

УДК 541.64.539.2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

© 1995 г. А. А. Аскадский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 04.02.94 г.

Изложены результаты исследований, посвященных количественному анализу влияния химического строения линейных и сетчатых полимеров на их физические свойства. Анализ основан на полуэмпирическом подходе, согласно которому расчетные схемы строятся на основании представлений физики твердого тела, а калибровка метода осуществляется с помощью модельных полимерных стандартов, свойства которых хорошо известны и надежно измерены. Получены расчетные схемы для количественной оценки следующих свойств полимеров: плотность, коэффициент термического расширения, температура стеклования и плавления, температура, при которой начинается интенсивный процесс термической деструкции, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, коэффициент оптической чувствительности по напряжению, плотность энергии когезии, поверхностная энергия, равновесный модуль высокоэластичности (для сетчатых полимеров), критерий растворимости, позволяющий предсказывать растворимость полимеров в органических растворителях. Далее излагаются способы оценки состава микрофаз при микрофазовом расслоении в блок-сополимерах, сетках и смесях, определение энергии активации низкотемпературных переходов, оценка наибольшей ньютоновской вязкости в зависимости от молекулярной массы полимера. Также рассматриваются возможности компьютерного синтеза полимеров с заданными свойствами.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется возможность предсказания многих физических свойств полимеров на основе их химического строения. В монографиях [1, 2] изложены подходы к расчету ряда физических характеристик полимеров исходя только из химического строения повторяющегося звена. Эти подходы основаны на принципе аддитивности вкладов различных атомов и атомных групп в рассматриваемую характеристику. При этом в работе [2] предложен полуэмпирический подход к решению данной задачи, когда исходные соотношения для расчета физических характеристик получаются на основе представлений, развитых в физике твердого тела, а калибровка метода осуществляется с помощью экспериментально измеренных свойств для хорошо изученных модельных полимеров. Получаемые таким путем коэффициенты имеют определенный физический смысл, на чем мы остановимся несколько ниже.

Разработанные и описанные в монографии [2] схемы позволяют рассчитывать такие свойства полимеров, как плотность, коэффициент термического расширения, температуры стеклования, плавления и начала интенсивной термической деструкции, параметр растворимости Гильдербранда (плотность энергии когезии), поверхностная энергия, показатель преломления, коэффициент оптической чувствительности по напряжению.

С момента выхода монографии [2] прошло 10 лет, и за это время был решен ряд новых задач, связанных с молекулярным дизайном и компьютерным синтезом полимеров с заданными свойствами. Среди них оценка равновесного модуля высокоэластичности для частых сеток, влияние разветвлений и других дефектов сетки на ее свойства, разработка критерия, позволяющего предсказывать растворимость полимеров в органических растворителях и их совместимость друг с другом; способ оценки состава микрофаз при микрофазовом расслоении, учет влияния степени полимеризации и характера надмолекулярной структуры полимера на его растворимость, разработка аддитивной схемы для определения энергии активации низкотемпературных переходов в полимерах, оценка зависимости наибольшей ньютоновской ("нулевой") вязкости от молекулярной массы полимера и решение ряда других задач. Эти вопросы составляют основную часть обзора.

Прежде чем изложить подходы к определению физических свойств полимеров на основе химического строения повторяющегося звена, необходимо кратко остановиться на идеологии метода.

Для расчета физических свойств полимеров используется метод инкрементов, в котором фундаментальной характеристикой является ван-дер-ваальсовый объем атомов, составляющих повторяющееся звено линейного полимера или повторяющийся фрагмент сетчатого полимера. При этом повторяющееся звено полимера рассматри-

вается как набор ангармонических осцилляторов, образованных парами атомов, входящими в это звено. В случае оценки таких характеристик, как коэффициент термического расширения, температура стеклования, температура плавления, необходимо рассматривать энергию межмолекулярного воздействия. Иными словами, каждый атом обладает парциальной энергией межмолекулярного взаимодействия, а общая энергия межмолекулярного взаимодействия в расчете на повторяющееся звено складывается из этих энергий. Рассматриваются два типа межмолекулярного взаимодействия – слабое (ван-дер-ваальсовое), присущее каждому атому, и сильное (диполь-дипольное взаимодействие различных типов, водородные связи). Последние учитываются в том случае, если группа атомов образует полярные группировки (например, сложноэфирную, аминную, гидроксильную, карбоксильную и другие). Решается задача путем минимизации свободной энергии ангармонических осцилляторов, нахождения критической температуры осциллятора, при которой система теряет устойчивость. Критическая температура соответствует температуре плавления или стеклования полимера. В этом случае для выражения констант соответствующих уравнений через энергию межмолекулярного взаимодействия следует воспользоваться потенциалом Леннарда–Джонса.

При оценке такой характеристики, как температура начала интенсивной термической деструкции, необходимо учесть энергию химических связей: тогда, рассматривая валентно-связанные атомы в повторяющемся звене как систему ангармонических осцилляторов, можно найти критическую температуру осциллятора, но в данном случае ей необходимо придать смысл температуры, при которой начинается интенсивная термическая деструкция, а для оценки энергии диссоциации связей следует воспользоваться потенциалом Морзе.

Важной особенностью поведения полимера в условиях термической деструкции является зависимость энергии химической связи не только от типа связываемых атомов (например, связь углерод–углерод), но и от типа других атомов, валентно связанных с рассматриваемой парой атомов.

Наконец, большую роль при диссоциации химических связей играют полярные группы, учет влияния которых на процесс термической деструкции также рассматривается при разработке соответствующей расчетной схемы.

Таким образом, рассматриваемый ниже подход является полуэмпирическим, поскольку исходные выражения для оценки различных физических характеристик полимеров получены на основе представлений физики твердого тела, а калибровка метода (т.е. нахождение констант, характеризующих энергию межмолекулярного взаимодействия и химических связей) определяется с помощью полимерных стандартов, физиче-

ские свойства которых хорошо известны. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными, полученными с использованием приведенных ниже соотношений, обычно лежит в пределах 3 - 5%, хотя в некоторых случаях это расхождение составляет менее 3 и более 5%. Естественно, что точность расчетов при использовании принципа аддитивности зависит от количества введенных инкрементов: чем больше инкрементов, тем выше точность расчетов. Однако совершенно очевидно, что при необходимости введения большого числа инкрементов предсказательная сила метода снижается и в конечном итоге может стать равной нулю, если новый полимер требует введения нового инкремента.

Подход, изложенный ниже, является преимущественно атомистическим, т.е. для каждого атома вводится усредненная энергия межмолекулярного взаимодействия, а влияние отдельных полярных групп учитывается введением весьма ограниченно-го набора инкрементов, одинаковых для различных типов диполь-дипольного взаимодействия и водородных связей. При этом, поскольку каждая полярная группа имеет разнородное химическое строение и соответственно разный ван-дер-ваальсовый объем, вклад каждой полярной группы в межмолекулярное взаимодействие будет различным.

Наличие минимального количества инкрементов позволяет рассчитывать физические характеристики огромного количества полимерных структур независимо от сложности их химического строения. Такие расчеты полезны не только для решения основной задачи, связанной с предсказанием свойств полимеров или сополимеров до их синтеза. Применение этого подхода оказывается полезным при анализе растворимости полимеров и их совместимости друг с другом, для анализа влияния различных групп, вводимых в полимеры, например, путем полимераналогичных превращений, на свойства получаемых систем, на состав микрофаз при микрофазовом расщеплении; можно также анализировать влияние разветвлений и дефектов структуры в частично-сетчатых полимерах на их свойства и решать многие другие вопросы.

Коротко остановимся на физических характеристиках линейных и сетчатых полимеров, которые могут быть определены на основе химического строения повторяющегося звена.

ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Плотность

Плотность d аморфных и частично кристаллических линейных полимеров рассчитывается по формуле [3, 4]

$$d = \frac{k_{\text{cp}} M_0}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена полимера, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов ΔV_i отдельных атомов; наиболее полные значения ΔV_i для разнообразных атомов в зависимости от их валентных связей с другими атомами приведены в монографии [2]; M_0 – ММ повторяющегося звена полимера, N_A – число Авогадро, k_{φ} – средний коэффициент молекулярной упаковки, равный 0.681 для блочных образцов и 0.695 для пленочных.

Для сополимеров уравнение (1) записывается в виде

$$d = [k_{\varphi}(\alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \dots + \alpha_n M_n)] \times \\ \times \left\{ N_A \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n \right] \right\}^{-1}. \quad (2)$$

Здесь $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ – молярные доли компонентов 1, 2, ..., n ; M_1, M_2, \dots, M_n – молекулярные массы повторяющихся звеньев тех же компонентов; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1, \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2, \dots, \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n$ – их ван-дер-ваальсовые объемы.

Если мы хотим выразить плотность сополимера через плотности d_1, d_2, \dots, d_n гомополимеров на основе компонентов 1, 2, ..., n , то соотношение (2) приобретает вид

$$d = \frac{\alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \dots + \alpha_n M_n}{\alpha_1 \frac{M_1}{d_1} + \alpha_2 \frac{M_2}{d_2} + \dots + \alpha_n \frac{M_n}{d_n}} \quad (3)$$

(при этом следует учесть, что $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1$).

В ряде случаев соотношения (2) и (3) могут описывать зависимость плотности от состава смеси полимеров, особенно если полимеры являются совместными.

Температура стеклования линейных полимеров

Для расчета температуры стеклования T_g был предложен ряд соотношений [5 - 9], из которых рассмотрим выражение [8]

$$\frac{1}{T_g} = 4.55 R \left\langle \frac{1}{z D_0} \right\rangle, \quad (4)$$

где $\left\langle \frac{1}{z D_0} \right\rangle = \frac{\sum_i \frac{1}{z_i D_{0i}} \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i}$, z_i – координационное число i -го атома, D_{0i} – энергия связи для i -го ато-

ма с соседними, ΔV_i – инкремент ван-дер-ваальсого объема i -го атома, R – универсальная газовая постоянная.

Численные значения $1/(z_i D_{0i})$, характерные для каждого атома и каждого типа межмолекулярного взаимодействия, определены с помощью статистической обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Получающиеся в результате обработки экспериментальных данных значения энергий связи соответствуют энергиям межмолекулярного взаимодействия. Наличие в полимерах полярных групп, приводящих к сильному межмолекулярному взаимодействию, учитывается введением специальных инкрементов.

Для практических расчетов формулу (4) удобно переписать в виде

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i}. \quad (5)$$

Здесь a_i – набор инкрементов, связанных с энергией слабого дисперсионного взаимодействия и характеризующих усредненный вклад каждого атома в это взаимодействие; b_i – набор инкрементов, связанных с энергией сильного специфического межмолекулярного взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи и т.д.); значения констант a_i и b_i приведены в работе [2].

Для сополимеров соотношение (5) приобретает вид

$$T_g = \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \right. \\ \left. + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n \right] \left[\alpha_1 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{g,1}} + \right. \\ \left. + \alpha_2 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{g,2}} + \dots + \alpha_n \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}{T_{g,n}} \right]^{-1}, \quad (6)$$

где $T_{g,1}, T_{g,2}, \dots, T_{g,n}$ – температуры стеклования гомополимеров на основе компонентов 1, 2, ..., n ; остальные обозначения те же, что и в соотношении (2). На практике, как правило, лучше выполняется соотношение, учитывающее взаимное

влияние разнородных звеньев на энергию межмолекулярного взаимодействия:

$$T_g = \left\{ \alpha_1 \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] + \right. \\ + \left. \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right\} \left\{ \alpha_1 \left[\frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{g,1}} - \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{g,2}} \right] + \right. \\ \left. + \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{g,2}} - 2\alpha_1(1-\alpha_1)(-0.03) \right\}^{-1}. \quad (7)$$

Термический коэффициент объемного расширения

При количественном анализе влияния химического строения полимеров на термический коэффициент объемного расширения в стеклообразном состоянии α_G следует учитывать, что величина α_G не является абсолютной константой полимерного тела, а изменяется даже в пределах стеклообразного состояния при переходе от одного интервала температур к другому.

При низкотемпературных переходах величина α_G увеличивается по мере повышения температуры. Соотношение для расчета коэффициента термического расширения, приведенное ниже, действует лишь в температурной области, близкой к температуре стеклования T_g . Для расчета величины α_G , исходя из химического строения повторяющегося звена полимера, предложено [8] соотношение

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

где $\alpha_i = a_i(k_0/k_g - 1)$; $\beta_i = b_i(k_0/k_g - 1)$; k_0 и k_g – коэффициенты молекулярной упаковки соответственно вблизи абсолютного нуля и при температуре стеклования ($k_0 = 0.731$; $k_g = 0.667$). При этом $\alpha_i = 3R\beta_i/(\gamma_i^2 r_{0i})$, где R – универсальная газовая постоянная, β_i – коэффициент ангармонизма, $\beta_i = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial r^3} \Big|_{r_{0i}}$; Φ – потенциал взаимодействия i -го атома с соседними атомами (потенциал Лен-

нарда–Джонса), γ_i – гармоническая силовая постоянная, $\gamma_i = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \Big|_{r_{0i}}$; r_{0i} – расстояние между рассматриваемым i -м атомом и соседними атомами.

