

А. А. АСКАДСКИЙ, Г. Л. СТОНИМСКИЙ, Ю. И. МАТВЕЕВ,
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК

УПАКОВКА МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРАХ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ

Нами проведен анализ температурных зависимостей коэффициента молекулярной упаковки в аморфных полимерах и построена универсальная схема для расчета температуры стеклования полимера на основе химического строения повторяющегося звена макромолекулы. Коэффициент молекулярной упаковки k в случае полимеров равен отношению молярного ван-дер-ваальсова объема $N_A \sum_i \Delta V_i$ повторяющегося звена к истинному молярному объему Mv :

$$k = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{Mv}, \quad (1)$$

где ΔV_i — инкременты ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов, входящих в повторяющееся звено (¹), M — молекулярный вес этого звена, v — удельный объем полимера, N_A — число Авогадро.

Расчет температурных зависимостей коэффициента упаковки проводится по вытекающим из соотношения (1) формулам:

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{Mv_g [1 + \alpha_g (T - T_g)]}; \quad T < T_g, \quad (2)$$

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{Mv_g [1 + \alpha_L (T - T_g)]}; \quad T > T_g, \quad (3)$$

где v_g — удельный объем полимера при температуре стеклования T_g , α_g и α_L — коэффициенты объемного расширения полимера соответственно до и после температуры стеклования.

Соответствующие графики для ряда полимеров приведены на рис. 1, из которого видно, что коэффициенты упаковки различных застеклованных полимеров относительно мало различаются, если их сравнивать при постоянной температуре (отклонения от среднего значения не превышают 0,012). Во втором, более точном приближении, когда коэффициенты упаковки берутся при температурах стеклования каждого полимера, $k_g = 0,667$, причем отклонения от этого значения не превышают 0,007. С понижением температуры значения коэффициентов упаковки сближаются и при температуре $T_0 \approx 6^\circ \text{K}$, как показал проведенный нами расчет, достигают величины $k_0 = 0,734$. Определение температуры стеклования по предложенной нами расчетной схеме проводится следующим образом: по формуле $v_g = v_0 [1 + \alpha_g (T_g - T_0)] = v_0 (1 + \alpha_g T_g)$, и согласно уравнению (1), имеем

$$1 + \alpha_g T_g = \frac{k_0}{k_g} \quad (4)$$

или

$$T_g = \frac{k_0/k_g - 1}{\alpha_g}. \quad (5)$$

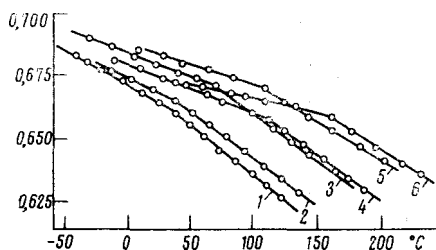


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов упругости k ряда стенообразных полимеров: 1 — поли-*n*-бутилметакрилат, 2 — поли-*n*-пропилметакрилат, 3 — поли-*n*-бутилметакрилат, 4 — полистирол, 5 — полиметилметакрилат, 6 — поликарбонат 4 — полипропилен

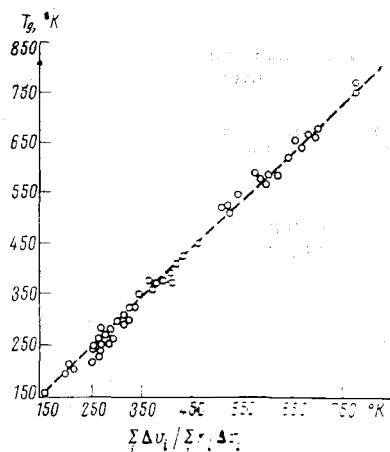


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость T_g от отношения $\sum_i \Delta V_i / \sum_i K_i \Delta V_i$ согласно формуле (7)

Учитывая аддитивность объемов, нам представляется, что коэффициент объемного расширения α_g естественно рассматривать как сумму вкладов в него i -х атомов или групп атомов повторяющейся единицы полимера. Тогда

$$\alpha_g = \frac{\sum_i \alpha_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i}, \quad (6)$$

где α_i — парциальные коэффициенты объемного расширения, ΔV_i — приращения ван-дер-ваальсовых объемов i -х атомов или атомных групп.

Подставляя (6) в (5), получаем выражение, устанавливающее связь между T_g и параметрами строения повторяющегося звена:

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i \Delta V_i}, \quad (7)$$

где

$$K_i = \alpha_i / \left(\frac{k_0}{k_g} - 1 \right). \quad (8)$$

Численные значения K_i , характерные для каждого атома и каждого типа межмолекулярного взаимодействия, были определены с помощью статистической обработки экспериментальных данных по методу «наименьших квадратов». Эти данные приведены в табл. 1.

Теперь установим связь между коэффициентами α_i , входящими в отношение (8), и параметрами межмолекулярного взаимодействия — силой межмолекулярных связей и расстоянием между взаимодействующими

Таблица 1

Численные значения инкрементов K_i , значений α_i и D_i для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

№№ п.п.	Атом или тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	$K_i \cdot 10^3$, град ⁻¹	$\alpha_i \cdot 10^3$, град ⁻¹	D_i , ккал/мол
1	Углерод	K_c	0,021	—	—
2	Водород	K_H	19,98	1,92	0,45
3	Кислород в основной цепи	$K_{O,o}$	22,95	2,21	0,39
4	Кислород в боковой цепи	$K_{O,b}$	7,03	0,68	1,28
5	Азот в основной цепи	$K_{N,o}$	8,62	0,83	1,04
6	Азот в боковой цепи	$K_{N,b}$	6,35	0,61	1,43
7	Хлор	K_{Cl}	4,01	0,39	2,25
8	Сера в основной цепи	K_s	3,53	0,34	2,56
9	Диполь-дипольное взаимодействие	K_d	-55,37	—	—
10	Водородная связь *	K_h	-139,60	—	—
			-206,78	—	—
11	Коэффициент симметрии	K_h'	-90,50	—	—
12	Коэффициент в полидиенах	K_{π}	92,22	—	—
		$K_{\neq}$			

* В алифатических полиамидах действует инкремент K_h' , в остальных полимерах — K_h .

