

УДК 541.6 : 541.12.03

## РАСЧЕТНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ

*A. A. Аскадский*

Изложены способы расчета основных физических характеристик полимеров по данным химического строения повторяющегося звена полимера. Среди этих характеристик — плотность, коэффициент теплового расширения, температура стеклования, температура плавления, показатель преломления, коэффициент оптической чувствительности по напряжению, параметр растворимости низкомолекулярных жидкостей и полимеров. Прослежена закономерная связь между этими характеристиками и химическим строением полимеров.

Библиография — 27 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1122
II. Упаковка макромолекул и плотность полимеров . . . . .	1122
III. Расчет температуры стеклования, коэффициента теплового расширения и температуры плавления полимеров . . . . .	1133
IV. Оптические свойства . . . . .	1141
V. Энергия межмолекулярного взаимодействия и растворимость . . . . .	1148

### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вследствие расширения круга химических веществ, вовлекаемых в процессы полимеризации и поликонденсации, еще более остро стоит проблема синтеза полимеров с заранее заданными свойствами. К таким свойствам относятся температура стеклования, плотность и коэффициент объемного расширения, показатель преломления и т. д. Особое значение имеет решение вопроса, связанного с растворимостью полимера в том или ином растворителе. Отмеченные выше свойства полимеров являются важнейшими и во многом определяют комплекс других свойств. В данном обзоре показано, что все перечисленные показатели могут быть определены еще до синтеза полимера, исходя только из химического строения повторяющегося звена.

Рассмотрим прежде всего вопросы, связанные с упаковкой макромолекул в монолитных полимерных телах и с расчетом их плотности.

### II. УПАКОВКА МАКРОМОЛЕКУЛ И ПЛОТНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Мерой плотности упаковки макромолекул служит коэффициент упаковки  $k$ , который представляет собой отношение ван-дер-ваальсова объема атомов и групп атомов, входящих в молекулу, к истинному объему, определяемому на основании экспериментальных данных<sup>1-3</sup>. При расчете коэффициента упаковки полимеров обычно исходят из молярных объемов повторяющегося звена. Тогда

$$k = \frac{N_A \sum_t \Delta V_t}{M/d}, \quad (1)$$

где  $\Delta V_i$  — инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов, входящих в повторяющееся звено полимера,  $M$  — молекулярная масса повторяющегося звена,  $d$  — плотность полимера,  $N_A$  — число Авогадро. Для расчета коэффициентов упаковки  $k$  в ряде работ<sup>1-3</sup> были вычислены инкременты объемов  $\Delta V_i$  большого числа атомов, валентно связанных с самыми разнообразными атомами. Поскольку значения  $\Delta V_i$  понадобятся нам в дальнейшем для расчета не только плотности, но и всех других свойств полимеров, приведем подробную таблицу их значений (табл. 1).

При расчете коэффициентов упаковки аморфных монолитных полимеров оказалось<sup>2</sup>, что, независимо от химического строения полимера, значения коэффициентов упаковки для них приблизительно одинаковы и составляют  $\sim 0,681$  при  $20^\circ\text{C}$ . Для демонстрации этого экспериментального факта в табл. 2 приведены значения  $k$  для ряда аморфных полимеров, а на рис. 1 показана зависимость плотности полимеров различного химического строения от отношения  $M/N_A \sum_i \Delta V_i$ . Видно, что эта зависимость описывается прямой, на которую хорошо укладываются экспериментальные значения  $d$ . Тангенс угла наклона прямой представляет собой коэффициент упаковки  $k$ , причем  $k=0,681$ . Поскольку величина  $k$  в первом приближении выступает в роли константы аморфных монолитных тел, плотность полимера можно рассчитывать, исходя только из химического строения повторяющегося звена по уравнению:

$$d = \frac{k_{\text{cp}} \cdot M}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (2)$$

где  $k_{\text{cp}}=0,681$ .

Проведенные расчеты<sup>2</sup> показали, что плотность аморфного полимера может быть рассчитана, как правило, с точностью  $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ . В табл. 3 в качестве примера приведены экспериментальные и расчетные значения плотности  $d$  при  $20^\circ\text{C}$  для представителей различных классов полимеров в аморфном монолитном состоянии; видно, что они совпадают с достаточной точностью. Сразу же заметим, что для кристаллических полимеров коэффициенты упаковки существенно зависят от хи-

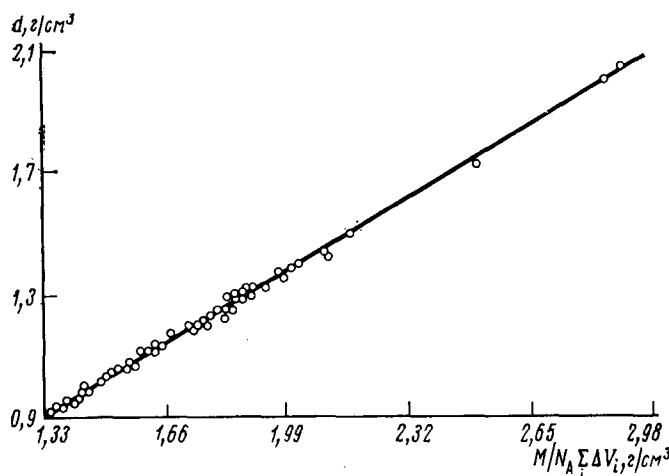


Рис. 1. Зависимость плотности аморфных и аморфно-кристаллических полимеров от отношения  $M/N_A \sum_i \Delta V_i$

**ТАБЛИЦА 1**  
**Ван-дер-ваальсовые объемы ряда атомов и атомных групп**

Группа	$\Delta V_t, \text{ \AA}^3$	Группа	$\Delta V_t, \text{ \AA}^3$
	5,0		14,7
	4,7		11,1
	4,5		17,1
	4,2		23,5
	4,0		15,7
	8,4		15,9
	11,65		12,3
	10,2		26,3
	7,25		

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Группа	$\Delta V_i, \text{ \AA}^4$	Группа	$\Delta V_i, \text{ \AA}^4$
	5,8		20,2
	5,85		2,7
	14,1		3,4
	19,5		2,0
	3,2		6,6
	14,7		14,3
	18,4		8,1
	9,6		5,8
	12,9		15,8
	7,1		10,65
			9,0
			27,6

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Группа	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Группа	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$
	8,2		16,0
	13,1		0,49
	9,0		7,00
	17,1		7,2
	10,0		3,5
	2,1		14,7
	8,3		15,9
	0,9		10,0
	8,6		9,4
	5,6		9,6

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Группа	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Группа	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$
	12,2		10,1
	4,7		19,85
	23,3		20,2
	20,7		14,8
	12,6		10,5
	14,1		19,5
	6,1		9,9
	16,9		27,1
	16,4		10,5
			37,9

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Группа	$\Delta V_t, \text{ \AA}^3$	Группа	$\Delta V_t, \text{ \AA}^3$
	19,6		9,3
	14,8		1,55
	16,5		6,0
	17,9		3,15
	20,0		2,4
	10,5		9,25
	27,3		13,3
	13,6		9,3
	10,0		17,4
	9,6		13,3

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Группа	$\Delta V_t, \text{ \AA}^3$	Группа	$\Delta V_t, \text{ \AA}^3$
	17,7		14,1
	2,0		14,2
	11,0		14,7
	13,5		14,9
	38,4		7,0
	17,3		

мического строения полимера, и их значения лежат в очень широких пределах. Следует также отметить, что расчеты плотности полимеров были проделаны в работе<sup>9</sup>, в которой использованы инкременты вандер-ваальсовых объемов, полученные различными авторами.

В работе<sup>4</sup> проведен расчет коэффициентов упаковки кристаллических полимеров на основе кристаллографических значений плотностей, вычисленных по данным рентгеноструктурного анализа из объемов элементарной ячейки и массы входящих в нее атомов. Расчеты были проведены для 80 полимерных систем самого разнообразного химического строения. В результате оказалось, что кристаллические полимеры имеют весьма широкую кривую распределения по коэффициентам упаковки, которые зависят от химического строения полимера (табл. 4). Кривая распределения по коэффициентам упаковки представлена на рис. 2, на котором также приведена аналогичная кривая для аморфных полимеров. Видно, что кривая распределения по величинам  $k$  для аморфных систем весьма узкая.