Численные значения α_i и β_i приведены в работе [2]. Коэффициент объемного расширения в высокоэластическом состоянии α_L можно приближенно определить из известного соотношения

$$(\alpha_L - \alpha_G)T_g \approx 0.115. \quad (9)$$

Для этого нужно сначала рассчитать величины T_g и α_G по уравнениям (5) и (8) соответственно.

Для сополимеров выражение (8) приобретает вид

$$\alpha_G = \left[\alpha_1 \alpha_{G,1} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \alpha_{G,2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \right. \\ \left. + \alpha_n \alpha_{G,n} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n \right] \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \right. \\ \left. + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n \right]^{-1}. \quad (10)$$

Здесь $\alpha_{G,1}, \alpha_{G,2}, \dots, \alpha_{G,n}$ – коэффициенты термического расширения гомополимеров, полученные из компонентов 1, 2, ..., n ; остальные обозначения те же, что и в соотношении (2).

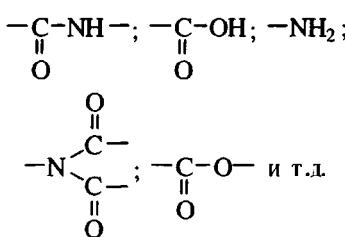
Температура начала интенсивной термической деструкции

Температура начала интенсивной термодеструкции T_d , определяемая по пересечению касательных к двум ветвям термогравиметрической кривой, рассчитывается из соотношения [10]

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i \Delta V_i}, \quad (11)$$

где ΔV_i – инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; K_i – инкременты, характеризующие вклад каждого атома в температуру начала интенсивной термической деструкции; $K_i = \frac{63}{2} \frac{R}{(ad_0 E)_i}$, где R – универсальная газовая постоянная, a и d_0 – параметры потенциала Морзе, E – энергия химической связи.

Поскольку атомы могут входить в состав полярных групп, обладающих специфическим межмолекулярным взаимодействием, их вклад в термостойкость будет отличен от вклада, вносимого теми же атомами, обладающими лишь обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Примером полярных групп могут быть группы



При расчете T_d по уравнению (11) учет специфического взаимодействия проводится следующим образом. Если атом не входит в состав полярной группы, то его вклад обозначается K_i и умножается на соответствующий ван-дер-ваальсовый объем. Если же атом входит в состав полярной группы, то его вклад обозначается K_i^h или K_i^d (h – водородная связь, d – диполь-дипольное взаимодействие) и умножается только K_i^h или K_i^d на соответствующий ван-дер-ваальсовый объем, т.е. не учитывается вклад данного атома в ван-дер-ваальсовое взаимодействие как существенно более слабое.

Параметры K_i , а также K_i^h и K_i^d приведены в работе [2] и дополнены в работе [11, 12]. Учитывая, что температура T_d зависит от скорости нагревания и среды, в которой происходит деструкция, все данные в работах [10 - 12] соответствуют нагреванию образцов в инертной среде со скоростью 5 град/мин.

Анализ влияния химического строения на термодеструкцию с помощью соотношения (11) можно проводить как для всего повторяющегося звена полимера, так и для отдельных его фрагментов, которые могут оказаться наиболее слабыми. Можно также анализировать влияние концевых групп на термостойкость полимера. Например, в случае полиформальдегида, содержащего концевые группы OH, процесс интенсивной термической деструкции начинается при $\sim 190^\circ\text{C}$, что соответствует расчету по соотношению (11) для группы HO-CH₂-.

Если при деструкции эта группа образуется вновь (как в случае полиформальдегида), то деструкция всего полимера будет происходить именно при этой температуре.

Если же полимер стабилизировать звенями -CH₂-CH₂-O-, то концевые группы HO-CH₂- при деструкции не образуются вновь и расчет следует проводить по структуре повторяющегося звена полиформальдегида. Такой расчет [10] при-

водит к величине $T_d = 310^\circ\text{C}$, что хорошо совпадает с экспериментальной величиной, определенной по второму спаду на термогравиметрической кривой.

Для сополимеров уравнение (11) принимает вид

$$T_d = \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n \right] \left[\alpha_1 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{d,1}} + \alpha_2 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{d,2}} + \dots + \alpha_n \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}{T_{d,n}} \right]^{-1},$$

где $T_{d,1}; T_{d,2}, \dots, T_{d,n}$ – температуры начала интенсивной термической деструкции гомополимеров, полученных из компонентов 1, 2, ..., n ; остальные обозначения – обычные.

Температура плавления

Уравнение, связывающее отношение температуры стеклования T_g к температуре плавления T_m , получено в работе [13] на основании данных эксперимента, согласно которым коэффициент молекулярной упаковки кристаллического полимера при температуре плавления приблизительно равен коэффициенту молекулярной упаковки аморфного полимера при температуре стеклования, т.е. плавление кристаллического полимера и переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое для аморфного полимера происходит при достижении одного и того же значения доли свободного объема.

Соотношение для T_g/T_m записывается в виде [13]

$$\frac{T_g}{T_m} = \left[\frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i (\delta_i \Delta V_i + \gamma_i)} - A \right]^{-1}. \quad (12)$$

Здесь $\delta_i = (k_0 - k_g)/k_i$; k_i – парциальный коэффициент упаковки i -го атома; γ_i – инкременты, учитывающие вклад сильных межмолекулярных взаимодействий; $A = k_g/(k_0 - k_g) = 10.418$; смысл всех остальных обозначений тот же, что и в соотношении (8). Значения δ_i и γ_i приведены в работе [2].

Температура плавления сополимеров не может быть описана простым соотношением, полученным на основе уравнения (12) с использованием правила аддитивности.

Показатель преломления

Для расчета показателя преломления n было получено модифицированное уравнение Лорентц–Лоренца [14]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{cp}} = \sum_i R_i, \quad (13)$$

где R_i – молекулярные рефракции, значения которых для различных атомов и связей приведены в работе [2]; остальные обозначения те же, что и в соотношении (1).

Для сополимеров и гомогенных смесей полимеров уравнение (13) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left\{ N_A \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n \right] \right\} k_{cp}^{-1} = \\ = \alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots + \alpha_n R_n \end{aligned} \quad (14)$$

(R_1, R_2, \dots, R_n – молярные рефракции для повторяющихся звеньев гомополимеров, полученных из компонентов 1, 2, ..., n).

Если требуется выразить показатель преломления сополимера через показатели преломления n_1, n_2, \dots, n_n соответствующих гомополимеров, то из уравнения (13) следует

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\alpha_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \frac{n_n^2 - 1}{n_n^2 + 2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}. \quad (15)$$

Учитывая, что интервал изменения n небольшой, можно также воспользоваться приближенным соотношением

$$n = \alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2 + \dots + \alpha_n n_n. \quad (16)$$

Коэффициент оптической чувствительности по напряжению

Коэффициент оптической чувствительности по напряжению C_σ представляет собой коэффициент пропорциональности между механическим напряжением σ и величиной двойного лучепреломления Δn , которое возникает в результате приложения этого напряжения

$$\Delta n = C_\sigma \sigma. \quad (17)$$

Величина C_σ является основной характеристикой прозрачных полимерных материалов, применяемых в методе фотоупругости для анализа напряженного состояния в моделях сложных конструкций и сооружений.

Первое, чисто эмпирическое соотношение, связывающее величину C_σ с параметрами хими-

ческого строения повторяющегося звена полимера, было предложено в работе [14] в виде

$$C_\sigma = \frac{\sum_i C_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} + \Pi, \quad (18)$$

где C_i – параметры, характеризующие усредненный вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в коэффициент оптической чувствительности по напряжению; $\Pi = 0.3544 \times 10^{-3}$ МПа⁻¹; остальные обозначения те же, что и в соотношении (1). Таблица значений C_i приведена в работе [2].

Как было отмечено выше, способность изотропных тел обнаруживать двойное лучепреломление при действии механического напряжения используется в методе фотоупругости, получившем название “поляризационно-оптический метод исследования напряжений”. Согласно этому методу, из прозрачного полимерного материала готовят модель натурной конструкции, которую затем нагружают, и оценивают распределение напряжений, обрабатывая данные, полученные методом ДЛП. Часто в качестве таких материалов

используют либо сополимеры, либо смеси полимеров, что позволяют регулировать величину C_σ .

Для сополимеров и гомогенных смесей полимеров формула (18) приобретает вид

оптическом диапазоне частот [17, 18]. Поскольку Π^* – величина нулевого порядка, а C_σ – величина первого порядка малости, то C_i^* можно представить, как $C_i^* = C_{i0}^* + \delta C_i^*$ (C_{i0}^* – член нулевого по-

$$C_\sigma = \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 (C_{\sigma,1} - \Pi) + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 (C_{\sigma,2} - \Pi) + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n (C_{\sigma,n} - \Pi)}{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}. \quad (19)$$

Здесь $C_{\sigma,1}, C_{\sigma,2}, \dots, C_{\sigma,n}$ – величины C_σ для гомополимеров, полученных из компонентов 1, 2, ..., n ; остальные обозначения те же, что и в других аналогичных соотношениях.

Другое выражение, основанное на решении задачи в постановке Ландау–Лифшица [15] об оптическом поведении тонкой нагружаемой пластиинки в случае нормального падения луча света, получено в работе [16]:

$$C_\sigma = \frac{3}{2n\alpha_G E} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_T + \Pi^*, \quad (20)$$

где

$$\Pi^* = \frac{(1+\mu)(n^2-1)(n^2+2)}{3nE}$$

(E – модуль упругости, n – показатель преломления изотропного полимера, α_G – термический коэффициент объемного расширения, μ – коэффициент Пауссона, ϵ – диэлектрическая проницаемость).

Так как, согласно работе [2], для аморфных полимеров $\alpha_G = \frac{0.0962}{T_g}$, а для изотропного диэл-

ектрика, согласно работе [15], $\epsilon = \frac{\sum_i \Delta V_i \epsilon_i}{\sum_i \Delta V_i}$, то выражение (20) можно записать в виде

$$C_\sigma = \frac{15.6 T_g}{n_0 E} \frac{\sum_i C_i^* \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i} + \Pi^*, \quad (21)$$

где $C_i^* = \partial \epsilon_i / \partial T$. Величины C_i^* практически не зависят от температуры и напряжения, а также слабо меняются от температуры и напряжения в

рядка, а δC_i^* – член первого порядка малости), и определение C_σ из выражения (21) сводится к решению системы уравнений

$$\frac{\sum_i C_{i0}^* \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i} + \Pi' = 0, \quad \frac{\sum_i \delta C_i^* \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i} = C'_\sigma, \quad (22)$$

где

$$C'_\sigma = \frac{C_\sigma n E}{15.6 T_g}, \quad \Pi' = \frac{\Pi^* n E}{15.6 T_g}.$$

Второе уравнение системы (22) использовано при расчете значений инкрементов δC_i^* для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия. Для ряда линейных полимеров на основе литературных и экспериментальных данных, составлена избыточная система уравнений и по методу наименьших квадратов определены величины δC_i^* , приведенные в работе [16]. Зная эти величины, можно рассчитать C'_i , а затем, имея n , E и T_g , определить C_σ .

Таким образом, для определения коэффициента оптической чувствительности по напряжению необходимо знать модуль упругости E , диэлектрическую проницаемость ϵ , коэффициент Пуассона μ . Диэлектрическую проницаемость можно рассчитать по соотношению $\epsilon \approx n^2$, показатель преломления n – по формуле (13). Величину μ можно положить постоянной (~0.35 в стеклообразном и ~0.5 в высокоэластическом состоянии). Существенное влияние на C_σ оказывает модуль упругости или высокоэластичности.

Плотность энергии когезии (параметр растворимости, параметр Гильдебранда)

Для расчета величины параметра растворимости δ исходя из химического строения молекулы жидкости или повторяющегося звена полимера предложено соотношение [19, 20]

$$\delta^2 = \frac{kE^0}{N_A \sum_i \Delta V_i} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}. \quad (23)$$

Величина $\sum_i \Delta E_i^* = kE^0$ (k – коэффициент упаковки, E^0 – внутренняя энергия испарения жидкости) представляет собой энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсовый объем молекулы меньше молярного объема, причем ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в $\sum_i \Delta E_i^*$.