ми атомами). Согласно (2), коэффициент объемного расширения описывается следующим выражением:

$$\alpha_i = \frac{3R\beta_i}{\gamma_i^2 r_{0i}} \quad (9)$$

где β_i — коэффициент ангармонизма, $\beta_i = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial r^3} \Big|_{r_{0i}}$ γ_i — гармоническая

силовая постоянная, $\gamma_i = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} \Big|_{r_{0i}}$, r_{0i} — равновесное расстояние между

рассматриваемым i -м атомом с соседними. R — универсальная газовая постоянная. Если воспользоваться при определении β_i и γ_i потенциалом Леннарда-Джонса в виде (3):

$$\varphi(r) = D \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \alpha \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (10)$$

где D — энергия связи (глубина потенциальной ямы), r_0 — равновесное расстояние между атомами, то

$$\gamma_i = \frac{72D_i}{r_{0i}^2}, \quad \beta_i = \frac{666D_i}{r_{0i}^3}; \quad (11)$$

$$\alpha_i = \frac{7}{16} \frac{R}{D_i}, \quad D_i = \frac{7}{16} \frac{R}{\alpha_i}. \quad (12)$$

Оценка величины D_i для связей разного типа показывает, что получающиеся в результате обработки экспериментальных данных значения энергий связи соответствуют, как и следовало ожидать, энергиям межмолекулярного взаимодействия, а не химических связей. Следует отметить, что определенные нами значения K_i характеризуют энергию межмолекулярного взаимодействия, возникающего за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Наличие в полимерах полярных групп, приводящих к сильному межмолекулярному взаимодействию, требует введения специальных инкрементов K (см. табл. 1, №№ 9–12).

Проведенные нами расчеты по формуле (12) показали, что усредненные энергии связей D_i принимают значения, приведенные в табл. 1. Заметим, что, согласно данным (4), значения энергий связи D_{0i} для раз-

личных атомов, рассмотренных в табл. 1, в несколько раз меньше, чем найденные нами значения D_i . Это является следствием того, что каждый атом координационно связан с несколькими соседними атомами, т. е.

$$D_i = Z_i D_{0i}, \quad (13)$$

где Z_i — координационное число. Учитывая это, а также (8) и (12), выражение (7) можно записать в виде

$$\frac{1}{T_g} = 4,55R \left\langle \frac{1}{ZD_0} \right\rangle, \quad (14)$$

$$\text{где } \left\langle \frac{1}{ZD_0} \right\rangle = \sum_i \frac{1}{Z_i D_{0i}} \Delta V_i / \sum_i \Delta V_i.$$

Отметим, что если все атомы, отличные от углерода, в повторяющемся звене полимера имеют одинаковые координационные числа $Z_i = Z$, то соотношение (14) перепишется в виде

$$\frac{1}{T_g} = \frac{4,55R}{Z} \left\langle \frac{1}{D_i} \right\rangle. \quad (15)$$

$$\text{где } \left\langle \frac{1}{D_0} \right\rangle = \sum_i \frac{1}{D_{0i}} \Delta V_i / \sum_i \Delta V_i.$$

Следует обратить внимание на то, что всякое изменение координационного числа должно приводить, согласно (14) и (15), к изменению температуры стеклования, действительно наблюдаемым при действии механического напряжения (влияющего на значения Z через изменение свободного объема), при изменении условий синтеза и формирования полимера (влияющих на значение Z вследствие различной дефектности физической структуры, разноразветвленности макромолекул и т. д.). Примерами этого являются повышение T_g при всестороннем сжатии и снижение T_g при одноосном растяжении, влияние глубины кристаллизации полимера на T_g его неупорядоченных областей. Все это также позволяет объяснить известное расхождение значений температур стеклования различных образцов быстро кристаллизующихся полимеров, например полиэтилена. Расчет по формуле (7) приводит к значению температуры стеклования для полиэтилена 213° К. Приводимые в литературе (⁵⁻⁷) значения T_g полиэтилена, равные 153, 163 и 198° К, указывают на значительные отклонения значений координационных чисел Z_i для реальных образцов полиэтилена от значения $Z=4$, соответствующего его бездефектному кристаллу.

В заключение заметим, что приведенная расчетная схема позволяет с достаточной степенью точности оценивать температуру стеклования полимера по параметрам химического строения повторяющегося звена; отклонения расчетных значений T_g от экспериментальных сравнительно невелики и показаны на рис. 2.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Кутайгородский, Высокомолек. соед. т. А11, 494 (1969). ² Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1962. ³ J. E. Leppard-Jones, Proc. Roy. Soc., v. A106, 441 (1924). ⁴ В. Г. Дашевский, Конформации органических молекул, М., «Химия», 1974. ⁵ R. F. Boyer, Rubb. Chem. Technol., v. 36, 1301 (1963). ⁶ A. V. Tobolsky, Properties and Structures of Polymers, N. Y., 1956. ⁷ W. A. Lee, G. J. Knight, British Polymer J., v. 2, № 1-2, 73 (1970).