Рассмотрим теперь температурные зависимости коэффициента упаковки. Расчет температурных зависимостей коэффициента упаковки проводился<sup>10</sup> по формулам (3) и (4), непосредственно вытекающим из соотношения (1):

ТАБ

Звено полимера	Объем звена, $\text{\AA}^3$	$k$	Звено полимера	Объем звена, $\text{\AA}^3$	$k$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$144,3$	$0,679$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$41,6$	$0,678$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$234,7$	$0,679$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$32,6$	$0,682$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$58,5$	$0,684$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$263,1$	$0,680$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$69,1$	$0,680$	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}- \\   \\ \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}- \\   \\ \text{C} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$277,5$	$0,688$

ТАБЛИЦА 1

Расчетные и экспериментальные значения плотности для ряда аморфных монолитных полимеров

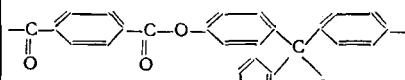
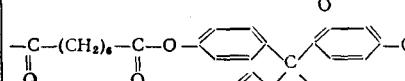
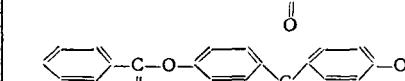
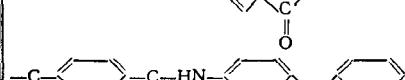
Звено полимера	$d_{\text{эксп.}} \text{ г/см}^3$	$d_{\text{расч.}} \text{ г/см}^3$	Звено полимера	$d_{\text{эксп.}} \text{ г/см}^3$	$d_{\text{расч.}} \text{ г/см}^3$
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,910	0,905		1,307	1,301
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	1,400	1,380		1,213	1,213
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{OH} \end{array}$	1,200	1,201			
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,062	1,051		1,253	1,256
				1,302	1,280

ТАБЛИЦА 4  
Коэффициенты упаковки  $k$  для кристаллических полимеров

Полимер	Тип элементарной ячейки	$d, \text{ \AA/cm}^3$	$N_A \sum \Delta V_i, \text{ см}^3/\text{моль}$		
				$M$	$k$
1	2	3	4	5	6
Полиэтилен	ромбическая	1,0	20,6	28	0,736
	1,014	20,6	28	0,746	
	0,965	20,6	28	0,710	
Полипропилен	триклиническая	1,013	20,6	28	0,745
	изотактический	0,936	31,1	42	0,693
	сицидотактический	0,910	31,1	42	0,674
Полистирол	ромбоэдрическая	1,12	66,0	104	0,741
Полибутен-1	ромбоэдрическая	0,95	41,2	56	0,699
Полизобутилен	ромбическая	0,937	41,6	56	0,696
1,2-полибутадиен	ромбическая	0,963	38,8	54	0,692
сицидотактический	ромбоэдрическая	0,960	38,8	54	0,690
изотактический	лесвдогексагональная	1,02	38,8	54	0,733
1,4-транс-Полибутадиен	моноклинная	1,01	38,8	54	0,728
1,4-цик-Полибутадиен	моноклинная	1,00	49,3	68	0,725
1,4-цик-Полизопрен	ромбическая	1,11	49,3	68	0,805
1,4-транс- $\beta$ -Полизопрен	псевдогексагональная	0,98	49,3	68	0,710
1,4-транс-Пентадиен	моноклинная	0,93	51,5	70	0,684
Поли-3-метилбутен-1	тетрагональная	0,813	61,8	84	0,598
Поли-4-метилпентен-1	триклиническая	0,986	64,9	96	0,666
Поливинилцикlopентан	тетрагональная	0,95	75,2	110	0,649
Поливинилциклогексан	триклиническая	0,982	75,2	110	0,671
Поли- $\alpha$ -метилстирол	тетрагональная	1,071	76,1	118	0,691
Поли- $\beta$ -метилстирол	тетрагональная	1,010	76,1	118	0,651
Поли- $\alpha$ -винилнафталин	тетрагональная	1,124	93,6	154	0,683
Поливинилхлорид	ромбическая	1,44	29,5	62,5	0,680
	ромбическая	1,522	29,5	62,5	0,718
	моноклинная	1,455	29,5	62,5	0,687
Поливинилиденхлорид	моноклинная	1,949	38,5	97	0,773
	моноклинная	1,959	38,5	97	0,777
Политетрафторэтилен	псевдогексагональная	2,40	33,1	100	0,794
	гексагональная	2,36	33,1	100	0,781
Полихлортифтотретилен	гексагональная	2,10	39,6	116,5	0,714
Поливиниловый спирт	моноклинная	1,35	25,1	44	0,770
Полиметилметакрилат	псевдоромбическая	1,23	58,5	100	0,719
изотактический	гексагональная	1,44	23,7	46	0,742
Поливинилфторид	ромбическая	1,11	32,6	53	0,677
Полиакрилонитрил	ромбическая	1,657	47,7	88,5	0,893
Полихлоропрен	ромбоэдрическая	1,526	63,2	122	0,790
Поли- $\alpha$ -фторстирол	гексагональная	1,06	121,7	183	0,705
Поли( $N,N$ -ди- $N$ -бутилакриламид)	триклиническая	1,455	102,4	192	0,776
Полиэтилентерефталат	триклиническая	1,131	143,6	249	0,652
Полигексаметилентерефталат	триклиническая	1,012	184,8	304	0,615
Полидекаметилентерефталат	триклиническая	1,358	102,4	192	0,724
Полиэтиленизофталат	триклиническая	1,309	123	220	0,732
Политриметиленизофталат	триклиническая	1,175	75,2	128	0,690
Полиэтиленсуцицинат	триклиническая	1,274	95,8	156	0,782
Полиэтиленадипинат	моноклинная	1,187	137	212	0,767
Полиэтиленсебацинат	триклиническая	1,120	137	212	0,724
Политриметиленсебацинат	тетрагональная	1,090	147,3	226	0,710
Найлон 6,6	триклиническая	1,240	139,2	226	0,764
$\alpha$					

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

Полимер	Тип элементарной ячейки	$d, \text{ г/см}^3$	$N_A \sum_i \Delta V_i, \text{ см}^3/\text{моль}$	$M$	$k$
			4		
1	2	3	4	5	6
Найлон 6,10	триклининая	1,248	139,2	226	0,769
	триклининая	1,157	180,4	282	0,740
	триклининая	1,196	180,4	282	0,765
Найлон 7,7	псевдогексагональная	1,108	159,8	254	0,693
Найлон 6	моноклинная	1,23	69,9	113	0,758
	моноклинная	1,23	69,9	113	0,745
Найлон 7	триклининая	1,211	79,9	127	0,762
Найлон 8	гексагональная	1,038	90,2	141	0,664
Найлон 10	гексагональная	0,019	110,8	169	0,668
Найлон 11	триклининая	1,192	121,1	183	0,789
	триклининая	1,228	121,1	183	0,813
Поливиниловый изобути- вый эфир	ромбическая	0,940	68,1	100	0,640
Целлюлоза					
I	моноклинная	1,592	79,5	162	0,781
II	моноклинная	1,625	79,5	162	0,797
Триацетат целлюлозы	псевдоромбическая	1,30	148,8	288	0,672
Полиоксиметилен	гексагональная	1,506	16,1	30	0,808
Полиэтиленоксид	гексагональная	1,205	26,4	44	0,723
Полипропиленоксид	ромбическая	1,096	34,9	58	0,659
	ромбическая	1,102	34,9	58	0,663
	ромбическая	1,154	34,9	58	0,694
Полиацетальдегид	тетрагональная	1,14	26,6	44	0,689
Полипропиональдегид	тетрагональная	1,05	36,9	58	0,668
Поли- <i>n</i> -бутиральдегид	тетрагональная	1,00	47,2	72	0,655
Поли- <i>bis</i> -фенол	ромбическая	1,30	144,3	254	0,738
Полигексаметиленсуль- фон *	моноклинная	2,77	78,7	148	0,736
Полигексаметиленпента- тиленсульфон	моноклинная	2,83	116,1	282	0,583
Полигексаметилентетра- метиленсульфон	моноклинная	2,92	136,7	268	0,745
Полипентаметиленсуль- фон	моноклинная	2,95	68,4	134	0,753
Полипентаметилентетра- метиленсульфон	моноклинная	3,06	126,4	254	0,761

\* В кристаллографических данных <sup>3</sup> для полимеров, содержащих сульфоновую группу, допущена ошибка при расчете плотности, которая завышена в два раза.