Табличные значения ΔE_i^* для различных атомов и типов специфического межмолекулярного взаимодействия приведены в работах [2, 21]. Анализ этих значений показывает, что среди рассмотренных атомов наибольший вклад в величину параметра растворимости вносят углерод, азот и сера, а среди различных типов межмолекулярных взаимодействий – водородная связь, специфическое межмолекулярное взаимодействие в аprotонных диполярных растворителях, а также в напряженных трех-пятичленных кислородсодержащих циклах. Вклад ароматического цикла в величину эффективной энергии когезии невелик. К резкому снижению параметра растворимости приводят наличие атомов F, Cl и H, если они не входят в полярные группы, поскольку в противном случае δ повышается вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия. Как было отмечено выше, уравнение (23) действуют как для органических растворителей, так и для полимеров. Для сополимеров применимо соотношение

$$\delta^2 = \frac{\alpha_1 \delta_1^2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \delta_2^2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \delta_n^2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n}, \quad (24)$$

где $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n$ – параметры растворимости для гомополимеров, полученных из компонентов 1, 2, ..., n ; $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ – молярные доли компонентов 1, 2, ..., n ; $(\sum_i \Delta V_i)_1, (\sum_i \Delta V_i)_2, \dots, (\sum_i \Delta V_i)_n$ – их ван-дер-ваальсовые объемы.

Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение γ_{∞} органических жидкостей может быть рассчитано по соотношению [22]

$$\gamma_{\infty} = A_j \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{2/3}} \quad (25)$$

($\sum_i \Delta E_i^*$ – величины эффективной энергии когезии, которые используются при расчете параметра растворимости; ΔV_i – инкременты ван-дер-ваальсовых объемов; величины A_j различаются для разных групп органических соединений). Для углеводородов, перфторсоединений, галогенсодержащих соединений, сложных эфиров,

альдегидов, кетонов и нитросоединений (группа I) $A_1 = 0.0287$; для спиртов и кислот (группа II) $A_2 = 0.0181$; для нитрилов (группа III) $A_3 = 0.0229$. При этом ΔE_i^* выражается в Дж, ΔV_i – в A^3 , и тогда с указанными коэффициентами A_j величина γ_{∞} выражается в дин/см.

Соотношение (25) позволяет оценивать вклад отдельных полярных групп и специфического межмолекулярного взаимодействия в величину поверхностного натяжения. Например, обычно интересуются вкладом водородных связей в поверхностное натяжение органических жидкостей. Для оценки такого вклада преобразуем соотношение (25) к виду

$$\gamma_{\infty} = \frac{A_j}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{2/3}} \left(\sum_i \Delta E_h^* + \sum_i \Delta E_{id}^* \right), \quad (26)$$

где $\sum_i \Delta E_h^*$ – вклад в энергию когезии водородных связей; $\sum_i \Delta E_{id}^* = \sum_i \Delta E_i^* - \sum_i \Delta E_h^*$ –

вклад в энергию когезии слабого дисперсионного взаимодействия.

Тогда из соотношения (26) имеем

$$\gamma_* = \gamma_h + \gamma_d \quad (27)$$

(γ_h и γ_d – вклады в поверхностное натяжение водородных связей и слабого дисперсионного взаимодействия), соответственно причем

$$\gamma_h = \frac{A_j}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)^{2/3}} \sum_i \Delta E_h^*, \quad (28)$$

$$\gamma_d = \frac{A_j}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)^{2/3}} \sum_i \Delta E_d^*. \quad (29)$$

Доля поверхностного натяжения, обусловленная водородным связыванием, составит

$$\frac{\gamma_h}{\gamma_*} = \frac{\sum_i \Delta E_h^*}{\sum_i \Delta E_h^* + \sum_i \Delta E_{id}^*}. \quad (30)$$

Для связи поверхностного натяжения γ_* с параметром растворимости δ можно воспользоваться соотношением [22]

$$\delta = C_j \left(\frac{\gamma_*}{V^{1/3}} \right)^{1/2} \quad (31)$$

или

$$\gamma_* = \frac{\delta^2 V^{1/3}}{C_j^2}, \quad (32)$$

где $C_1 = 7.67$ (группа I), $C_2 = 9.58$ (группа II), $C_3 = 8.56$ (группа III); V – молярный объем жидкости (в соотношениях (31) и (32) V выражено в $\text{см}^3/\text{моль}$, γ_* – в $\text{дин}/\text{см}$, δ – в $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$).

Если нужно выразить поверхностное натяжение жидкости через параметр растворимости δ и ван-дер-ваальсовый объем $\sum_i \Delta V_i$ молекулы жидкости, то из уравнений (25) и (23) получаем

$$\gamma_* = A_j \delta^2 N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3} \quad (33)$$

$$\delta^2 = \frac{\gamma_*}{A_j N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right)^{1/3}}.$$

Для расчета поверхностного натяжения полимера γ_n получено соотношение [22]

$$\gamma_n = C_j \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{2/3} m^{1/3}}, \quad (34)$$

где m – число атомов в повторяющемся звене полимера, остальные обозначения те же, что и в соотношении (25); расчет проводится для повторяющегося звена полимера.

Для неполярных полимеров группы I (углеводородных, перфторполимеров, простых полиэфиров) $C_{1,n} = 0.1277$; для полярных полимеров группы I (сложных полиэфиров, полиамидов, полимеров, содержащих нитрогруппу, и т.д.) $C_{1,p} = 0.0751$; для полимеров, содержащих спиртовые и кислотные группы (все они являются полярными) $C_2 = 0.0476$; для полимеров, содержащих нитрильные группы (все они также полярные) $C_3 = 0.0600$. Здесь ΔE_i^* выражено в Дж, $\sum_i \Delta V_i$ – в А^3 , γ_n – в $\text{дин}/\text{см}$.

Поверхностная энергия полимеров может быть выражена через их параметр растворимости δ :

$$\gamma_n = C_j N_A \delta^2 \left(\frac{\sum_i \Delta V_i}{m} \right)^{1/3} \quad (35)$$

(в размерностях, приведенных выше; $N_A = 0.6023$).

Напротив,

$$\delta^2 = \frac{\gamma_n}{C_j N_A} \left(\frac{m}{\sum_i \Delta V_i} \right)^{1/3}. \quad (36)$$

При расчете поверхностной энергии сополимеров или гомогенных смесей могут возникать различные ситуации. Если компоненты сополимера относятся к одной группе веществ (со-

гласно приведенной выше классификации), то, поскольку величина C_j для них одинакова, соот-

ношение (34) применительно к сополимерам принимает вид

$$\gamma_n = \frac{\alpha_1 \gamma_{n,1} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1^{2/3} m_1^{1/3} + \alpha_2 \gamma_{n,2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2^{2/3} m_2^{1/3} + \dots + \alpha_n \gamma_{n,n} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n^{2/3} m_n^{1/3}}{\left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \dots + \alpha_n \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n \right]^{2/3} (\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2 + \dots + \alpha_n m_n)^{1/3}}, \quad (37)$$

где $\gamma_{n,1}, \gamma_{n,2}, \dots, \gamma_{n,n}$ – поверхностные энергии гомополимеров, полученных из компонентов 1, 2, ..., n ; m_1, m_2, \dots, m_n – количество атомов в их повторяющихся звеньях.

Если же компоненты сополимера относятся к разным группам веществ (значения C_j для них разные), то соотношение (34) для такого сополимера записывается так (на примере двойного сополимера):

$$\gamma_n = (\alpha_1 C_{j,1} + \alpha_2 C_{j,2}) \times \frac{\alpha_1 \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2}{\left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right]^{2/3} (\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2)^{1/3}} \quad (38)$$

или

$$\gamma_n = (\alpha_1 C_{j,1} + \alpha_2 C_{j,2}) \times \frac{\alpha_1 \gamma_{n,1} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1^{2/3} m_1^{1/3} + \alpha_2 \gamma_{n,2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2^{2/3} m_2^{1/3}}{\left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right]^{2/3} (\alpha_1 m_1 + \alpha_2 m_2)^{1/3}} \quad (39)$$

Некоторое неудобство при использовании соотношений (34) - (39) связано с необходимостью отнесения полимера к той или иной группе. Поэтому в работе [23] предложены универсальные зависимости поверхностной энергии полимеров от параметров химического строения повторяющегося звена. Для неполярных полимеров эта зависимость имеет вид

$$\gamma_{n,n} = \frac{\delta^*}{m^{1/3}} (0.2070 \lg \delta^* - 0.2826) \times \times (1.5549 - 0.4067 \lg \delta^*), \quad (40)$$

а для полярных полимеров

$$\gamma_{n,n} = \frac{\delta^*}{m^{1/3}} (0.1421 \lg \delta^* - 0.194) \times \times (1.5549 - 0.4067 \lg \delta^*), \quad (41)$$

где

$$\delta^* = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)^{2/3}}.$$

Критерий растворимости полимеров в органических растворителях

Проблема предсказания растворимости полимеров в том или ином растворителе – предмет постоянного обсуждения в литературе в течение многих лет. Одним из способов предварительной оценки растворимости полимера является сопоставление величин параметра растворимости Гильденбранда δ для полимера δ_n и растворителя δ_p . При этом часто считается, что если соблюдается условие $\delta_n \approx \delta_p$, то можно ожидать растворения полимера в данном растворителе. Опыт показывает, однако, что с помощью такого сопоставления можно лишь уверенно “отбросить” те растворители, в которых растворение данного полимера происходит не будет. Это те системы, для которых $\delta_n \gg \delta_p$ или $\delta_n \ll \delta_p$. С помощью такой оценки удается значительно сузить круг подлежащих проверке растворителей, в которых полимер может растворяться. Оценки и опыт показывают [2, 21], что, например, из 160 растворителей можно таким способом сразу же для каждого полимера исключить из рассмотрения 130 - 140 органических жидкостей как явно непригодных для растворения. В оставшихся растворителях, подчиняющихся условию $\delta_n \approx \delta_p$, примерно в половине из них полимер будет растворим.

В связи с этим справедливо отмечалось [24], что соблюдение условия $\delta_n \approx \delta_p$ не может дать гарантию растворимости полимера. Желательно иметь более точный способ предварительной оценки растворимости полимера по отношению к тем растворителям, для которых соблюдается условие $\delta_n \approx \delta_p$. В работах [25, 26] в результате такого анализа получен новый критерий растворимости.

Особенность проблемы растворения заключается в том, что здесь в отличие от определения некоторых простейших свойств необходимо учитывать не только химическое строение, но и конкретную надмолекулярную структуру полимера (НМС).

Предложенный в работах [25, 26] критерий растворимости полимеров в органических растворителях основан на анализе поверхностных сил, возникающих при введении полимерного материала (порошка, пленки, блока и т.д.) в растворитель. При этом в работах [25, 26] ограничились случаем изотропных аморфных полимеров, имеющих глобулярную НМС.

Физический смысл предложенного в работах [25, 26] критерия растворимости заключается в следующем. В момент погружения полимера (порошка или пленки) в растворитель образуется граница раздела твердое тело (глобула)-жидкость. Образование такой поверхности включает работу адгезионного смачивания $W_A = \gamma_{pp} - (\gamma_n + \gamma_p)$, где γ_n и γ_p – поверхностное натяжение полимера и растворителя, γ_{pp} – межфазное натяжение. Наличие этой работы вызывает появление сил, действующих на глобулу и зависящих от величины и знака кривизны поверхностей (согласно закону Лапласа). Одна из этих сил стремится прижать глобулу к полимеру вследствие положительной кривизны поверхности глобулы, а другая вызывает расклинивающее действие в месте присоединения глобулы к полимеру из-за отрицательной кривизны. Эта сила приводит к отрыву глобулы от полимерного материала. Анализируются два условия, необходимые для отрыва глобулы: 1) сила, приложенная со стороны растворителя на отрыв, должна быть больше силы, вызывающей прижатие глобулы к веществу; 2) работа, совершаемая силами поверхностного натяжения растворителя, должна превышать энергию разрыва межмолекулярных связей в месте присоединения глобулы к веществу.

Проанализированы случаи, когда перед растворением происходит набухание полимера, а также когда полимер растворяется практически без набухания (такой случай весьма характерен для карбовых ароматических полимеров).

Полученное в работах [25, 26] условие растворимости полимера записывается в виде

$$\mu \leq 2\rho\beta, \quad (42)$$

$$\text{где } \mu = \frac{\delta_n^2}{\delta_p^2}, \quad \rho = \frac{\varepsilon_{max}^n r_p}{\varepsilon_{max}^p r_n}, \quad \beta = \Phi \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_p} \right)^{1/2}.$$

Здесь ε_{max}^n – максимальная относительная деформация межмолекулярных связей полимера в момент их разрыва и переход полимера в растворитель; ε_{max}^p – максимальная деформация жидкости, т.е. такая деформация, при которой происходит нарушение сплошности; r_p – характерный размер связи френкелевских роев растворителя; r_n – малый радиус глобулы связи для полимера; детально с этими понятиями можно ознакомиться в работах [25, 26].

Для практического использования более удобна следующая запись критерия (42):

$$\mu \leq 1.374 \Phi (\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}). \quad (43)$$

Здесь $a = \gamma_{pp}/\gamma_p$, γ_n и γ_p – поверхностное натяжение полимера и растворителя соответственно; γ_{pp} – величина межфазного натяжения, вычисленная по соотношению [27]

$$\gamma_{pp} = \gamma_p + \gamma_n - 2\Phi(\gamma_p \gamma_n)^{1/2}, \quad (44)$$

$$\Phi = \frac{4(V_p V_n)^{1/3}}{(V_p^{1/3} + V_n^{1/3})^2} \quad (45)$$

(V_p и V_n – соответственно молярные объемы растворителя и полимера в расчете на повторяющееся звено).

