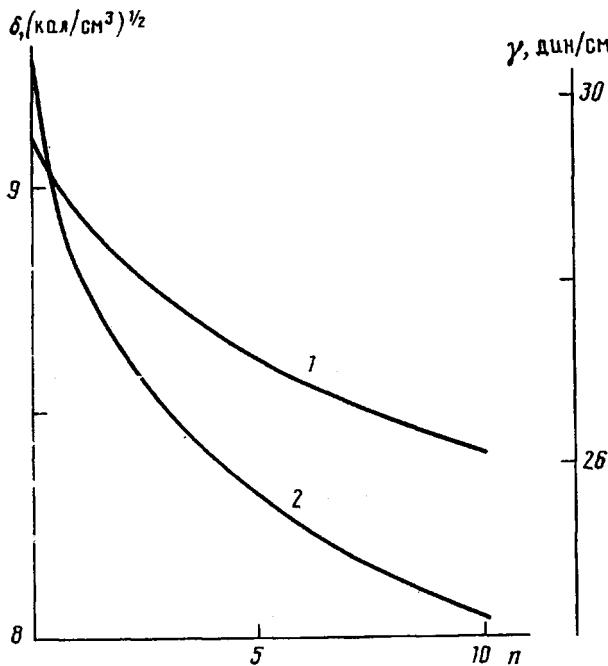


Рис. 7. Зависимости  $\delta$  (1) и  $\gamma$  (2) от  $n$  для ряда полиметакрилатов

Для рассматриваемого ряда полиметакрилатов уравнение (18) переходит в соотношение

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{(29,362 + 4,618n) \cdot 0,681}{0,6023 \cdot (113,85 + 17,1n)} \quad (19)$$

Термический коэффициент объемного расширения рассчитывали по формуле [3]

$$\alpha_g = \frac{\sum_i \alpha_i \Delta V_i + \sum_i \beta_i}{\sum_i \Delta V_i}, \quad (20)$$

где  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  — инкременты, связанные соответственно с энергией слабого дисперсионного и сильного межмолекулярного взаимодействия. Учитывая характер температурных зависимостей коэффициента молекулярной упаковки, уравнение (20), согласно работе [3], можно переписать в виде

$$\alpha_g T_c = 0,0960 \quad (21)$$

По этому соотношению нами были проведены расчеты  $\alpha_g$  для ряда полиметакрилатов с различной величиной  $n$  вплоть до  $n=10$ .

Результаты расчета всех физических характеристик представлены на рис. 5 и 7. Из рис. 5 видно, что с ростом длины ответвления температура стеклования быстро уменьшается, а показатель преломления возрастает. Параметр растворимости Гильдебранда и поверхностная энергия с ростом длины ответвлений снижаются (рис. 7), причем наиболее резкое снижение наблюдается на начальном участке зависимости этих параметров от  $n$ . В случае этого ряда полимеров все рассчитанные характеристики физических свойств с хорошей точностью совпадают с экспериментальными.

Подводя итоги проведенных вычислений, можно сделать некоторые выводы относительно влияния разветвлений на физические свойства по-

лимеров. Первый вывод состоит в том, что с увеличением длины ответвлений свойства полимеров изменяются незначительно и приближаются к свойствам гомополимеров, имеющих такое же химическое строение, как и сами ответвления. Это справедливо в том случае, когда ответвления располагаются в каждом повторяющемся звене. Если ответвления являются более редкими и распределены вдоль основной цепи полимера случайным образом, то их влияние на свойства более существенно, если они имеют химическую природу, отличную от химической природы основной цепи.

Наибольшее влияние на физические свойства оказывают короткие разветвления. Это следует из соотношений (1), (14), (16), (18), (21). Так, например, для температуры стеклования влияние коротких разветвлений формально учитывается введением в случае каждого нового разветвления инкремента  $b_i$  в формуле (1). Это влияние связано с увеличением жесткости цепи, а также с появлением дополнительного межмолекулярного взаимодействия при введении ответвления, содержащего полярную группу. Следует также отметить, что при наличии большого количества короткоцепочечных разветвлений качественным образом меняется химическое строение полимера и, если короткоцепочечное разветвление реализуется в виде дерева, то химическое строение получаемой системы лишь отдаленно напоминает химическое строение исходного полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2141.
2. Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2149.
3. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 312 с.
5. Аскадский А. А., Матевосян М. С., Слонимский Г. Л // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 753.

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

Поступила в редакцию  
19.10.90

A. A. Askadskii, O. V. Kovriga

#### ON THE BRANCHINGS EFFECT ON PHYSICAL CHARACTERISTICS OF A POLYMER

##### Summary

Effect of the length and distribution character of branchings on some physical characteristics of polymers ( $T_g$ , thermal coefficient of volume expansion, refractive index, Hildebrand solubility parameter, surface energy) is analysed. Physical characteristics are shown to be mostly affected by the short-chain branchings as they result in the essential change of the chemical structure of the polymer system. The effect of the long-chain branchings depends on the difference of their chemical structure and the structure of the main chain and in the lesser degree on the character of their distribution along the backbone. The additive character of the properties change is observed depending on the degree of the long-chain branching. The most sharp change of physical characteristics of a polymer is shown for the tree-like structure of branchings.