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{MV_g [1 + \alpha_g (T - T_g)]}; \quad T < T_g \quad (3)$$

$$k(T) = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{MV_g [1 + \alpha_L (T - T_g)]}; \quad T > T_g \quad (4)$$

где  $V_g$  — удельный объем полимера при температуре стеклования  $T_g$ ;  $\alpha_g$  и  $\alpha_L$  — коэффициенты объемного расширения полимера соответственно ниже и выше температуры стеклования. Расчеты, выполненные по формулам (3) и (4), показывают <sup>10</sup>, что температурные зависимости коэффициента упаковки ряда полимеров имеют вид, показанный на рис. 3. Примечательное свойство этих температурных зависимостей состоит в

гом, что коэффициент упаковки в первом приближении одинаков для всех полимеров при любой температуре, выбранной ниже точки стеклования всех полимеров. Во втором, более точном, приближении коэффициент упаковки одинаков для каждого полимера при его температуре стеклования и равен  $k_g = 0,667$ .

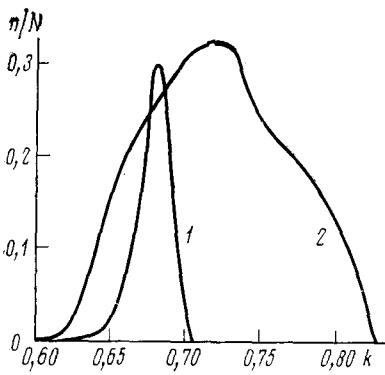


Рис. 2

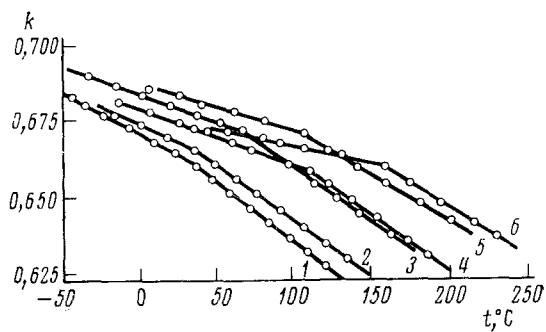


Рис. 3

Рис. 2. Кривые распределения по коэффициентам упаковки для аморфных (1) и кристаллических (2) полимеров

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента упаковки ряда полимеров: 1 — поли-*n*-бутилметакрилат, 2 — поли-*n*-пропилметакрилат, 3 — полиэтилметакрилат, 4 — полистирол, 5 — полиметилметакрилат, 6 — поликарбонат 4,4'-дифенилолпропана

В области низких температур ( $T_0 \approx 6 K$ ) коэффициенты упаковки полимеров, определенные экстраполяцией температурных зависимостей  $k$  и  $T \rightarrow 0$ , также приблизительно одинаковы и, как показал проведенный<sup>10</sup> расчет, оцениваются величиной  $k_0 = 0,731$ .

### III. РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ, КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

В работе<sup>11</sup> было предложено эмпирическое соотношение, позволяющее рассчитывать температуру стеклования  $T_g$  полимеров из химического строения повторяющегося звена макромолекулы и плотности полимера:

$$\lg T_g = \frac{d}{M} \sum_i K'_i + A, \quad (5)$$

где  $M$  — молекулярная масса повторяющегося звена;  $d$  — плотность полимера;  $\sum_i K'_i$  — эффективный объем повторяющегося звена, складывающийся из эффективных объемов атомов и групп атомов, входящих в это звено;  $A$  — параметр, постоянный для данного класса полимеров. Выражение (5) хорошо выполняется для нескольких классов полимеров (ароматические полиэфиры и полiamиды, полиметакрилаты).

В дальнейшем была предложена<sup>12</sup> более точная универсальная расчетная схема, действующая для полимеров разных классов. Согласно этой схеме, температура стеклования определяется из соотношения:

$$\lg T_g = \frac{\sum_i K'_i}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A^*, \quad (6)$$

где  $A^* = 1,435$  для любых полимеров, а  $\sum_i K_i^*$  — эффективный объем повторяющегося звена, отличающийся от  $\sum_i K_i'$  в уравнении (5) тем, что величины  $K_i^*$  определены решением избыточной системы уравнений на основе соотношения (6), в которое входит ван-дер-ваальсовый объем; величины же  $K_i'$  определены тем же способом, но на основе соотношения (5), в которое входит молярный объем.

Для расчета температуры стеклования полимеров необходимо знать параметры  $K_i^*$ , характеризующие вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в температуру стеклования. Эти величины приведены в табл. 5. Зная их, легко по уравнению (6) рассчитать температуру стеклования многих полимеров.

Соотношение (6) позволило оценивать с достаточной степенью точности температуру стеклования полимеров, но физический смысл входя-

ТАБЛИЦА 5  
Значения инкрементов  $K_i^*$  для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Элемент или тип взаимодействия	Обозначение	Значение
Углерод	$K_C^*$	10,739
Кислород в боковой группе	$K_O, б$	3,925
Кислород в основной цепи	$K_O, о$	-5,244
Водород	$K_H^*$	-1,248
Азот в боковой группе	$K_N, б$	9,520
Азот в основной цепи	$K_N, о$	2,185
Хлор	$K_{Cl}^*$	7,242
Кремний	$K_{Si}^*$	19,570
Водородная связь	$K_h^*$	7,333
Диполь-дипольное взаимодействие	$K_d^*$	7,333
Коэффициент симметрии	$K_{\pi}^*$	10,500

П р и м е ч а н и е. Коэффициент  $K_d^*$  вводится во всех случаях при замене атома водорода на радикал любого типа, кроме фенильного. Это правило не распространяется на полизопрен и полихлоропрен. При замене двух атомов водорода на одинаковые радикалы вводится значение  $0.5 K_d^*$ . Коэффициент  $K_{\pi}^*$  вводится в том случае, если все ароматические ядра в основной цепи замещены в *п*-положении.

щих в него параметров не был установлен. В связи с этим в работе<sup>10</sup> предпринята попытка построения расчетной схемы, основанной на предложенном ранее<sup>12</sup> принципе аддитивности вклада отдельных атомов в температуру стеклования с учетом физических представлений об объемном расширении.

Рассмотрим эту схему. Согласно уравнению (1)  $k_g/k_0 = V_0/V_g$ , где  $V_0$  — удельный объем полимера при температуре  $T_0$ . Учитывая это равенство, было найдено<sup>10</sup>, что

$$T_g = \frac{k_0/k_g - 1}{\alpha_g}. \quad (7)$$

Коэффициент объемного расширения  $\alpha_g$  представлен в работе<sup>10</sup> в виде

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

где  $\alpha_i$  — парциальный коэффициент объемного расширения  $i$ -го атома или группы атомов повторяющегося звена полимера,  $\Delta V_i$  — инкремент объема  $i$ -го атома или атомной группы,  $\beta_i$  — инкременты, учитывающие вклад сильного межмолекулярного взаимодействия в коэффициент объемного расширения (водородные связи, диполь-дипольное взаимодействие и т. д., см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Численные значения инкрементов  $a_i$  и  $b_i$ ,  $\alpha_i$  и  $D_i$  для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Атом или тип взаимодействия	Обозначение	$a_i \cdot 10^3$ ( $b_i \cdot 10^3$ ), град $^{-1}$	$\alpha_i \cdot 10^3$ , град $^{-1}$	$D_i$ , ккал/моль
Углерод *	$a_C$	0,021	—	—
Водород	$a_H$	19,98	1,92	0,45
Кислород в основной цепи	$a_O, \circ$	22,95	2,21	0,39
Кислород в боковой цепи	$a_O, \delta$	7,03	0,68	1,28
Азот в основной цепи	$a_N, \circ$	8,62	0,83	1,04
Азот в боковой цепи	$a_N, \delta$	6,35	0,61	1,43
Хлор	$a_{Cl}$	4,01	0,39	2,25
Сера в основной цепи	$a_S, \circ$	3,53	0,34	2,56
Диполь-дипольное взаимодействие	$b_d$	-55,37	—	—
Водородная связь **	$b_h$	-206,78	—	—
Коэффициент симметрии ***	$b_h$	-139,60		
Коэффициент в полидиенах, учитывающий большую свободу вращения при наличии двойных связей в основной цепи	$b_C$	-90,50		
	$b_{\neq}$	92,22		

\* Значения  $\alpha_i$  и  $1/D_i$  пренебрежимо малы.