Согласно критерию (43), растворимость должна наблюдаться в том случае, если расчетные значения $1.374(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a})$ оказываются большими или равными $\mu = \delta_n^2/\delta_p^2$; при этом величины δ_n и δ_p могут браться как экспериментальные, так и расчетные.

График зависимости μ от $\beta = (\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a})$ представляет собой прямую (рис. 1, штриховая прямая). Точки, соответствующие отсутствию растворимости (темные точки), располагаются, как правило, выше упомянутой прямой, а точки, соответствующие возможности образования раствора (светлые точки), располагаются ниже ее.

Таким образом, массив значений μ делится на два поля, одно из которых является полем нерастворимости, а другое – полем растворимости. Однако в каждое из этих полей попадает небольшое количество “инородных” точек, доля которых составляет ~15%. Следовательно, предсказательная сила критерия (43) составляет ~85%.

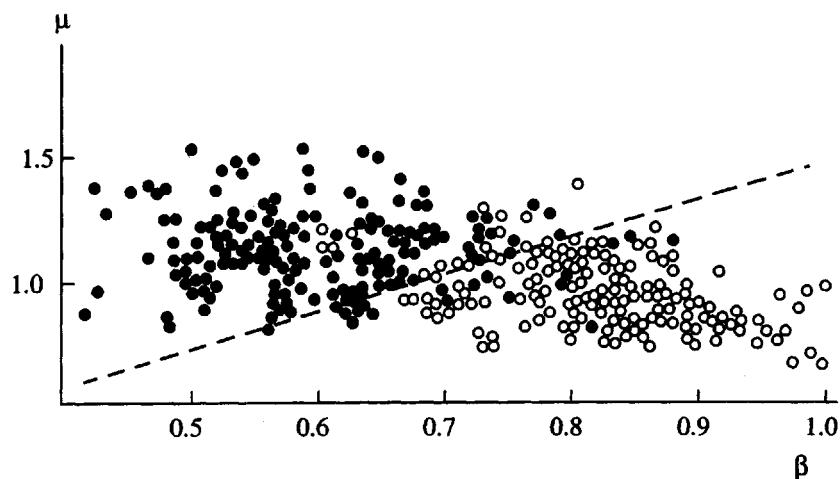
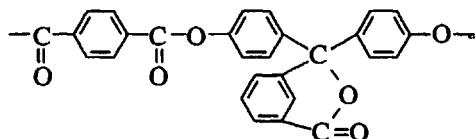


Рис. 1. Зависимость μ от β для различных пар полимер–растворитель. Пояснения в тексте.

В работе [28] сделана попытка учесть влияние не только характера НМС, но и степени полимеризации полимера на его растворимость. Рассмотрим сначала влияние степени полимеризации. Даже при условии глобулярной НМС, согласно данным работы [28], условие растворимости может меняться в зависимости от степени полимеризации N . В работе [28] показано, что с учетом N критерий растворимости записывается в виде

$$\mu^* \leq 1.374\beta, \quad (46)$$

где $\mu^* = \mu(N/N_0)^{1/6}$, μ имеет такой же смысл, что и в формулах (42) и (43), $N_0 = 10^4$ (стандартная степень полимеризации, при которой анализировалась растворимость полимеров в работе [26]). Для иллюстрации влияние степени полимеризации на растворимость полимеров на рис. 2 показан график зависимости μ^*/μ от (N/N_0) . Если реальная степень полимеризации $N < N_0$ ($N/N_0 < 1$), то условие растворимости улучшается, и наоборот. Учет влияния молекулярной массы полимера в ряде случаев улучшает предсказательную силу критерия. “Инородные” точки на рис. 2, как правило, принадлежат парам теплостойкий ароматический полимер–хлороформ. Например, в случае полиарилата на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина при использовании хлороформа в качестве растворителя



критерий (43) предсказывает отсутствие растворимости, так как $\mu = 1.512$, а $2\rho\beta = 0.877$. На самом деле этот полимер хорошо растворяется в хлороформе. Если учесть, что обычная молекулярная масса данного полимера равна $(3 - 4) \times 10^4$, а $N = 67 - 112$, то при $N_0 = 10^4$ получаем $\mu^* = 0.656 -$

0.715. Хорошо видно, что $\mu^* < 2\rho\beta$, т.е. критерий растворимости (46) выполняется.

Что касается влияния типа НМС на растворимость, то, согласно данным работы [28], условие растворимости полимера с фибрillярной структурой более жесткое, чем с глобулярной. При этом выполняется критерий (46), но с меньшей величиной ρ ; если для глобулярной НМС $\rho = 1.374$, то для фибрillярной НМС $\rho = 1.125$. Экспериментальные факты, согласно которым ориентированный полимер не растворяется, а исходный растворяется, хорошо известны (например, поливиниловый спирт в воде).

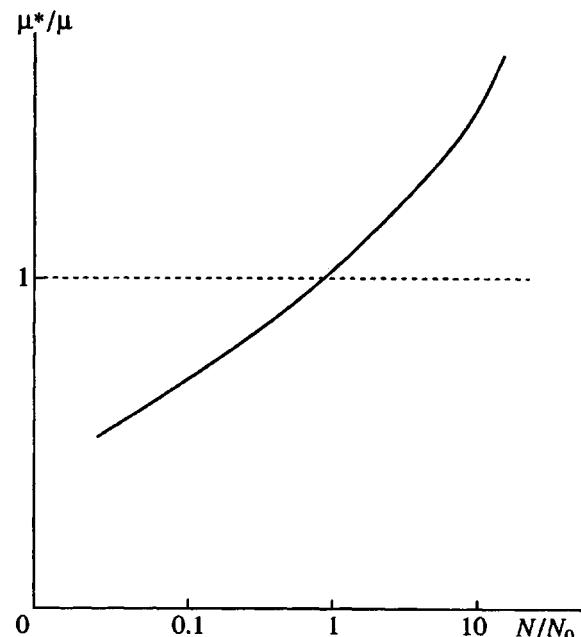


Рис. 2. График зависимости μ^*/μ от N/N_0 . Пояснения в тексте.

Следует также учитывать, что растворимость полимера зависит от температуры. Предложенный в работах [26 - 28] критерий позволяет учесть и этот важный фактор. Действительно, энергия когезии, входящая в соотношение (23), зависит от температуры по линейному закону, как и величина поверхностного натяжения ($\gamma = \gamma_0 - BT$). Это приводит к изменению параметров критерия (43) и (46), т.е. к изменению условий растворимости. В результате может быть построена фазовая диаграмма бинарной системы полимер-растворитель.

Предложенный критерий растворимости (43) связан с параметром взаимодействия $\chi_{\text{пр}}$ Флори-Хаггиса, а также с θ – температурами Флори и Роулансона [28]. Рассмотренный в работе [28] подход позволяет также уточнить вид диаграммы состояния полимера в растворе.

Энергия активации низкотемпературных переходов

Возможность оценки энергии активации $\Delta E'$ низкотемпературных переходов (γ -переходов) в полимерах на основе их химического строения показана в работе [29]. Знание энергии активации этих переходов полезно при прогнозировании долговечности полимеров, акустических и релаксационных свойств, сорбции и проницаемости. Если полимер рассматривать как линейную систему, то это будет набор энергий активации, обычно связываемый с движением определенной группы атомов цепи (см., например, работы [30 - 32]). Если же полимер рассматривать как нелинейную систему, описываемую моделью, предложенную в работе [32], то необходимо знать энергию активации только элементарных актов, обусловленных, например, перескоком атомов в поворотном изомере из одного состояния равновесия в другое; ее обычно связывают с энергией активации γ -перехода. Все остальные времена релаксации, связанные с β - и α -переходами, выражаются через исключительную энергию активации и температурные коэффициенты, определяемые параметрами нелинейной модели [34].

Таким образом можно найти температурную зависимость энергии активации и в области α -перехода.

В работе [29] было показано, что из анализа нелинейной модели полимерного тела [34] можно получить выражения для определения энергии активации, которая фигурирует в температурных зависимостях времен релаксации (вязкости). Эта энергия активации связана простыми зависимостями с температурой стеклования, и поэтому для энергии активации может быть построена аддитивная схема.

Согласно анализу, проведенному в работе [29] с использованием результатов теории молекуляр-

ного подобия, для полимеров действует соотношение

$$\frac{\Delta E'}{k_B T_g} = 2.3 \left(27 - b + \ln \frac{AT_g^{1/2} M_w^{1/6}}{M_0^{1/3}} \right), \quad (47)$$

где $\Delta E'$ – энергия активации низкотемпературного γ -перехода, k_B – константа Больцмана, T_g – температура стеклования, M – молекулярная масса полимера, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена; величина b определяется из соотношения

$$\frac{CM_w^{1/6}}{T_g^{1/2} \omega^{1/3}} = 10^{-b}. \quad (48)$$

Здесь C и ω – константы уравнения Бачинского [35], связывающего вязкость системы с молекулярными параметрами.

Значение A находится из соотношения [29]

$$A = 2.3 \frac{T_g}{T_m} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - T_g/T_m}} - \frac{T_m}{T_d} \frac{1}{\sqrt{1 - T_g/T_d}} \right) \times 42, \quad (49)$$

где T_g , T_m и T_d – соответственно температуры стеклования, плавления и начала интенсивной термической деструкции (все они могут быть оценены расчетным путем).

Значения всех величин, входящих в соотношения (47 - 49), таковы, что в упрощенной форме можно записать

$$\Delta E' = 2.3(27 - b)k_B T_g. \quad (50)$$

По экспериментальным данным [1, 36] можно оценить величину b , которая в среднем равна $b = 15.7$, тогда

$$\Delta E' = 26k_B T_g. \quad (51)$$

Расхождения в экспериментальных и расчетных значениях $\Delta E'$ не превышают 15% (например, для ПЭ $\Delta E'_{\text{расчет}} = 46$ кДж/моль, $\Delta E'_{\text{эксп}} = 50.3$ кДж/моль; для поливинилацетата $\Delta E'_{\text{расчет}} = 65.8$ кДж/моль, $\Delta E'_{\text{эксп}} = 60.8$ кДж/моль, для полихлортрифтотилена $\Delta E'_{\text{расчет}} = 70.3$ кДж/моль, $\Delta E'_{\text{эксп}} = 72.7$ кДж/моль и т.д.).

Зависимость наибольшей ニュтоновской вязкости от молекулярной массы полимера

В первых работах Дои-Эдвардса [37] дляニュтоновской вязкости η_0 был получен закон

$$\eta_0 \sim (M/M_e)^3 \text{ при } M \geq M_e. \quad (52)$$

Здесь M – молекулярная масса полимерной цепи, M_e – молекулярная масса, начиная с которой физические зацепления между цепями оказывают влияние на молекулярное движение данной цепи.

Соотношение (52) следует при учете только рептационного движения в цепи. В дальнейшем Дои [38] с учетом флуктуаций контура трубы, в которой происходит рептационное движение, удалось уточнить зависимость (52) для $M/M_e \gg 1$, когда она следует экспериментальному соотношению вида $\eta_0 \sim (M/M_e)^{3.4}$. Найденное им выражение

$$\eta_0 \sim (M/M_e)^3 \left[1 - 1.47 \left(\frac{M_e}{M} \right)^{0.5} \right]^3 \quad (53)$$

позволило описать зависимость η_0 от M/M_e при $M/M_e \gg 1$. Однако выражение (53) в области значений $M/M_e < 20$ дает резкое расхождение с экспериментальными данными [38].

Более тщательный учет флуктуаций контура труб позволил Лину [39, 40] получить выражение

$$\eta_0 \sim \left(\frac{M}{M_e} \right)^3 \left\{ \left[1 - \left(\frac{M_e}{M} \right)^{0.5} \right]^3 + \frac{1}{3} \left(\frac{M_e}{M} \right)^{1.5} \right\}, \quad (54)$$

которое описывает поведение η_0 до $M/M_e \sim 5$ или даже 1, если в каждой из этих областей корректировать значение M_e .

В работе [41] показано, что если до конца провести суммирование в соответствующих выражениях, полученных в работе [42], то в рамках теории Дои–Эдвардса [43] можно получить зависимость $\eta_0 = f(M/M_e)$, хорошо описывающую экспериментальные данные во всей области изменения M/M_e , т.е. от единицы до сколь угодного большого значения (в области M , предшествующей разрыву цепей при сдвиге).

В работе [44] было показано, что для расчетной оценки температуры стеклования полимеров в области молекулярных масс $M_e < M < M_c$ необходимо учитывать не только химическое строение повторяющегося звена полимера, но и его вязкость, зависящую от молекулярной массы.

Получение надежных аналитических зависимостей вязкости от ММ особенно важно для белков при определении температуры стеклования расчетным путем (специфика белков такова, что многие из них в отличие от синтетических полимеров имеют молекулярные массы, которые находятся в области $M_e < M < M_c$). В синтетических полимерах в отличие от белковых макромолекул имеется, как правило, широкое ММР. Наличие низкомолекулярных фракций приводит к изменению температуры стеклования системы и ее спектров времен релаксации. Таким образом, для белков, как и для синтетических полимеров, существенную роль играют зацепления между цепями (трактовка понятия “зачепление” будет дана ниже). В силу того, что молекулярные массы белковых макромолекул недостаточно велики,

зачепления оказывают влияние на температуру стеклования. В этом смысле белки занимают особое положение среди высокомолекулярных соединений. Расчеты температур стеклования белков [45] стали возможны после того, как была создана теория Дои–Эдвардса.

Учет степени полимеризации также важен для многих теплостойких полимеров (например, полиарилатов [46] и т.д.), которые из-за низкой степени полимеризации $N < N_c$ (N_c критическая степень полимеризации) не имеют высокоэластического состояния и при нагревании переходят сразу в вязкотекучее состояние.

В работе [41] получено аналитическое выражение, позволяющее описать зависимость ньютоновской вязкости во всем диапазоне изменения молекулярных масс $M_e \leq M \leq M_c$.

Это выражение имеет вид

$$\eta_0 = \frac{\rho RT\pi^2}{15} kM_e \left(\frac{M}{M_e} \right)^3 \times \\ \times \left[1.28f_L \left(\frac{M}{M_e} \right) + f_M \left(\frac{M}{M_e} \right) + f_D \left(\frac{M}{M_e} \right) \right], \quad (55)$$

где f_L – функция Лина, $f_L \left(\frac{M}{M_e} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{M_e}{M} \right)^{1.5}$,

f_D – функция Дои, $f_D \left(\frac{M}{M_e} \right) = \left[1 - 1.47 \left(\frac{M_e}{M} \right)^{0.5} \right]^3$,

f_M – функция, полученная в работе [41],

$$f_M \left(\frac{M}{M_e} \right) = 1.08 \left(1 - \frac{M_e}{9M} \right) \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{3} \frac{M_e}{M} \right)^{0.5},$$

ρ – плотность.

Численный коэффициент при $f_L \left(\frac{M}{M_e} \right)$ найден из условия, чтобы при $M/M_e = 1$ значение η_0 из выражения (55) совпадало со значением η_0^R по формуле Рауза, т.е.

$$\eta_0^R = \frac{\rho RT\pi^2}{36} kM. \quad (56)$$

Выражение (55) справедливо при $M/M_e \geq 1$. В случае $M/M_e < 1$ в выражении (55) следует принять $M/M_e = 1$, чтобы перейти к выражению Рауза (56).

На основании выражения (55) можно уточнить расчетную схему для определения температуры перехода в вязкотекущее состояние T_g , предло-

женную в работе [44]. Воспользовавшись теми же соображениями, что и в работе [44], выражение для T_g/T_f запишем

$$\frac{T_g}{T_f} = 1 + \frac{1}{C} \ln \frac{B'}{X^{1.5} \left\{ [(AX)^{0.5} - 1.47]^3 + 0.427 + 1.08(AX)^{1.5} \left(1 - \frac{1}{9AX} \right) \operatorname{arctg} \left(\frac{1}{3AX} \right)^{0.5} \right\}}, \quad (57)$$

где $A = M_c/M_e$, $X = M/M_c$, $C = 26$ [10], $B' = (A^{0.5} - 1.47)^3 + 0.427 + 1.08A^{1.5}(1 - 1/(9A))\operatorname{arctg}(3A)^{-0.5}$.

Исходя из рассмотренного подхода все стекла можно разбить на три класса.

1. Стекла полимерного типа (полимеры в классическом понимании), у которых T_g не зависит от степени полимеризации.

2. Стекла Дои-Эдвардса, в которых существенную роль начинает играть рептационное движение и у которых T_g зависит от степени полимеризации N , причем $N_e \leq N \leq N_c$.

3. Стекла Рауза – низкомолекулярные стекла, у которых степень полимеризации $N < N_e$.

Аддитивная схема для определения N_c исходя из химического строения полимера была введена в работе [44].

Попытки определить N_e предпринимались давно – с тех пор, как появилась рептационная модель. В ряде работ [47, 48] N_e пытались определить исходя из топологических соображений, причем узлы рассматривали как следствие перехлестов цепей. Полученные математические выражения сложны для анализа и не решают конечной задачи – установления соотношения между N_e и химическим строением цепи. Более того, в исследованиях [49 - 52] уже давно было показано, что топологические узлы не могут вносить существенный вклад в термодинамические свойства полимеров из-за их малой вероятности возникновения и термодинамической невыгодности. Последние экспериментальные данные [45] показывают также, что N_e существенно зависит от температуры.

На основе данных работ [45, 49 - 52] предложена [41] следующая схема определения N_e . Во-первых, считается, что все узлы в полимере носят физический характер и возникают вследствие захвата звена одной цепи потенциальной ямой другой цепи при тепловом движении относительно друг друга. Таким образом, в полимере возникает сетка с физическими узлами. Во-вторых, между узлами цепи возникает напряжение $\sigma = E_{\text{эл}}\varepsilon$, т.е. любая фиксация участков цепи приводит

к возникновению напряжения между точками фиксации вследствие теплового движения (этот факт известен в теории высокомодульного состояния). И в-третьих, рептационное движение внутри трубы диаметром d возникает тогда, когда под действием приложенного напряжения с узел-осциллятор, образованный захваченным звеном соседней цепи, теряет устойчивость.

Сформулированные выше положения записываются следующим образом:

$$E_e \varepsilon_{\max} \frac{\pi d^2}{4} = f_{\max}, \quad (58)$$

где E_e – модуль, равный $3\rho RT/M_e$ (M_e – молекулярная масса участка цепи между физическими узлами, равная $M_0 N_e$, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена); d – диаметр трубы, внутри которой происходит рептационное движение; f_{\max} – максимальная сила, при которой узел-осциллятор теряет устойчивость и начинается рептационное движение цепи.

На основании решения задачи о потере устойчивости осциллятора при действии больших сил, полученного в работе [2], и с учетом выражения для N_e , полученного в работе [44], окончательно можно записать

$$\frac{N_c}{N_e} = \text{const} T_g \frac{l_0^3}{d^2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{9}{8e} \frac{T_g}{T}} \right). \quad (59)$$

Величина const является постоянной для всех полимеров, $l_0^3 = \sum_i \Delta V_i$ (ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена), d – площадь поперечного сечения повторяющегося звена.

В результате данных, полученных в работах [41, 44], имеется возможность описать все три состояния полимера, температуры перехода из одного состояния в другое, а также описать через характерные температуры область $N < N_c$. Это облегчает трактовку результатов акустической спектроскопии для полидисперсных полимеров, позволяет оценить влияние коротких цепей ($N < N_c$) при $T < T_g$, например, на β -переход.

СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ

При расчете физических свойств сетчатых полимеров в ряде случаев действуют соотношения, полученные для линейных систем. К ним относится формула (11) для расчета плотности, соотношение (1) для оценки температуры начала интенсивной термической деструкции, уравнения (13), (18) и (20) для расчета показателя преломления и коэффициента оптической чувствительности, выражения (23) и (34) для оценки плотности энергии когезии и поверхностной энергии. Однако во всех этих соотношениях расчет должен проводиться, исходя не из повторяющегося звена полимера, а из повторяющегося фрагмента сетки. Например, в соотношении (1) $\sum_i \Delta V_i$ представляет собой ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося фрагмента сетки, а M – его молекулярная масса. Смысл повторяющегося фрагмента сетки хорошо виден из рис. 3, на котором дано схематическое изображение трех- и четырехфункциональных сеток. Согласно этой схеме для трехфункциональной сетки

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{повт. фрагмента}} = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y + 1.5m \left(\sum_i \Delta V_i \right)_0,$$

$$M_{\text{повт. фрагмента}} = M_y + 1.5mM_0$$

и для четырехфункциональной

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{повт. фрагмента}} = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y + 2m \left(\sum_i \Delta V_i \right)_0,$$

$$M_{\text{повт. фрагмента}} = M_y + 2mM_0,$$

где $(\sum_i \Delta V_i)_y$ и $(\sum_i \Delta V_i)_0$ – соответственно ван-дер-ваальсовые объемы узла сетки и повторяющегося звена межузлового фрагмента, M_y и M_0 – соответственно молекулярные массы узла и повторяющихся звеньев межузловых фрагментов (на понятии “узел сетки” с рассматриваемых позиций мы остановимся ниже).

Такой же прием используется при расчете всех остальных перечисленных выше характеристик. При этом учет роли узла очень важен для частых полимерных сеток, расстояние между узлами которых составляет несколько повторяющихся звеньев и даже меньше одного звена. Такие сетки обнаруживают достаточно резкое изменение физических свойств при уменьшении молекулярной массы усредненного фрагмента цепи между соседними узлами M_c , и для них классические подходы статистической теории высокоэластичности перестают действовать. Многочисленные экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о том, что при уменьшении числа повторяющихся звеньев m между узлами сетки (или уменьшении усредненного размера межузлового

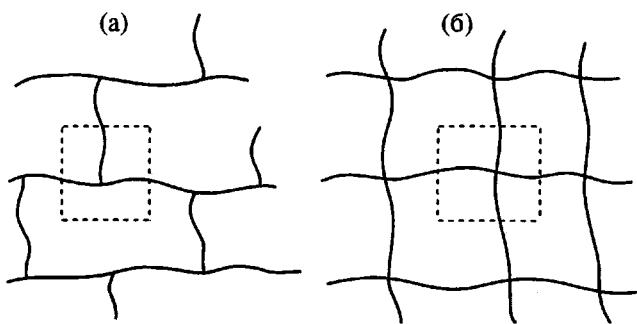


Рис. 3. Схематическое изображение трех- (а) и четырехфункциональных сеток (б); повторяющиеся фрагменты сеток заключены в области, обведенны штриховыми линиями.

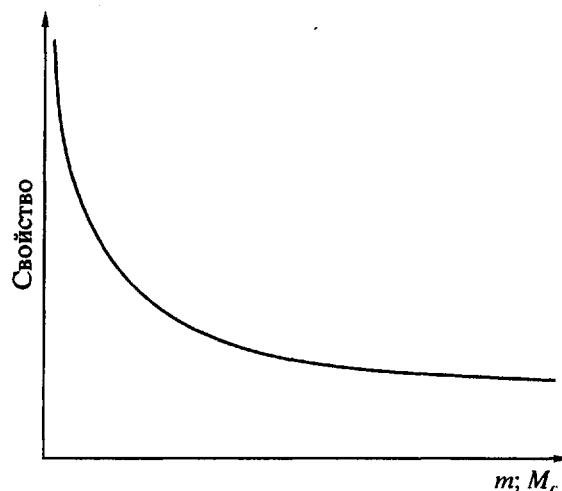


Рис. 4. Схематическое изображение зависимости параметра какого-либо физического свойства от m (или M_c).

фрагмента M_c) сначала происходит незначительное изменение многих физических свойств, но когда величина m или M_c существенно уменьшается, свойства изменяются достаточно интенсивно. Особенно это заметно при переходе к очень частым сеткам, когда $m \leq 1$, а величина M_c достигает значения, равного молекулярной массе повторяющегося звена полимера или менее (не следует удивляться тому, что величина m может быть меньше единицы, так как если между узлами сетки находится одно повторяющееся звено полимера, то часть атомов этого звена входит в узел).

Схематически зависимость параметра какого-либо физического свойства от m или M_c выглядит так, как это показано на рис. 4: при уменьшении m или M_c свойства начинают меняться достаточно резко.

Примеры изменения физических свойств (плотности, показателя преломления, температуры стеклования и др.) с уменьшением m приведены в работах [53, 54]. При этом следует учитывать, что средний коэффициент молекулярной упаковки k_{cp} , входящий в соотношение (1), для частосетчатых систем может несколько превышать [55] стандартное значение 0.681, характерное для линейных полимеров. Что касается таких свойств, как температура стеклования и равновесный модуль высокоэластичности, то соотношения, применимые для линейных полимеров, для сеток не действуют.

Температура стеклования

Для количественного описания зависимости температуры стеклования T_g от химического состава сетки предложен и использован ряд соотношений [56 - 59].

Рассмотрим более детально уравнение для описания T_g сетчатых систем, предложенное в работе [58]. Это уравнение получено на основе анализа систем ангармонических осцилляторов, из которых состоит повторяющееся звено полимера, с учетом энергии межмолекулярного взаимодействия в линейных фрагментах между узлами сетки и энергии химических связей в самих узлах:

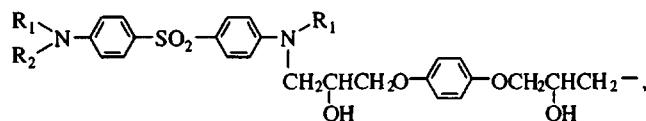
$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_n + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_v}, \quad (60)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсовыe объемы атомов, входящих в линейные фрагменты и в узлы; b_i и a_i – инкременты, характеризующие соответственно вклад сильного и слабого межмолекулярного взаимодействия в температуру стеклования; K_i – инкременты, характеризующие вклад химических связей в узлах сетки; индексы “л” и “у” характеризуют соответственно линейные фрагменты и узлы (физический смысл параметров a_i , b_i и K_i тот же, что и в уравнениях (5) и (11)).