\*\* Значение  $b_h$  — вводится в случае алифатических полiamидов,  $b_h$  — во всех других случаях при наличии в полимере водородных связей.  
Вводится в случае, когда все ароматические ядра в основной цепи замещены в *n*-положении.

Исходное выражение, устанавливающее связь между  $T_g$  и строением повторяющегося звена, получено<sup>10</sup> подстановкой (8) в (7):

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i}. \quad (9)$$

где

$$a_i = \alpha_i / (k_0 / k_g - 1); \quad b_i = \beta_i / (k_0 / k_g - 1). \quad (10)$$

Численные значения  $a_i$  и  $b_i$ , характерные для каждого атома и каждого типа межмолекулярного взаимодействия, были определены<sup>10</sup> с помощью статистической обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Эти данные приведены в табл. 6.

Теперь проследим связь между коэффициентами  $\alpha_i$ , входящими в соотношение (10), и параметрами межмолекулярного взаимодействия (энергией межмолекулярных связей и расстоянием между взаимодействующими атомами). Известно<sup>13</sup>, что коэффициент объемного расширения описывается следующим выражением:

$$\alpha_i = 3R\beta'_i/\gamma_i^2 r_{0i}, \quad (11)$$

где  $\beta'_i$  — коэффициент ангармонизма  $\beta'_i = \frac{1}{2} \frac{\partial^3 \varphi}{\partial r^3} \Big|_{r_{0i}}$ ,  $\gamma_i$  — гармоническая силовая постоянная,  $\gamma_i = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} \Big|_{r_{0i}}$ ,  $r_{0i}$  — расстояние между рассматриваемым  $i$ -м и соседними атомами,  $\varphi$  — потенциал взаимодействия  $i$ -го атома с соседними,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Если воспользоваться при определении  $\beta'_i$  и  $\gamma_i$  потенциалом Леннард-Джонса в виде<sup>14</sup>

$$\varphi(r) = D \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right],$$

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

$$\gamma_i = 72D_i/r_{0i}^2, \quad \beta'_i = 666D_i/r_{0i}^3;$$

или

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

Оценка величины  $D_i$  для связей разного типа показала<sup>10</sup>, что получающиеся в результате обработки экспериментальных данных значения энергий связи соответствуют энергиям межмолекулярного взаимодействия (а не химическим связям).

Проведенные по формуле (12) расчеты показали<sup>10</sup>, что усредненные энергии связей  $D_i$  принимают значения, приведенные в табл. 6.

Так как согласно данным<sup>15, 16</sup>, значения энергий связи  $D_i^0$  для различных атомов, рассмотренных в табл. 6, в несколько раз меньше, чем найденные значения  $D_i$ , то<sup>10</sup>

$$D_i = zD_i^0, \quad (13)$$

где  $z$  — координационное число.

Тогда исходное выражение (9) можно записать в виде:

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

где

$$\left\langle \frac{1}{zD_i} \right\rangle = \sum_i \frac{1}{z_i D_i^0} \Delta V_i / \sum_i \Delta V_i.$$

Для расчета температур стеклования полимеров удобно пользоваться соотношением (9). Проверка применимости соотношения (9) показала<sup>10</sup>, что для большого количества полимеров самого разнообразного химического строения расчетные и экспериментальные значения  $T_g$  хорошо совпадают. Эти данные приведены в табл. 7. На рис. 4 показана зависимость  $T_g$  от  $\sum_i \Delta V_i / (\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i)$  для ряда полимеров. На этом рисунке проведена теоретическая прямая, подчиняющаяся соотношению

(9), а точки соответствуют экспериментально определенным значениям  $T_g$ . Из рис. 4 видно, что соотношение (9) действует в очень широком интервале температур. Таким образом, имеется принципиальная возможность расчета температуры стеклования полимера до его синтеза, независимо от того, к какому классу принадлежит данный полимер. Одновременно можно рассчитать и коэффициент объемного расширения  $\alpha_g$  твердого аморфного полимера по соотношению (8). Проведенные расчеты<sup>10</sup> для ряда полимеров показали удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных (см. табл. 8).

Теперь проследим, как влияет изменение плотности упаковки макромолекул при переходе от аморфного к кристаллическому состоянию полимера на его температуру плавления. Предварительно заметим, что для многих полимерных систем, по данным Бимена<sup>17</sup>, отношение температуры стеклования  $T_g$  к температуре плавления  $T_m$  является приблизительно постоянным и оценивается величиной  $\gamma = T_g/T_m \approx 0,67$ . Однако детальный анализ<sup>18</sup> показал, что эта закономерность выполняется не всегда. Отношение  $\gamma = T_g/T_m$  может принимать самые различные значения (от 0,25 до 0,97).

Проведенные расчеты свидетельствуют о том<sup>4</sup>, что величина  $\gamma$  зависит от отношения коэффициентов упаковки полностью аморфного и нацело закристаллизованного полимеров  $k_{am}/k_{kp}$ . Эта зависимость приведена на рис. 5, из которого видно, что с ростом  $k_{am}/k_{kp}$  величина  $\gamma$  увеличивается приблизительно по линейной зависимости. Следовательно,  $\gamma$  зависит от различия в плотностях упаковки макромолекул в аморфном и кристаллическом состояниях. Чем больше увеличивается плотность упаковки при кристаллизации полимера, тем больше различие в температурах плавления и стеклования.

В работе<sup>19</sup> сделана попытка установить связь между величиной  $\gamma$  и параметрами химического строения повторяющегося звена полимера. При этом использован подход, развитый в работе<sup>10</sup> при разработке расчетной схемы для оценки температуры стеклования полимеров.

Исходное соотношение для определения температуры плавления  $T_m$  может быть записано в виде<sup>19</sup>:

$$V_m = V_0 [1 + \alpha_{cr} (T_m - T_0)] \approx V_0 (1 + \alpha_{cr} T_m), \quad (15)$$

где  $V_m$  — удельный объем полимера при температуре плавления, определенный экстраполяцией дилатометрической зависимости в области температур  $T < T_m$  к  $T_m$ ;  $V_0$  — удельный объем кристаллического полимера при характерной температуре  $T_0$ , которая, по данным работы<sup>10</sup>, составляет  $\sim 6$  К;  $\alpha_{cr}$  — коэффициент объемного расширения кристаллического полимера в интервале температур ниже температуры плавления.

Учитывая, что  $V_m/V_0 = k_{0,cr}/k_{m,cr}$ , где  $k_{0,cr}$  и  $k_{m,cr}$  — коэффициенты молекулярной упаковки кристаллического полимера при температурах  $T_0$  и  $T_m$  соответственно, на основе (15) получаем:

$$\frac{T_g}{T_m} = \frac{k_{0,a} - k_{g,a}}{k_{0,cr} - k_{g,a}}. \quad (16)$$

Выражение (16) получено<sup>19</sup>, исходя из известного экспериментального факта, согласно которому коэффициенты объемного расширения аморфного и кристаллического полимера одинакового химического строения практически совпадают. В выражении (16) величины  $k_{0,a}$  и  $k_{g,a}$  являются константами<sup>10</sup>, равными соответственно 0,731 и 0,667.

ТАБЛИЦА 7

Значения расчетных и экспериментальных температур стеклования ряда полимеров

Полимер	$\sum \frac{\Delta V_t}{t}, \text{ \AA}^3$	$T_g, K$ (расчет)	$T_g, K$ (опыт)
Полиизопрен	81,8	198	200
Полихлоропрен	79,15	213	225
Полидиметилсилоксан	72,1	150	150
Полипропилен	51,7	278	258, 293
Полизобутилен	69,1	215	199
Полибутилен	68,8	259	248
Поливинилметиловый эфир	61,0	292	258
Поливинилэтиловый эфир	78,4	270	248
Поливинил- <i>n</i> -бутиловый эфир	112,6	250	221
Поливинилпропионат	97,1	260	266
Поливинилацетат	79,65	318	298
Поливинилхлорид	49,05	340	355
Поливинилиденхлорид	69,3	267	256
Полиметилметакрилат	97,0	353	378
Полиэтилметакрилат	114,45	322	338
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	131,55	302	308
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	148,65	288	293
Поли- <i>n</i> -гексилметакрилат	182,85	270	268
Поли- <i>n</i> -октилметакрилат	217,05	259	253
Полиметилакрилат	79,65	318	293
Полиэтилакрилат	97,1	293	261
Поли- <i>n</i> -бутилакрилат	131,7	267	233
Полистирол	109,9	413	378
Поли- <i>a</i> -метилстирол	127,2	437	435
Поливиниловый спирт	41,6	366	358
Полиэтилентерефталат	165,9	369	353
Полиакрилонитрил	54,1	420	418
Найлон 6,6	232,3	332	325
Найлон 6	116,15	332	335
Полиакриламид	64,05	428	426
Полиакриловая кислота	60,25	388	379; 439
Поликарбонат на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана	239,25	422	411
Полиарилат себациновой кислоты и фенолфталеина	450,5	367	363
Полиарилат изофтальевой кислоты и фенолфталеина	388,9	522	543
Полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина	388,9	594	583
Полиарилат изофтальевой кислоты и анилида фенолфталеина	470,9	532	563
Полиарилат терефталевой кислоты и анилида фенолфталеина	470,9	593	593
Полиарилат 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина	571,6	581	598
Полиарилат 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и фенолфталеина	464,5	569	603
Полиарилат изофтальевой кислоты и фенолфлуорена	436,8	516	543
Полиарилат 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и фенолфлуорена	512,5	558	587
Полиарилат дифенилфталиддикарбоновой кислоты и 4,4'-диоксидифенила	465,2	569	585
Полиарилат 4,4'-дифениллоксиддикарбоновой кислоты и фенолфталеина	473,8	547	573
Полиарилат терефталевой кислоты и диметилдиана	367,8	412	423
Полиамид терефталевой кислоты и имида анилинфталеина	399,6	590	618
Полиамид себациновой кислоты и имида анилинфталеина	460,7	458	451

ТАБЛИЦА 7 (окончание)

Полимер	$\sum_i \Delta V_i, \text{ \AA}^3$	$T_g, K$ (расчет)	$T_g, K$ (опыт)
Полиамид дифенилфталиддикарбоновой кислоты и имида анилинфталеина	582,9	637	641
Полиимид диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксигифенилоксида и анилинфлуорена	537,9	640	670
Полиимид диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксигифенилоксида и анилинфталеина	490,6	658	664
Полиимид диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксигифенила и анилинфлуорена	530,1	669	687
Полипиромеллитимид анилинфталеина	407,2	766	789

ТАБЛИЦА 8  
Коэффициенты объемного расширения ряда полимеров

Полимер	$\sum_i \Delta V_i, \text{ \AA}^3$	$\sum_i a_i \Delta V_i \cdot 10^4, \text{ \AA}^3/\text{град}$	$\alpha_G \cdot 10^4, \text{ град}^{-1}$	
			расчет	опыт
Полиметилметакрилат	97,0	208,5	2,15	2,73
Полиэтилметакрилат	114,4	314,6	2,75	2,99
Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	131,5	414,2	3,15	3,19
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	148,6	564,7	3,80	3,34
Полиметилакрилат	79,6	214,9	2,70	3,03
Полистирол	109,9	274,7	2,50	2,34

С учетом аддитивности объема коэффициент упаковки кристаллических полимеров был представлен в виде<sup>19</sup>:

$$k_{0,cr} = \sum_i \Delta V_i / V = \sum_i \Delta V_i / \sum_i \frac{1}{k_i} \Delta V_i, \quad (17)$$

где  $k_i$  — парциальный коэффициент упаковки  $i$ -го атома,  $\Delta V_i$  — инкремент ван-дер-ваальсового объема  $i$ -го атома,  $V$  — общий объем тела.

Тогда с учетом (8) соотношение (16) принимает вид:

$$\frac{T_g}{T_m} = \left[ \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \delta_i \Delta V_i} \rightarrow A \right]^{-1}, \quad (18)$$

где

$$A = k_{g,a} / (k_{0,a} - k_{g,a}) = \text{const}, \quad (19)$$

$$\delta_i = (k_{0,a} - k_{g,a}) / k_i \quad (20)$$

Из приведенной расчетной схемы следует, что плавление кристаллического полимера и переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое происходит при достижении одного и того же значения коэффициента молекулярной упаковки  $k_{g,a} = k_{m,a}$ , равного для всех полимеров 2/3. Следовательно, для плавления кристаллического и размягчения аморфного полимера любого химического строения необходима определенная доля свободного объема, равная 0,333. Тогда различие между  $T_g$  и  $T_m$  (или их отношение  $T_g/T_m$ ) будет определяться различием (или отношением) коэффициента упаковки аморфного  $k_{am}$  и кристаллического  $k_{kp}$  полимеров, что было независимым путем показано в<sup>4</sup>.

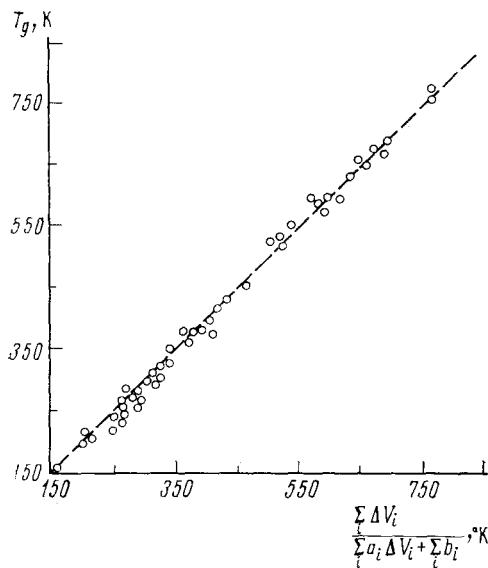


Рис. 4

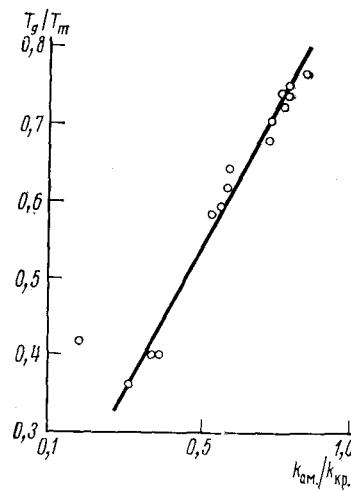


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $T_g$  от отношения  $\sum_i \Delta V_i / \left( \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)$

Рис. 5. Зависимость  $T_g/T_m$  от  $k_{am}/k_{kp}$

Для определения параметров  $\delta_i$  была решена<sup>19</sup> избыточная система уравнений, составленных на основе (18), методом наименьших квадратов. В результате для удовлетворительного расчета  $T_g/T_m$  (или  $T_m$ ) оказалось необходимым ввести параметры, которые представлены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Значения параметров  $\delta_i$  и  $\gamma_i$  различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Атом или тип взаимодействия	Обозначение	$\delta_i$	$\gamma_i, \text{ \AA}^3$
Кремний	$\delta_{Si}$	0,0840	—
Углерод	$\delta_C$	0,08685	—
Водород	$\delta_H$	0,0740	—
Кислород в основной цепи	$\delta_{O, o}$	0,0621	—
Кислород в боковой цепи	$\delta_{O, b}$	0,0963	—
Азот в основной цепи	$\delta_{N, o}$	-0,0212	—
Диполь-дипольное взаимодействие	$\gamma_d$	—	-0,0727
Водородная связь	$\gamma_h$	—	-0,0188

Эти параметры учитывают влияние типа атома на температуру плавления. Зная параметры  $\delta_i$ , можно рассчитать величину  $T_g/T_m$  (или  $T_m$ ) для большого числа полимеров. Результаты анализа показали, что расчетные и экспериментальные значения  $T_m$  совпадают, как правило, с точностью до 2—3%, и лишь в отдельных случаях погрешность достигает большей величины (см. табл. 10).