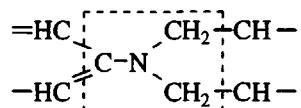
В предельном случае, когда сетка становится очень редкой, величина $(\sum_i K_i \Delta V_i)_y$ становится пренебрежимо малой и уравнение (60) переходит в соотношение (5), действующее для линейных полимеров. В другом крайнем случае, когда сетка является настолько частой, что состоит только из одних узлов, величина $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i)_n$ становится равной нулю и уравнение (60) переходит в

соотношение (11). В этом случае размягчение такой частой сетки может происходить только в результате ее термической деструкции.

Согласно работе [58], узлом сетки является группа атомов, включая атом, от которого происходит разветвление, и соседние химически связанные с ним атомы со своими ближайшими заместителями. Например, при образовании сетки на основе диглицидиловых эфиров (или других эпоксидных смол), отверждаемых ароматическими диаминами



узел сетки имеет строение, отмеченное штриховыми линиями,



Уравнение (60) позволяет не только с хорошей точностью оценивать температуру стеклования сетчатых полимеров, но и анализировать структуры сеток.

Анализ структуры частосетчатых полимеров

Анализ структуры сетчатых полимеров проводят как химическими, так и физическими методами. Далее будут рассмотрены только физические методы анализа, основанные на оценке равновесного модуля высокомодульности и температуры стеклования.

При традиционных способах определения M_c по данным механических релаксационных измерений пользуются соотношением

$$M_c = \rho \frac{3RT}{E}, \quad (61)$$

где ρ – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, E_∞ – равновесный модуль высокой эластичности.

Уравнение (61) во многих случаях оправдывается для сеток с большим расстоянием между узлами M_c , т.е. для редких сеток. Для частых сеток, когда величина M_c мала, уравнение (61) приводит к неверным значениям M_c , которые отличаются от реальных в несколько раз. В этом случае вводят так называемый фронт-фактор Φ , который является непредсказуемой величиной.

Другой подход к оценке величины M_c предложен в работе [58]. За основу определения M_c в случае частых сеток положена сходимость экспериментальных и расчетных температур стеклования

ния, определяемых с помощью уравнения (60). Различные варианты сеток рассмотрены в работе [58]. Например, если сетка построена из фрагментов

цепей одинаковой химической природы и имеет четырехфункциональный узел, то для нее уравнение (60) записывается в виде

$$T_g = \frac{(m-2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n + 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^* + \frac{1}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y}{(m-2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_n + 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)^* + \frac{1}{2} \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y}. \quad (62)$$

Здесь m – средняя степень полимеризации фрагмента цепи между узлами; параметры со звездочкой относятся к двум крайним звеньям межузлового фрагмента, которые непосредственно примыкают к узлам и имеют несколько иное строение, чем "обычные" звенья.

Тогда величина M_c определяется из соотношения

$$M_c = (m-2) M_0 + 2 M_0^*, \quad (63)$$

которое с учетом (60) выглядит следующим образом:

$$M_c = \frac{B - T_g D}{T_g C - A} M_0 + 2 M_0^*, \quad (64)$$

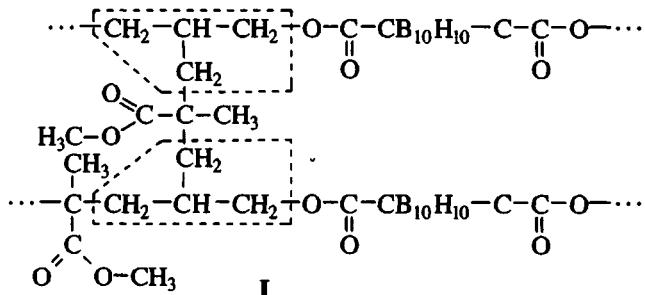
где T_g – экспериментальная температура стеклования, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена, M_0^* – молекулярная масса звена, примыкающего к узлу,

$$\begin{aligned} A &= \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n, \\ B &= 2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)^* + \frac{1}{2} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_y, \\ C &= \left(\sum_i a_i \Delta V_i \right)_n + \left(\sum_i b_i \right)_n, \\ D &= 2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_n + \frac{1}{2} \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y. \end{aligned}$$

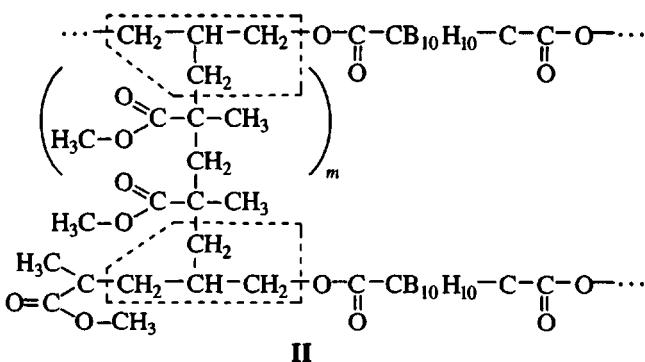
Параметры со звездочкой также относятся к крайним звеньям, примыкающим к узлу.

Таким же образом записываются [58] соотношения T_g и M_c в случае других типов сеток (трехфункциональные с одинаковой химической природой межузловых фрагментов, трехфункциональные с разной химической природой сшиваемых цепей и сивающих мостиков и т.д.).

Используя данный подход, можно не только определять температуру стеклования сеток и величину M_c , но и решить ряд других задач. Так, в работе [60] изучена структура сеток на основе ММА и диаллилового эфира *m*-карборандикарбоновой кислоты (ДЭКДК). Эти сетки могут быть построены по различным вариантам при совместной полимеризации двух указанных мономеров. По одному из крайних случаев молекула ММА вступает во взаимодействие с ДЭКДК и мостик образован только одним остатком ММА



Другой крайний случай может заключаться в том, что ММА полимеризуется с образованием длинной цепочки, которая сшиивает фрагменты на основе ДЭКДК



На практике могут наблюдаться любые промежуточные варианты, которые и были проанализированы в цитированной работе. Зависимость T_g от степени полимеризации m ММА и

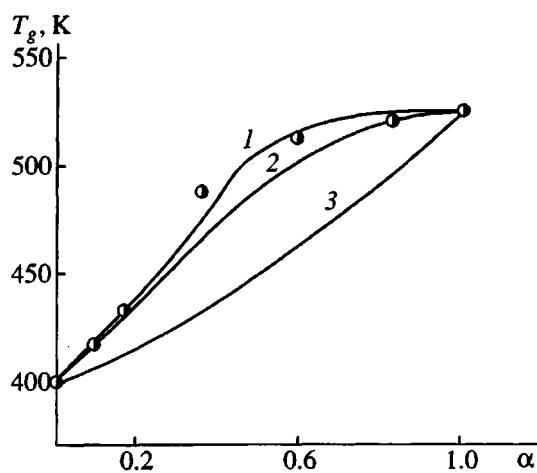


Рис. 5. Расчетные зависимости температуры стеклования T_g от степени сшивки α для сеток на основе полистирола. 1 – абсолютно равномерное распределение узлов, 2 – статистическое распределение узлов, 3 – наиболее неравномерное распределение узлов. Точки соответствуют экспериментальным данным.

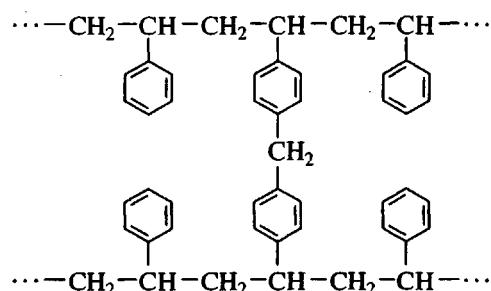
молярной доли α ДЭКДК, полученная на основе соотношения (60), имеет вид

$$T_g = \frac{[230.3\alpha + 96.7(1 - \alpha)] \times 10^3}{393.8\alpha + 200.1 \frac{1}{m}(1 - \alpha) + 256.0 \frac{m-1}{m}(1 - \alpha)} \quad (65)$$

В результате проведенных экспериментов по определению T_g данных сеток оказалось, что в случае большого содержания ДЭКДК сетчатая система имеет две температуры стеклования T_g .

Расчеты показали [60], что сетчатая система в данном случае представляет собой смесь двух сеток: одна из них построена из продуктов сополимеризации MMA и ДЭКДК с длинными фрагментами MMA между узлами, а другая представляет собой сетку на основе ДЭКДК. Таким образом, развитый подход позволяет анализировать и сложные системы, построенные из двух сеток. Можно также анализировать характер расположения узлов сетки. Такой анализ был проведен в работе [51] для сеток на основе полистирола [62].

Структура этих сеток такова:



Для такой сетки важно определение регулярности расположения узлов, поскольку вопросы о степени конверсии решены другими методами и показано, что степень конверсии близка к 100% для сеток любого состава [62]. Рассмотрены [61] три варианта расположения узлов в такой сетке. При равномерном распределении узлов вдоль цепей формула, связывающая T_g и степень сшивания α , полученная на основе (60), имеет вид

$$T_g = \frac{\alpha 111.7 + (1 - \alpha) 109.7}{\alpha 215.1 + \alpha 224.6 + (1 - \alpha) 280.5} \times 10^3. \quad (66)$$

При среднестатистическом распределении узлов функция распределения по расстоянию между узлами имеет вид

$$F(l) = 1 - e^{-l/l_{\varphi}}, \quad F(m) = 1 - e^{-m/m_{\varphi}}, \quad (67)$$

где l – расстояние между узлами (m – степень полимеризации), l_{φ} – среднее расстояние между узлами (m_{φ} – средняя степень полимеризации между узлами). Уравнение, связывающее T_g со степенью сшивки, для данного случая выглядит следующим образом:

$$T_g = \frac{\alpha 111.7 + (1 - \alpha) 109.7}{\alpha 215.1 + \alpha/e^{\alpha} 224.6 + (1 - \alpha - \alpha/e^{\alpha}) 280.5} \times 10^3. \quad (68)$$

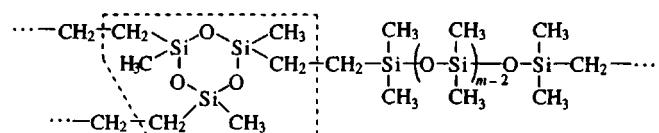
При “блочном” распределении узлов, когда сшивки формируются рядом друг с другом и, следовательно, межузловые фрагменты представляют собой длинные полистирольные звенья, уравнение, связывающее T_g и α , имеет вид

$$T_g = \frac{\alpha 111.7 + (1 - \alpha) 109.7}{\alpha 215.1 + (1 - \alpha) 280.5} \times 10^3. \quad (69)$$

Для всех трех вариантов по уравнениям (63), (68) и (69) были рассчитаны зависимости T_g от степени сшивания α , которые показаны на рис. 5.

В случае равномерного или статистического распределения узлов расчетная величина T_g сначала быстро возрастает с увеличением степени сшивки, а затем практически не изменяется. Экспериментальные значения T_g , показанные на рис. 5 точками, воспроизводят указанные зависимости. Это свидетельствует о том, что структура сетки максимально близка к равномерной.

Роль химического строения самого узла сетки при одинаковом строении межузловых фрагментов была изучена в работе [63]. Изучались кремнийорганические сетки, одна из которых приведена ниже.

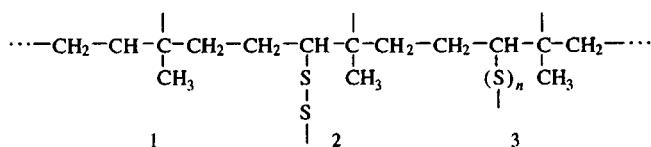


Штриховыми линиями отмечен узел сетки, согласно определению, данному выше. Величина T_g этой сетки, как имеющей одинаково построенные фрагменты между узлами, рассчитывалась по уравнению (60). В результате было получено соотношение, связывающее T_g с величиной m ,

$$T_g = \frac{239.85 + 108.15m}{428.4 + 721.1m} \times 10^3, \quad (70)$$

которое хорошо описывает экспериментальные данные. Далее менялось химическое строение узлов и анализировалось их влияние на T_g при прочих равных условиях.

В работе [64] проведен анализ содержанияmono-, ди- и полисульфидных мостиков в эбонитах на основе полизопрена, вулканизованного серой. Такие сетки в принципе могут иметь звенья следующего строения:



а также звенья полизопрена $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

Сопоставлением расчетных и экспериментальных температур стеклования при различных вариантах механизма отверждения было показано [64], что в мостиках не может содержаться большое количество атомов серы и утверждение в литературе о том, что мостики образованы преимущественно дисульфидными цепочками, справедливо.

Рассматриваемый подход позволяет также оценивать степень дефектности сетки. На рис. 6 схематически изображены различного рода дефекты в виде разветвлений или изолированных петель. При этом места разветвления являются узлами только тогда, когда цепи, выходящие из них, присоединяются к соседним узлам, т.е. образуют сшивку. Такие структуры помечены знаком плюс; если же из места разветвления выходит цепь, которая не образует сшивку, а является просто ответвлением, или эта цепь образует изолированную петлю за счет присоединения своим концом к месту выхода или в другом месте той же цепи, то эти места не являются узлами; они помечены знаком минус. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании соотношения (60). Если место разветвления является узлом в том смысле, как это отмечено выше, то при использовании выражения (60) для него нужно брать инкременты K_i . Если же место разветвления не играет роли узла, то для тех же атомов нужно подставлять в соотношение (60) инкременты a_i и b_i .

Предложенный способ проверен [65] на сетчатых сополимерах метилметакрилата и карборана-содержащего эзоциклического винилсилина раз-

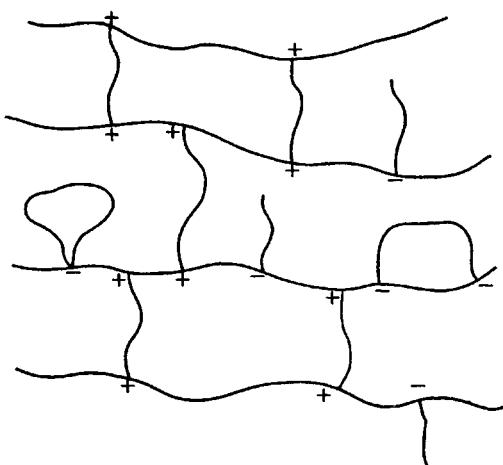


Рис. 6. Схематическое представление различных дефектов сетчатой структуры. Пояснения в тексте.

личного состава, в которых обнаружено значительное количество дефектных структур.

Таким образом, развитый в работах [2, 58] подход позволяет характеризовать структуру частых сеток, исходя из химического строения реагентов и экспериментально определенной температуры стеклования, а также оценивать степень дефектности сетки. Этот подход хорошо работает для сеток, которые имеют межузловые фрагменты со степенью полимеризации до 10 (молекулярная масса межузлового фрагмента в зависимости от химического строения звена – от 1000 до 2000, предпочтительно до 500). Именно такие сетки представляют наибольший интерес с технической точки зрения как пластмассы или жесткие резины. Для редких сеток подход не работает, поскольку для них T_g очень слабо зависит от M_c . В этом случае следует пользоваться классической теорией высокомодульности.

Равновесный модуль высокомодульности

Уравнение для оценки равновесного модуля высокомодульности E_∞ получено в работе [66]. Вывод уравнения основан на теории поворотной изомерии и учете суммарного влияния на сжимаемость системы как межузловых фрагментов, так и узлов сетки (последнее особенно важно для частых сеток). Уравнение имеет вид

$$E_\infty = E_0 \frac{2(m + \beta)}{\Phi m^2}, \quad (71)$$

где

$$E_0 = \frac{3\rho RFT}{2M_0}, \quad (72)$$

m – число повторяющихся звеньев в усредненном межузловом фрагменте, Φ – функциональность

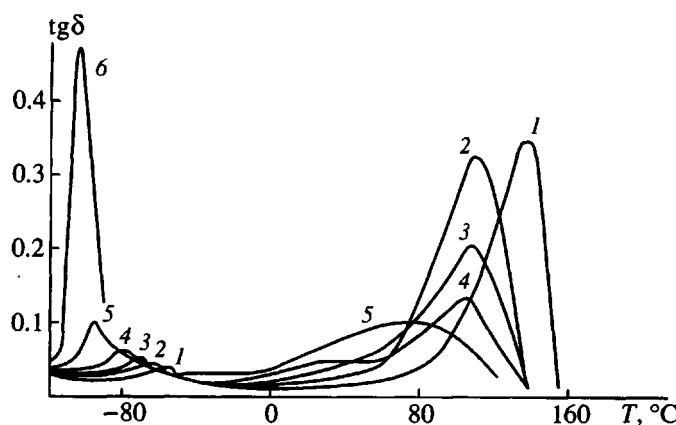


Рис. 7. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для полиизоциануратных сеток с длиной силоксанового межузлового фрагмента $m = 1.2$ (1); 2.1 (2); 3.1 (3); 5.4 (4); 9.2 (5) и 22 (6).

сетки (количество цепей, выходящих из узла), ρ – плотность, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена в межузловом фрагменте.

Величина β определяется соотношением

$$\beta = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_y}{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_0}. \quad (73)$$

Здесь $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_y$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_0$ – соответственно ван-дер-ваальсовы объемы узла сетки и повторяющегося звена межузлового фрагмента. При этом $\beta \sim 1$.

Для частных сеток, когда величина m мала (может быть даже меньше 1), параметр β играет большую роль и рассчитанный по уравнению (71) равновесный модуль высокоэластичности существенно больше, чем оцененный по уравнению (61). Однако легко показать, что для редких сеток, когда $m \gg 1$ и $\beta \ll m$, выражение (71) трансформируется в классическое уравнение (61). Действительно, поскольку $m = M_c/M_0$, то из формул (71) и (72) имеем

$$E_{\infty} = \frac{3\rho RT}{M_c} \left(1 + \frac{M_0}{M_c} \beta \right) \quad (74)$$

или

$$E_{\infty} = \frac{3\rho RT}{M_c} \left(1 + \frac{\beta}{m} \right). \quad (75)$$

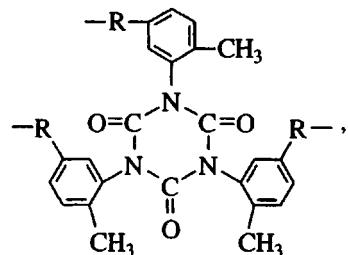
Нетрудно видеть, что, поскольку для редких сеток $\frac{M_0}{M_c} \beta \ll 1$ и $\frac{\beta}{m} \ll 1$, уравнения (74) и (75) переходят в выражение (61).

Таким образом, полученное в работе [66] обобщенное уравнение для E_{∞} действует как для частных, так и для редких сеток. На его основе были предсказаны, а затем и синтезированы полимерные сетки с необычными свойствами [67, 68]. Эти сетки имеют модули упругости, характерные для области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластичное, но при этом обладают не вязкоупругими свойствами, как все полимеры в этой зоне, а упругими свойствами, как полимерные стекла или резины.

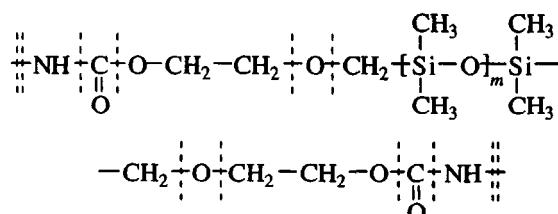
Оценка состава микрофаз при микрофазовом расслоении

Процесс микрофазового расслоения может происходить как в линейных блок-сополимерах или смесях полимеров, так и в сетках.

В этих случаях на температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ наблюдаются два отчетливо выраженных максимума, как это показано в качестве примера на рис. 7 для полиизоциануратной сетки следующего химического строения [67, 68]:



где R равно



Таким образом, имеются достаточно отчетливо выраженные две температуры перехода, одну из которых можно приписать температуре расстекловывания полидиметилсилоксановой микрофазы в полимерной сетке, а вторую – температуре расстекловывания углеводородной микрофазы. Тем самым необходимо признать наличие микрофазового расслоения в системе, связанного с несовместимостью полидиметилсилоксановых фрагментов с изоциануратными и примыкающими к ним развязками.

Наличие микрофазового расслоения подтверждается также данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Учитывая, что температуры переходов в обеих микрофазах смешены навстречу друг другу, можно расчетным путем определить состав микрофаз, исходя из условия, что температура перехода должна совпадать с температурой стеклования микрофаз данного состава. Поскольку температура перехода в микрофазе, построенной в основном из кремнийорганических фрагментов, находится выше температуры стеклования полидиметилсилоксана, то очевидно, что в полидиметилсилоксановой микрофазе содержатся соседние фрагменты.

Для ответа на вопрос, каково строение этих фрагментов, в работе [67] проведены расчеты температуры стеклования структур, показанных выше.

Расчет температуры стеклования проводился по формуле (60), причем осуществлялся поэтапный расчет T_g полидиметилсилоксанового фрагмента с различным m и примыкающих к нему отрезков цепей, отмеченных штриховыми линиями. Эти отрезки "наращивались" до тех пор, пока расчетная температура стеклования не начинала совпадать с экспериментально определенной температурой первого перехода. В результате оказалось, что совпадение расчетной и экспериментальной температуры перехода наблюдается в том случае, когда полидиметилсилоксановые домены содержат отрезки цепей, отмеченные двумя штриховыми линиями, при этом структура этих отрезков не зависит от величины m , т.е. от

длины кремнийорганической цепочки. Такой прием оценки состава микродоменов может быть распространен на любые объекты, характеризующиеся микрофазовым расслоением.

Компьютерный синтез полимеров с заданными свойствами

Выше была продемонстрирована возможность расчета основных физических свойств полимеров исходя из химического строения повторяющегося звена линейного полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки. В настоящее время указанные выше задачи решаются с помощью ЭВМ. При этом возможна постановка прямой и обратной задач.

Прямая задача заключается в том, чтобы по данным о химическом строении повторяющегося звена полимера или фрагмента сетки рассчитать одну или несколько характеристик физических свойств.

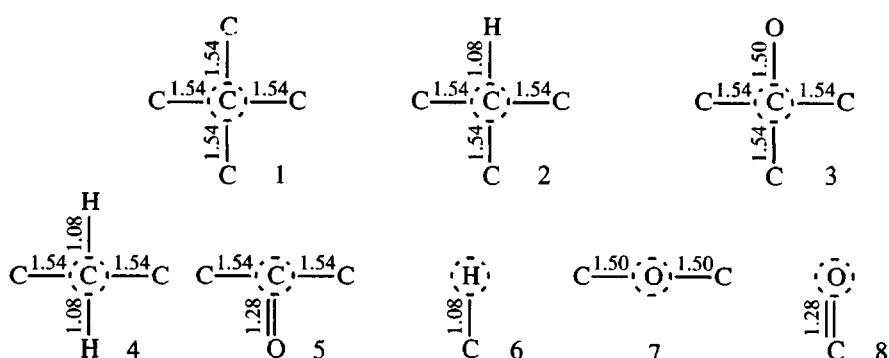
Обратная задача (более сложная) состоит в предсказании химического строения повторяющегося звена такого полимера, который обладал бы одной или несколькими требуемыми характеристиками физических свойств.

Решение обеих задач описано в работах [69, 70].

При постановке и решении поставленных задач возможны два крайних и ряд промежуточных подходов. Первый крайний подход заключается в том, что в память ЭВМ закладывается большой ряд полимеров различного химического строения, для которых указанные выше физические характеристики вычислены заранее. Тогда роль ЭВМ будет заключаться только в выдаче требуемой информации при решении как прямой, так и обратной задачи. В случае такого подхода точность выдаваемых характеристик близка к 100%, а предсказательная сила равна нулю.

Второй крайний вариант заключается в следующем.

В память ЭВМ закладывается таблица значений ван-дер-ваальсовых объемов атомов, часть которой в качестве примера приведена ниже.



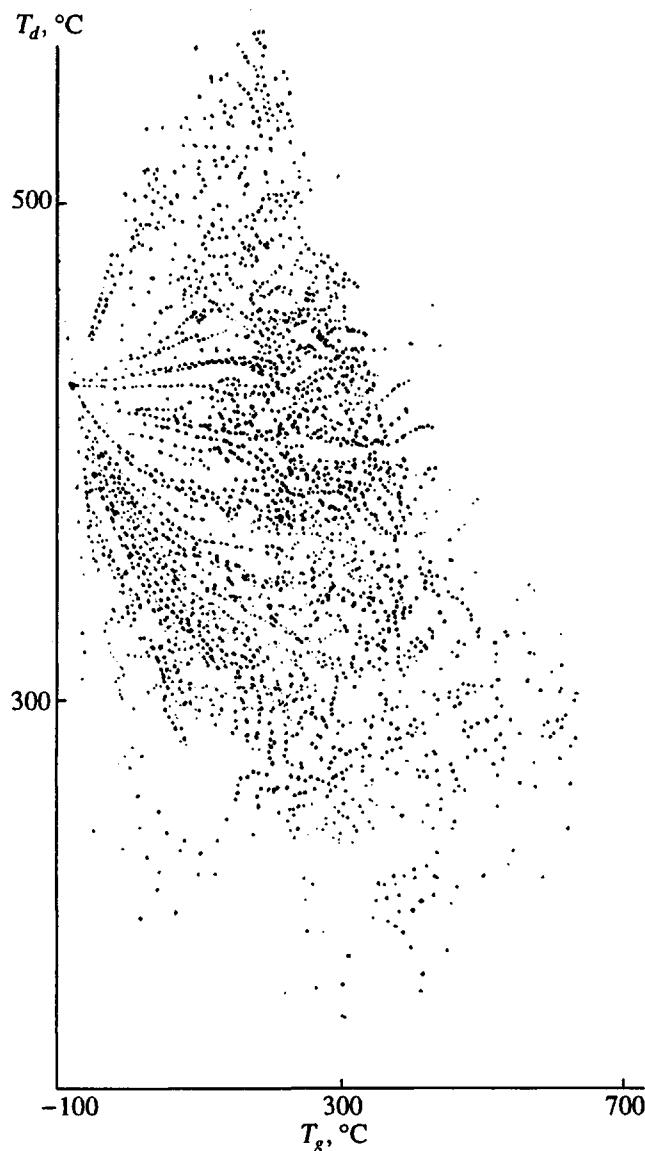


Рис. 8. Диаграмма сочетания (совместимости) температуры стеклования T_g и температуры начала интенсивной термической деструкции T_d .