ТАБЛИЦА 10  
Температуры плавления  $T_m$  ряда полимеров ( $T_g$  — по данным дилатометрии)

Полимер	$\sum_i \Delta V_i, \text{ \AA}^3$	$T_g, K$	$T_m, K$	
			расчет	опыт
Полипропилен	51,7	263	449	449
Полистирол	109,9	378	544	513; 523
Полибутен-1	68,8	249	412	405; 398
Поли-4-метилпентен-1	103,4	302	515	523; 508
Поли- $\alpha$ -винилнафталин	155,4	453	626	633
Полиэтиленадипинат	159,1	223	342	323
Найлон 6,6	232,3	351	541	539
Найлон 6,10	300,7	323	495	499; 488
Найлон 6	116,15	323; 348	498	488; 499
Найлон 11	201,65	319	467	467; 455; 448
Поливинилизобутиловый эфир	113	246	396	438
Полиэтиленоксид	43,8	206	348	339
Полипропиленоксид	61,3	198	323	340; 348
Полистиролоксид	119,5	310	442	422
Политетраметиленоксид	77,8	194	312	309
Полиметилметакрилат	97,05	318	466	433
Политетраметиленадипинат	193,3	205	314	332
Политриметиленадипинат	176,2	214	315	311
Поливинилэтиловый эфир	78,4	254	387	359
Поливинилметиловый эфир	61,0	260	399	417
Полидиметилсилоксан	72,09	150	234	234

#### IV. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Среди параметров оптических свойств полимеров важнейшим является показатель преломления  $n$ . Для расчета показателя преломления было выведено<sup>20</sup> соотношение на основе уравнения Лоренц — Лорентца и выражения (2), согласно которому

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{cp}} = R = \sum_i m_i A_i r_i, \quad (21)$$

где  $k_{cp}$  — средний коэффициент молекулярной упаковки (для блочных монолитных тел  $k_{cp}=0,681$ , для пленок  $k_{cp}=0,695$ ),  $R$  — молярная рефракция,  $m_i$  — число атомов  $i$ -го сорта в повторяющемся звене,  $r_i$  — удельная рефракция атомов  $i$ -го сорта,  $A_i$  — атомная масса. Проведенное<sup>21</sup> исследование показало хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений показателя преломления на примере ароматических систем (см. табл. 11).

Другим важным параметром является коэффициент оптической чувствительности по напряжению  $C_o$ , представляющий собой коэффициент пропорциональности между величиной двойного лучепреломления  $\Delta n$  и напряжением  $\sigma$ , которое вызывает это двойное лучепреломление:

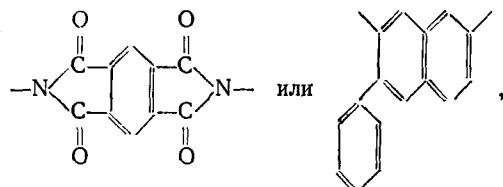
$$\Delta n = C_o \cdot \sigma \quad (22)$$

Коэффициент  $C_o$  весьма чувствителен к химическому строению полимера. Особенно интересными в этом отношении являются теплостойкие карбовые полимеры. Оказалось<sup>21</sup>, что оптическая чувствительность данных систем на порядок выше оптической чувствительности всех изученных ранее полимеров. В табл. 12 приведены оптико-механические свойства большого ряда полимеров.

ТАБЛИЦА II  
Показатель преломления некоторых ароматических полимеров

Строение повторяющегося звена	Плотность (расчета), г/см <sup>3</sup>	<i>n</i>	
		расчет	опыт
	1,314	1,491	1,493
	1,346	1,553	1,552
	1,326	1,516	1,512

Известно, что на упругое механическое поведение стеклообразных полимеров, характеризуемое модулем упругости *E* и температурой стеклования *T<sub>g</sub>*, могут влиять два фактора — жесткость цепей и энергия межмолекулярного взаимодействия. Если в состав полимера входят группировки типа



приводящие к увеличению скелетной и кинетической жесткости, то такие полимеры, как правило, имеют высокий модуль упругости.

Высокая оптическая чувствительность этих полимеров обусловлена их строением — наличием большого числа конденсированных ядер, характеризуемых значительной анизотропией поляризуемости. Соединения, насыщенные атомами азота, серы и ароматическими ядрами, как это следует из табл. 12, обладают наиболее высокими значениями *C<sub>o</sub>*.

Большое влияние на оптическую чувствительность оказывает также тип замещения ароматических ядер в основной цепи. Так, полимер, у которого замещение ароматического цикла в основной цепи происходит в *n*-положении, обладает более высокой оптической чувствительностью, чем полимер, с замещением в *m*-положении (см. 13-й и 17-й полимеры в табл. 12).

Наличие большого числа полярных групп приводит к снижению оптической чувствительности. Для данного ряда полимеров такая закономерность наблюдается в отношении С=О-группы. Обладая большой отри-

ТАБЛИЦА 12

Оптико-механические свойства ряда полимеров ( $E$ —модуль упругости,  $T_p$ —температура размягчения)

№ п/п	Строение повторяющегося звена	$T_p$ , °C	$10^7 C_\sigma$ , $\text{см}^2/\text{кг}$		$N_A \sum \Delta V_i$ $\text{см}^3/\text{моль}$
			опыт	расчет	
1		—	1,9	161,1	156,9
2		—	1,45	152,0	142,8
3		—	1,1	150,1	150,8
4		515	3,1	111,2	110,7
5		320	2,9	92,7	85,5
6		—	1,63	72,8	72,0
7		—	1,25	90,4	87,0
8		350	2,4	88,9	91,8

ТАБЛИЦА 12 (продолжение)

№ п/п	Строение повторяющегося звена	$T_p, ^\circ\text{C}$	$E \cdot 10^{-4}$ $\text{кг}/\text{см}^2$	$10^7 C_\sigma, \text{см}^3/\text{кг}$		$N_A \cdot \sum \Delta V_i$ $\text{см}^3/\text{моль}$
				опыт	рас- чет	
9		320	2,45	88,4	94,0	285,4
10		450	3,67	86,6	75,0	319,3
11		350-400	4,3	82,5	82,1	335,4
12		250-280	1,57	82,1	78,6	310,0
13		-	1,26	77,4	84,0	266,4
14		350-400	3,75	75,3	75,6	330,1
15		500	2,7	73,0	76,2	290,8
16		450	3,52	67,2	63,6	355,7
17		-	1,25	62,0	59,0	266,4

ТАБЛИЦА 12 (продолжение)

№ п/п	Строение повторяющегося звена	$T_p, ^\circ\text{C}$	$E \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/см}^2$	$10^7 C_\sigma, \text{см}^2/\text{кг}$		$N A \cdot \sum \Delta V_i \text{ см}^3/\text{моль}$
				опыт	рас- чет	
18		520	1,93	56,2	63,6	384,2
19		—	1,28	61,5	51,0	277,3
20		100	1,50	55,8	58,7	271,5
21		—	1,40	53,0	60,0	387,6
22		80—90	—	10,7	16,9	66,0
23		135	2,10	-3,27	-3,99	58,5
24		—	3,50	-2,04	-9,6	76,6
25		150	1,40	111,0	115,5	144,3
26		—	—	15,7	21,5	76,2

ТАБЛИЦА 12 (окончание)

№ п/п	Строение повторяющегося звена	$T_p, ^\circ\text{C}$	$E \cdot 10^{-4}$ $\text{кг}/\text{см}^2$	$10^7 C_\sigma, \text{см}^2/\text{кг}$		$N_A \cdot \sum \Delta V_i$ $\text{см}^3/\text{моль}$
				опыт	рас- чет	
27		—	3,52	7,3	13,2	82,6
28		—	2,65	22,9	15,3	74,4
29		—	—	24,5	22,0	103,9
30		—	—	22,4	20,0	104,6
31		—	—	57,5	57,8	111,7

цательной анизотропией поляризуемости, она снижает общий положительный эффект. То, что  $\text{C}=\text{O}$ -группа является носителем отрицательного эффекта, отмечено в работе<sup>21</sup>.

Данные, приведенные в табл. 12, показывают, что между химическим строением полимеров и их оптико-механическими свойствами существует вполне определенная связь, которой удалось дать количественную оценку<sup>21</sup>. Авторами<sup>21</sup> показано, что зависимость  $C_\sigma$  от параметров строения полимерной цепи может быть получена по аддитивной схеме, аналогичной примененной ранее<sup>11</sup> для оценки температуры стеклования.

В результате обработки большого количества экспериментальных данных было предложено<sup>21</sup> соотношение, связывающее величину  $C_\sigma$  с параметрами химического строения повторяющегося звена полимера

$$C_\sigma = \frac{\sum C_i}{N_A \sum \Delta V_i} + \Pi, \quad (23)$$

где  $C_i$  — инкременты, характеризующие вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в коэффициент оптической чувствительности (см. табл. 13).

$\Sigma \Delta V_i$  — ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена, складывающийся из объемов всех атомов, входящих в это звено;  $\Pi$  — универсальный параметр, равный  $0,3544 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{кг}$ .

ТАБЛИЦА 13  
Значения инкрементов  $C_i$  для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия

Атом или тип взаимодействия	Обозначение	Значение
Углерод	$C_C$	-2,0492
Водород	$C_H$	-0,5227
Кислород в основной цепи	$C_O, \alpha$	3,198
Кислород в боковой группе	$C_O, \beta$	-0,7568
Азот в основной цепи	$C_N, \alpha$	7,175
Азот в боковой группе	$C_N, \beta$	1,303
Хлор	$C_Cl$	-3,476
Сера	$C_S$	-0,790
Диполь-дипольное взаимодействие *	$C_d$	-2,512
Водородная связь в ароматических полiamидах	$C_h$	-6,21
Коэффициент симметрии **	$C_n$	6,791
Универсальный параметр	$\Pi$	0,3544

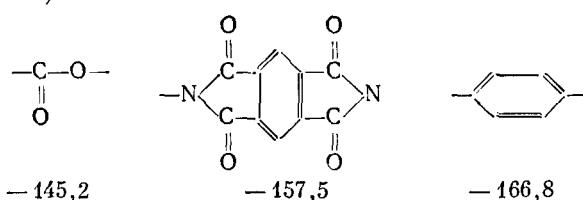
\* Коэффициент  $C_d$  вводится для каждой полярной группы любой природы; если при одном и том же атоме находятся две одинаковые полярные группы, то они учитываются как одна. При наличии в качестве заместителя фенильного ядра вместо  $C_d$  вводится инкремент  $C_{Ph} = -1,70$ .

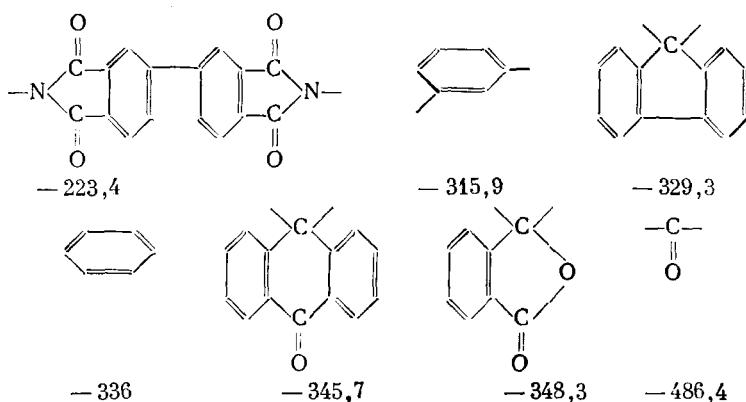
\*\* Коэффициент симметрии вводится в том случае, если все ароматические ядра в основной цепи замещены в *n*-положении.

Для определения инкрементов  $C_i$  решалась<sup>21</sup> избыточная система уравнений, составленная на основе уравнения (23) для полимеров, приведенных в табл. 12. Решение проводилось по методу наименьших квадратов с использованием теории матриц. Расчет показал<sup>21</sup>, что для достаточно хорошей оценки влияния различных атомов на  $C_\sigma$  необходимо знать по крайней мере 11 инкрементов, которые приведены в табл. 13.

Проверка применимости соотношения (23) свидетельствует о том, что расчетные значения  $C_\sigma$  достаточно хорошо совпадают с экспериментальными (см. табл. 12). Отдельный расчет показал, что для бензольного кольца, находящегося в боковой цепи,  $C_{Ph} = -1,700 \cdot 10^{-4}$ . Зная численные значения  $C_i$ , приведенные в табл. 13, можно рассчитать величину  $C_\sigma$  для полимеров, в состав которых входят соответствующие атомы.

На основании уравнения (23) можно также произвести количественную оценку вклада каждой группы атомов в коэффициент оптической чувствительности. Этот вклад характеризуется величиной  $\sum_i C_i / N_A \sum_i \Delta V_i$ , причем, поскольку это отношение отрицательно, то меньшей абсолютной величине  $\sum_i C_i / N_A \sum_i \Delta V_i$  соответствует большее значение  $C_\sigma$ . По вкладу отношения  $\sum_i C_i / N_A \sum_i \Delta V_i$  в коэффициент оптической чувствительности отдельные группы располагаются в следующий ряд (величины отношения умножены на  $10^7$ ):





Таким образом, приведенная схема расчета для определения коэффициента оптической чувствительности дает возможность оценить ожидаемую оптическую чувствительность полимера и имеет определенное практическое значение для синтеза полимеров с заранее заданными свойствами. Следует также отметить, что высокая оптическая чувствительность теплостойких полимеров может иметь большое практическое значение при использовании их в качестве моделей при поляризационно-оптическом исследовании напряжений. Недостатки обычных полимерных материалов заключаются, с одной стороны, в отчетливо выраженных релаксационных процессах при механическом нагружении, и, с другой стороны, — в малой оптической чувствительности. Для того чтобы получить отчетливую картину распределения напряжений в конструкции, необходимо прилагать достаточно большие напряжения, которые нежелательны вследствие интенсивно развивающихся релаксационных процессов (ползучесть и релаксация напряжения). Наличие материалов, обладающих чрезвычайно высоким коэффициентом оптической чувствительности, позволяет применять их при сравнительно малых нагрузках, при которых релаксационные процессы выражены слабо и практически выполняется закон Гука.

## V. ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ

Одним из основных параметров для оценки межмолекулярного взаимодействия в жидкостях является плотность энергии когезии, численно равная потенциальной энергии 1 см<sup>3</sup> вещества  $E/V$ . Для жидкостей этот параметр обычно оценивается по величине ее теплоты испарения  $\Delta H_v$  и рассчитывается по формуле:

$$\delta^2 = E/V = (\Delta H_v - RT)/V \quad (24)$$

где  $\delta$  — параметр растворимости Гильдебранда,  $V$  — мольный объем жидкости.

Величину  $\Delta H_v$  можно экспериментально определить только для низкомолекулярных веществ, способных испаряться без разложения; естественно, этого нельзя сделать для полимеров. Поэтому рядом исследователей<sup>22-25</sup> были сделаны попытки рассчитать величину  $\delta$  путем расчленения величин  $E$  и  $V$  на составляющие инкременты; были предложены также и другие способы. Однако, очевидно, что такое расчленение не является правомерным, поскольку объем, занимаемый одним и тем же атомом в разных молекулах, неодинаков, из-за различия в коэффи-

циентах молекулярной упаковки жидкостей. То же самое относится и к энергии когезии  $E$ .

Физически обоснованным в данном случае, как показано в работе<sup>26</sup>, является расчет инкрементов плотности энергии когезии при условии отнесения ее не к молярному, а к ван-дер-ваальсовому (собственному) объему атомов. Для этого соотношение (24) записывается<sup>26</sup> в виде:

$$\delta^2 = \frac{E_k}{N_A \sum_i \Delta V_i} = \frac{E^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (25)$$

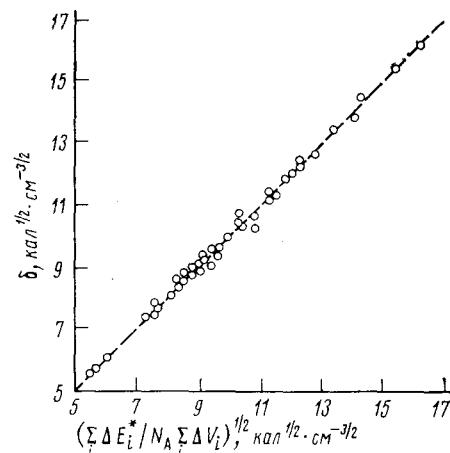
где  $k$  — коэффициент молекулярной упаковки жидкости,  $\sum_i \Delta V_i$  — ван-дер-ваальсов объем молекулы, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов атомов  $\Delta V_i$ .