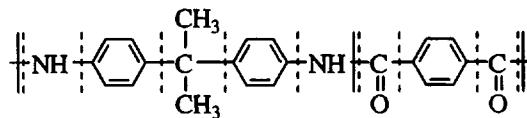
Каждый из этих атомов может, в принципе, валентно связываться с другими атомами; такая возможность продемонстрирована в следующей матрице (1 – возможность присоединения, 0 – запрет).

Атом, №	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	1	1	1	1	0	0	0
2	1	1	1	1	1	1	0	0
3	1	1	1	1	1	0	1	0
4	1	1	1	1	1	1	0	0
5	1	1	1	1	1	0	0	1
6	0	1	0	1	0	0	0	0
7	0	0	1	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	1	0	0	0

Таблица значений ван-дер-ваальсовых объемов атомов, представленная в работах [2, 71], содержит свыше 200 значений объемов для ряда атомов, валентно связанных с самыми разнообразными атомами. Задача конструирования повторяющегося звена полимера из всего этого разнообразия атомов, даже при ограниченном их количестве в повторяющемся звене полимера, весьма трудоемка для программирования, а ее решение на ЭВМ потребовало бы слишком большого машинного времени ввиду возникновения огромного количества вариантов.

Все изложенное выше привело к необходимости разработки промежуточных вариантов к решению задачи прогнозирования с помощью ЭВМ физических характеристик полимеров. Эти варианты заключаются в предварительном суммировании всех инкрементов, приведенных выше для отдельных фрагментов ("заготовок"), из которых затем с помощью ЭВМ осуществляется конструирование повторяющегося звена полимера. В варианте программы предусмотрено конструирование полимеров, повторяющиеся звенья которых содержат либо по два крупных фрагмента, либо неограниченное количество наиболее мелких фрагментов, имеющих возможность химически связываться друг с другом.

В качестве примера рассмотрим ароматический полиамид



По первому варианту он может быть построен из двух крупных фрагментов (сплошные линии), а по второму – из восьми мельчайших фрагментов (штриховые линии), которые нельзя "разрезать".

В первой ЭВМ-программе в память ЭВМ введены наборы инкрементов для 194 крупных фрагментов ("заготовок"). Это дает возможность решать прямую и обратную задачи для многих тысяч полимеров, структуры которых наиболее близки к реальным.

Во второй ЭВМ-программе в память ЭВМ введен набор инкрементов для мельчайших заготовок, а также возможность их присоединения друг к другу. Эта программа, как и первая, позволяет решать прямую и обратную задачи, т.е. проводить расчет физических свойств полимеров на основании химического строения их повторяющихся звеньев, вводимого в виде набора заготовок, и осуществлять компьютерный синтез полимеров с заданными интервалами их свойств, вводимыми в компьютер по желанию пользователя. При использовании второй программы количество анализируемых полимеров практически неограничено.

Наконец, в настоящее время разработана ЭВМ-программа, с помощью которой химическое строение полимера "набирается" не из заготовок, а из отдельных атомов. В этом случае химическое строение повторяющегося звена записывается на экране дисплея в виде структурной формулы органического соединения, как это делается химиками на бумаге. Затем все перечисленные физические свойства полимера данной структуры рассчитываются и выдаются пользователю практически мгновенно. При этом можно осуществлять молекулярный дизайн полимера, изменяя его химическое строение, вводя различные группы и т.д., и сразу получать его физические характеристики. Данная программа позволяет решать только первую (прямую) задачу, поскольку при компьютерном синтезе полимеров из отдельных атомов (а не заготовок) количество вариантов столь велико, что они не могут быть реализованы с помощью ЭВМ любой мощности.

С помощью разработанных программ можно решать и другие задачи. Например, можно строить диаграммы совместимости различных свойств полимеров. По оси *X* откладывается какая-либо физическая характеристика для одного из полимеров (например, показатель преломления, температура стеклования и т.д.), по оси *Y* — другая характеристика (например, температура начала интенсивной термической деструкции, параметр растворимости и т.д.). В результате образуется поле точек (рис. 8), которое характеризует область совместимости двух выбранных свойств полимеров. Внутри этой области лежат полимеры, которые могут обладать одновременно двумя заданными физическими характеристиками. Вне этого поля существование таких полимеров невозможно. При этом внутри каждого поля точек просматриваются отдельные зависимости, характерные для различных рядов полимеров. В работе [70] построено с помощью ЭВМ 27 подобных диаграмм для различных сочетаний свойств полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, как показано выше, в настоящее время имеется возможность количественно оценивать различные физические свойства полимеров на основании химического строения повторяющегося звена (линейные полимеры) или повторяющегося фрагмента сетки (сетчатые системы). При этом определяются также такие физические характеристики, как ван-дер-ваальсовый объем и энергия межмолекулярного взаимодействия. В тех случаях, когда свойства полимеров существенно зависят от молекулярной массы, это учитывается в соответствующих уравнениях и критериях. Приведены также соотношения для расчета физических свойств сополимеров.

Новые возможности открываются при использовании разработанных программ для компьютерного синтеза полимеров с заданными свойствами. При решении прямой задачи (оценка свойств полимера по введенному в компьютер химическому строению повторяющегося звена полимера) можно легко осуществить молекулярный дизайн, изменения химическое строение повторяющегося звена введением новых групп, заменой существующих на новые, введением различных заместителей, переходом от одного класса полимеров к другому и т.д. Наглядность записи строения полимера в виде структурной формулы повторяющегося звена, а также быстрота счета при решении прямой задачи позволяют быстро получать результат и "проектировать" химическое строение полимера или сополимера с целью изменения его свойств в нужном направлении.

При решении обратной задачи (компьютерный синтез полимеров, обладающих физическими свойствами, интервал которых введен в компьютер), можно получать множество химических структур даже в пределах одного и того же класса полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Krevelen D.W. Properties of Polymers. Correlations with Chemical Structure.* Amsterdam: Elsevier, 1976.
2. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
3. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Китайгородский А.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
4. Сидорова В.П., Геращенко В.В., Блинов В.Ф., Лапин Г.Ф., Зимин Ю.Б., Аскадский А.А. // Пласт. массы. 1976. № 7. С. 56.
5. Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 418.
6. Wegland H.G., Hoftyzer P.J., Van Krevelen D.W. // Polymer. 1970. № 11. С. 79.
7. Аскадский А.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1917.
8. Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Матвеев Ю.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2067.
9. Kreibich U.T., Batzer H. // Angew. Makromol. Chem. 1979. В. 83. № 1281. С. 57.
10. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А., Журавлева И.В., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2013.
11. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1014.
12. Аскадский А.А., Литвинов В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2408.
13. Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Китайгородский А.И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 424.

14. Аскадский А.А., Прозорова С.Н., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 636.
15. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
16. Матвеева Т.П., Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Механика композит. материалов. 1986. № 2. С. 232.
17. Волькенштейн М.В. Молекулярная оптика. М.; Л.: Гостехиздат, 1951.
18. Сперанская Т.А., Тарутина Л.Н. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976.
19. Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 857.
20. Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
21. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
22. Аскадский А.А., Матвесян М.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 753.
23. Аскадский А.А., Размадзе Т.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1141.
24. Тагер А.А., Колмакова Л.К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
25. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 1. С. 135.
26. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матвесян М.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.
27. Girifalco L.A., Good R.J. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 904; 1958. V. 62. P. 1418; 1960. V. 64. P. 561.
28. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 436.
29. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1251.
30. Бартенев Г.М. // Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
31. Клименко Г.А., Молотков А.П., Зеленев Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 256.
32. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
33. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1347.
34. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2611.
35. Бачинский А.И. // Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
36. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968.
37. Doi M., Edwards S.F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1818.
38. Doi M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 5. P. 667.
39. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2846.
40. Lin Y.-H. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 159.
41. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 10. С. 1750.
42. Doi M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1005.
43. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Oxford Univ. Press, 1986.
44. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 63.
45. Richter D., Farago B., Butera R., Fetter L.Y., Huang Y.S., Ewen B. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 4. P. 795.
46. Аскадский А.А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968.
47. Wu S. // J. Polym. Sci. 1989. V. 27. № 4. P. 723.
48. Iwata K., Edwards S.P. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 8. P. 4567.
49. Вологодский А.В., Лукашин А.В., Франк-Каменецкий М.Д., Анишевич В.В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1974. Т. 66. С. 2153.
50. Frank-Kamenetskii M.D., Lukashin A.V., Vologodskii A.V. // Nature. 1975. V. 258. P. 398.
51. Франк-Каменецкий М.Д., Вологодский А.В. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 139. № 4. С. 641.
52. Аскадский А.А., Китайгородский А.И., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2293.
53. Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2149.
54. Askadskii A.A. Analysis of the Structure and Properties of High-Crosslinked Polymer Networks. Soviet Scientific Reviews/section B. Chem. Rev. London; Paris; Philadelphia; Tokyo; Melbourne: Harwood Acad. Publ. 1992. V. 16. Part. 3.
55. Oleinik E.F. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
56. Becker R. // Plast und Kautschuk. 1975. V. 22. P. 790.
57. Пономарева Т.И., Иржак В.И., Розенберг В.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 597.
58. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Пастухов А.В., Розенберг Б.А., Пономарева Т.И., Щеголовская Н.А., Маршалкович А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 56.
59. Аскадский А.А., Пастухов А.В., Маршалкович А.С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 160.
60. Аскадский А.А., Мельник О.А., Слонимский Г.Л., Бычко К.А., Фрунзе Т.М., Сахарова А.А., Соломатина А.И., Бекасова Н.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 151.
61. Аскадский А.А., Литвинов В.М., Казанцева В.В., Цурюпа М.П., Бельчич Л.А., Даванков В.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 281.
62. Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 1399.
63. Аскадский А.А., Литвинов В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2408.
64. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1014.
65. Аскадский А.А., Казанцева В.В., Мельник О.А., Бычко К.А., Сахарова А.А., Слонимский Г.Л., Фрунзе Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1286.

66. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матвеева Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2542.
67. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.Н., Жданов А.А., Макарова Л.И., Маршалкович А.С., Радченко Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1517.
68. Аскадский А.А., Суров Г.В., Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Макарова Л.И., Жданов А.А., Благодатских И.В., Пастухов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1528.
69. Аскадский А.А., Гальперн Е.Г., Матвеева Т.П., Чистяков А.Л., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2433.
70. Аскадский А.А., Гальперн Е.Г., Суров Г.В., Буллатов В.В., Слонимский Г.Л., Корицак В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 308.
71. Askadskii A.A. Prediction of Physical Properties of Polymers. Polymer Yearbook. 4 / Ed. by Pethrick R.A. Chur; London; Paris; New York; Melbourne: Harwood Acad. Publ., 1987. P. 93.

Structure–Property Relationships in Polymers: Quantitative Analysis

A. A. Askadskii

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – Our studies examining on a quantitative basis the correlations between chemical structure of linear and cross-linked polymers and their physical properties are summarized. Within the framework of the semiempirical approach that was used in the quantitative analysis elaborated in those studies, the concepts of solid-state physics are used to derive the calculation procedure (algorithm), whereas model polymers with precisely and reliably defined properties are used to calibrate the calculation procedure. Calculation procedures allowing the evaluation of the following properties of polymers were obtained: density; coefficient of heat-induced volume expansion; glass transition and melting temperatures; temperature, at which extensive thermal degradation begins; refractive index; dielectric permittivity; coefficient of stress-induced optical sensitivity; cohesion energy density; surface energy; equilibrium modulus of rubberlike elasticity (for cross-linked polymers); and solubility criterion, which makes it possible to predict polymer solubility in organic solvents. Procedures that allow the assessment of microphase compositions in microphase separated block copolymers, polymer networks and blends are described. Evaluation of activation energies for low-temperature transitions and evaluation of maximum Newtonian viscosity as a function of molecular mass of a polymer are considered. Some prospects in computer-aided synthesis of polymers with specified properties are discussed.