Величина  $E^* = E_k$ , по существу, представляет собой мольную энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько собственный молярный объем молекулы меньше истинного молярного объема. Величина  $E^*$ , названная эффективной молярной энергией когезии, представлена в<sup>26</sup> как  $E^* = \sum_i \Delta E_i^*$ , где  $\Delta E_i^*$  — вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в  $E^*$ . Тогда

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}. \quad (26)$$

Для расчета величин  $\Delta E_i^*$  была составлена<sup>26</sup> избыточная система уравнений на основе (26), решение которой проводилось методом на-

Рис. 6. Зависимость  $\delta$  от отношения  $\sum_i \Delta E_i^* / N_A \sum_i \Delta V_i$  для низкомолекулярных жидкостей



меньших квадратов. В результате для достаточно точного расчета параметров растворимости  $\delta$  оказалось необходимым ввести инкременты  $\Delta E_i^*$ , которые приведены в табл. 14. Зная значения  $\Delta E_i^*$  и  $\Delta V_i$ , можно рассчитать величины  $\delta$  для органических жидкостей различного химического строения. В табл. 15 в качестве примера представлены расчетные и экспериментальные значения  $\delta$  для ряда органических жидкостей, которые с большой точностью совпадают друг с другом.

На рис. 6 приведена теоретическая зависимость  $\delta$  от отношения  $E_i^*/N_A \sum_i \Delta V_i$ , на которую хорошо укладываются экспериментальные точки.

ТАБЛИЦА 14

Значения  $\Delta E_i^*$  для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия

Атом	Обозначение	$\Delta E_i^*$ кал/моль	Взаимодействие	Обозначение	$\Delta E_i^*$ кал/моль
Углерод	$\Delta E_C^*$	550,67	Диполь-дипольное	$\Delta E_d^*$	1623
Водород	$\Delta E_H^*$	47,71	Диполь-дипольное в ди- полярных аprotонных растворителях амидного типа	$\Delta E_{a,N}^*$	1623
Кислород	$\Delta E_O^*$	142,6	Диполь-дипольное в рас- творителях типа диме- тилсульфоксида	$\Delta E_{a,S}^*$	2600
Азот	$\Delta E_N^*$	1205	Водородная связь	$\Delta E_h^*$	3929
Фтор	$\Delta E_F^*$	24,2	Ароматический цикл (скелет)	$\Delta E_{ph}^*$	713
Сера	$\Delta E_S^*$	1750	Двойная связь	$\Delta E_{\neq}^*$	-323

ТАБЛИЦА 15

Значения параметров растворимости для ряда растворителей и полимеров

Наименование	$\sum \Delta E_i^*$ кал/моль	$N_A \sum \Delta V_i$ , см <sup>3</sup> /моль	$\delta$ , кал <sup>1/2</sup> · см <sup>-3</sup> /з	
			расчет	опыт
Циклогексан	3876	61,8	7,92	8,2
н-Октан	5264	90,1	7,6	7,55
Бензол	4303	53,1	9,0	9,15
Толуол	4949	63,3	8,8	8,9
Стирол	5177	69,8	8,61	8,66
н-Перфторпентан	3044	96,4	5,6	5,5
Перфторциклогексан	3578	99,4	6,01	6,0
Гликоль	9532	36,7	16,1	15,7
Метанол	4814	22,0	14,8	14,5
н-Пропанол	6106	42,8	11,9	11,9
Уксусная кислота	5307	33,5	12,6	12,6
Этилформиат	3847	45,1	9,2	9,4
Этилацетат	4493	55,6	9,0	9,1
Этилпропионат	5139	65,9	8,8	8,9
Метилакрилат	4074	52,8	8,8	8,9
Метилметакрилат	4720	63,3	8,6	8,7
Ацетон	3704	39,5	9,7	10,0
Ацетамид	9984	35,8	16,6	16,7
Диметилформамид	6808	46,5	11,9	12,1
Акрилонитрил	4084	37,4	10,7	10,45
Диметилсульфид	3183	39,3	8,9	9,0
Диэтилсульфон	10266	65,7	12,7	12,5
Полиметилметакрилат	5043	58,5	9,3	9,1; 9,5 9,4
Полиэтилметакрилат	5689	69,0	9,1	8,95
Поли-н-пропилметакрилат	6335	79,3	8,9	—
Поли-н-бутилметакрилат	6981	89,6	8,8	—
Полиметилметакрилат	4397	48,2	9,55	10,1
Полистилякрилат	5043	58,5	9,3	9,4
Полистирол	5500	66,0	9,1	9,1; 8,6 8,7
Полиизобутилен	2584	41,6	7,9	7,85; 7,8 8,05
Полиакрилонитрил	4623	32,6	11,9	—
Полиэтилентерефталат	10418	102,4	10,1	—
Найлон 6,6	18210	139,2	11,4	—

Все изложенное выше позволяет применить этот метод для расчета плотности энергии когезии полимеров. Из табл. 15 видно, что расчетные<sup>26</sup> значения  $\delta$  для ряда полимеров согласуются с имеющимися экспериментальными данными<sup>27</sup>. Следует заметить, однако, что используемые экспериментальные методы не являются достаточно точными, и поэтому расчетные значения  $\delta$  могут оказаться более достоверными.

Поскольку инкременты  $\Delta E_i^*$  и  $\Delta V_i$  определены (см. выше) практически для всех атомов и группировок, входящих в полимеры любого строения, предложенный метод может быть использован для расчета  $\delta$  практически любых полимеров, что, как известно, имеет большое значение для оценки их растворимости, совместимости с пластификаторами и друг с другом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, М., 1955.
2. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомол. соед., 11A, 494 (1969).
3. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», М., 1973.
4. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Высокомол. соед., 16A, 424 (1974).
5. А. А. Ярош, А. А. Аскадский, С. П. Круковский, В. Г. Дащевский, Г. Л. Слонимский, В. А. Пономаренко, Там же, 16A, 527 (1974).
6. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, А. Г. Пучин, С. В. Виноградова, Там же, 16A, 981 (1974).
7. Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Там же, 17A, 28 (1975).
8. А. А. Аскадский, Строение и свойства текстильных полимеров, Конспект лекций, ч. I, Изд-во МТИ, М., 1974.
9. D. E. van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1972.
10. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев, В. В. Коршак, ДАН СССР, 224, 612 (1975).
11. А. А. Аскадский, Высокомол. соед., 9A, 418 (1967).
12. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Там же, 13A, 1917 (1971).
13. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, ИЛ, М., 1962.
14. J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., A106, 441 (1924).
15. В. Г. Дащевский, Конформация органических молекул, «Химия», М., 1974.
16. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», М., 1971.
17. R. G. Beaman, J. Polym. Sci., 9, 472 (1953).
18. W. A. Lee, G. J. Knight, British Polymer Journal, 2, 73 (1970).
19. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, ДАН СССР, 224, 612 (1976).
20. А. А. Аскадский, С. Н. Прозорова, Г. Л. Слонимский, Высокомол. соед., 18A, 636 (1976).
21. Н. М. Баженов, М. И. Быков, Л. А. Волкова, М. В. Волькенштейн, Физ. тв. тела, I, 1179 (1959).
22. P. A. Small, J. Appl. Chem., 1953, № 3, 71.
23. J. D. Growley, G. S. Teague, JR., J. W. L., JR., J. Paint Technology 38, 269 (1966).
24. C. M. Hansen, Там же, 39, 104 (1967).
25. J. L. Gardon, Там же, 38, № 492, 43 (1966).
26. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, ДАН СССР, 226, 857 (1976).
27. J. L. Gardon, in the Encyclopedia of Polymer Science and Technology, ed. by H. Mark, v. III, 1965, 833.

Ин-т элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва