

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Новейшие разработки моделей и расчётных схем для количественного анализа физических свойств полимеров

А.А. Аскадский, Т.А. Мацеевич

Описаны новейшие модели и расчётные схемы для количественного анализа физических свойств полимеров, таких как температура стеклования, температура текучести полимерных нанокомпозитов, теплопроводность, температура кипения растворов полимеров, водопоглощение и водопроницаемость полимеров и нанокомпозитов, предел вынужденной эластичности, вязкость, модули накопления и потерь, показатель преломления и диэлектрическая проницаемость, и др. Все расчётные схемы основаны на строении линейных и сетчатых полимеров. С учётом их степени кристалличности, свободного объёма, влияния температуры, состава сополимеров и однородных смесей полимеров учитывается также концентрация наночастиц, их форма, распределение по размерам и углам ориентации, строение полярных групп, привитых к поверхности наночастиц, энергия межмолекулярных взаимодействий. Рассмотрены наночастицы сферической и прямоугольной формы и нановолокна. Расчётная схема для показателя преломления и диэлектрической проницаемости учитывает влияние пластифицирующего действия остатков продуктов синтеза и растворителя, нелинейности на функцию Клаузуса – Мессотти, состояв наночастиц, температуры. Все расчётные схемы компьютеризованы, что позволяет проводить расчёты в автоматическом режиме после введения в компьютер строения повторяющегося звена полимера, а также формы и размеров нанонаполнителей.

Ключевые слова: температура стеклования, температура текучести, теплопроводность, эбулиоскопическая константа, водопоглощение, водопроницаемость полимеров и нанокомпозитов, предел вынужденной эластичности, вязкость, модуль накопления и потерь, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость

PACS numbers: 82.35.Jk, 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.80.Tc

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.11.038473>

Содержание

1. Введение (179).
2. Температура стеклования полимеров (180).
3. Температура текучести полимерных нанокомпозитов (181).
4. Влияние химического строения и степени кристалличности на теплопроводность полимеров (183).
5. Расчётная схема для оценки температуры кипения смеси полимера с растворителем (184).
6. Водопоглощение и водопроницаемость полимеров и сополимеров (186).
 - 6.1. Влияние химического строения полимера.
 - 6.2. Влияние степени кристалличности полимеров на водопроницаемость.
 - 6.3. Влияние свободного объёма.
 - 6.4. Компьютеризация процесса оценки водопроницаемости полимера.
 - 6.5. Компьютерный синтез полимеров с заданной водопроницаемостью.

А.А. Аскадский^{(1,2,*),} Т.А. Мацеевич^(2,**)

⁽¹⁾ Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмешанова РАН,
ул. Вавилова 28, 119991 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Московский государственный строительный университет,
Ярославское шоссе 26, 129337 Москва, Российская Федерация
E-mail: ^(*)andrey@ineos.ac.ru, ^(**)matseevicha@mgsu.ru

Статья поступила 25 сентября 2018 г.,
после доработки 6 ноября 2018 г.

7. Расчётная схема для оценки водопроницаемости нанокомпозитов (191).
8. Анализ влияния химического состава и концентрации компонентов смеси полимер – растворитель на предел вынужденной эластичности и вязкость (198).
 - 8.1. Предел вынужденной эластичности.
 - 8.2. Вязкость.
9. Расчётная схема для оценки динамической вязкости, модуля накопления и потерь в зависимости от температуры (201).
10. Влияние структуры на показатель преломления и диэлектрическую проницаемость полимерных нанокомпозитов (202).
 - 10.1. Влияние пластифицирующего действия остатков продуктов синтеза и растворителя на диэлектрическую проницаемость полимеров.
 - 10.2. Влияние нелинейности на функцию Клаузуса – Мессотти.
 - 10.3. Влияние состава наночастиц на оптические свойства нанокомпозитов.
 - 10.4. Влияние температуры на оптические свойства нанокомпозитов.
11. Заключение (208).

Список литературы (208).

1. Введение

Последний обзор [1] по расчётным схемам, позволяющим на основе химического строения повторяющегося звена количественно оценивать физические свойства полимеров, опубликован в 2015 г. В обзоре [1] рассматриваются более 60 физических свойств полимеров, включая термические характеристики (температуры стеклов

ния и плавления, температура начала интенсивной термической деструкции, температура текучести, коэффициент термического расширения, теплоёмкость, теплопроводность), механические характеристики (модуль упругости, равновесный модуль высокомодульности), объёмные характеристики (ван-дер-ваальсов объем, молярный объем, плотность), энергетические характеристики (энергия когезии, энергия межмолекулярного взаимодействия), поверхностные характеристики (поверхностное напряжение, энергия межфазного напряжения), оптические и диэлектрические характеристики (показатель преломления, диэлектрическая постоянная, тангенс угла диэлектрических потерь, коэффициент оптической чувствительности по напряжению, молярная рефракция и молярная поляризуемость, дипольный момент), барьерные свойства (проницаемость для двуокиси углерода, кислорода и азота). Во многих случаях оцениваются температурные зависимости упомянутых характеристик, их зависимости от степени кристалличности, свободного объема, молекулярной массы.

Рассмотрены также расчётные схемы для предсказания растворимости полимеров в органических растворителях и их совместимости друг с другом с учётом химического строения полимера и растворителя, молекулярной массы полимера, степени ориентации. Энергия межмолекулярного взаимодействия подразделяется на энергию слабого дисперсионного взаимодействия, сильного диполь-дипольного взаимодействия и энергию водородных связей.

Все расчёты компьютеризованы, что позволяет проводить численные оценки в автоматическом режиме. Решаются задачи двух видов: 1) прямая задача — расчёт физических свойств полимеров по химическому строению повторяющегося звена, изображённого на дисплее пользователем; 2) обратная задача — компьютерный синтез полимеров с заданными свойствами, интервал которых определяется пользователем.

За прошедшее после 2014 г. время предложены новые модели и на их основе разработаны новые расчётные схемы, которые положены в основу предлагаемого обзора.

2. Температура стеклования полимеров

В настоящее время имеется ряд расчётных схем для оценки температуры стеклования линейных и сетчатых полимеров на основании химического строения повторяющегося звена [2–7]. Анализ показал, что одни и те же атомы и атомные группы, расположенные в основной и боковых цепях, приводят к различному межмолекулярному взаимодействию и по-разному влияют на температуру стеклования. В моделях Ван Кревелена [2], Бице-рано [3] и Аскадского [4–7] для учёта этого влияния вводятся различные поправки для повышения точности расчётов.

В новых работах [8–10] введены атомные константы и энергии диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей для атомов и атомных групп, расположенных в основной и боковой цепях. Использована модель для описания температуры стеклования T_g полимеров, предложенная в работах [4–7]. Величина T_g линейных полимеров определяется как

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j}, \quad (1)$$

где a_i — атомные константы, связанные с энергией слабого дисперсионного взаимодействия, b_j — константы, связанные с энергией диполь-дипольных взаимодействий b_{dd} и водородных связей b_h , $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена.

Опыт показывает, что одни и те же атомы и группы атомов, расположенные в основной и боковой цепях, приводят к разной жёсткости цепей и, как следствие, к разной температуре стеклования. Обозначим величины a_i как $a_{i,m}$ и $a_{i,s}$, если они относятся к основной (индекс m) и боковой (индекс s) цепям соответственно.

Для нахождения численных значений этих констант в работах [8–10] на основе уравнения (1) составлена избыточная система уравнений с использованием так называемых полимерных стандартов, для которых температура стеклования многократно измерена. Полученные в работах [8–10] константы a_i и b_j для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия приведены в табл. 1.

Величины ван-дер-ваальсовых объемов повторяющихся звеньев рассчитывались с помощью ЭВМ-про-

Таблица 1. Атомные константы и характеристики межмолекулярных взаимодействий в основной и боковой цепи

| № | Константы | Условное обозначение | Численные значения |
|----|---|----------------------|--------------------|
| 1 | Углерод в основной цепи | $a_{C,m}$ | -1,48 |
| 2 | Углерод в боковой цепи | $a_{C,s}$ | -1,72 |
| 3 | Водород в основной цепи | $a_{H,m}$ | 28,42 |
| 4 | Водород в боковой цепи | $a_{H,s}$ | 26,89 |
| 5 | Кислород в основной цепи | $a_{O,m}$ | 26,81 |
| 6 | Кислород в боковой цепи | $a_{O,s}$ | 14,21 |
| 7 | Азот в основной цепи | $a_{N,m}$ | 2,75 |
| 8 | Азот в боковой цепи | $a_{N,s}$ | -49,31 |
| 9 | Кремний в основной цепи | $a_{Si,m}$ | 7,17 |
| 10 | Кремний в боковой цепи | $a_{Si,s}$ | 0,77 |
| 11 | Хлор | a_{Cl} | 3,91 |
| 12 | Фтор | a_F | 7,50 |
| 13 | Сера в основной цепи | $a_{S,m}$ | -8,08 |
| 14 | Сера в боковой цепи | $a_{S,s}$ | 2,79 |
| 15 | Двойная связь в основной цепи | $b_{d,=}$ | 172,0 |
| 16 | Диполь-дипольное взаимодействие | b_{dd} | -89,0 |
| 17 | Водородная связь в алифатических полиамидах | $b_{h,al}$ | -289,0 |
| 18 | Водородная связь в ароматических полиамидах | $b_{h,ar}$ | -165,0 |
| 19 | Водородная связь в боковой цепи | $b_{h,s}$ | -232,0 |
| 20 | Паразамещение | b_{para} | 30,0 |
| 21 | Метазамещение | b_{meta} | 83,0 |
| 22 | Ортозамещение | b_{ortho} | 83,0 |
| 23 | Алифатический цикл | $b_{al.cycle}$ | -274,0 |

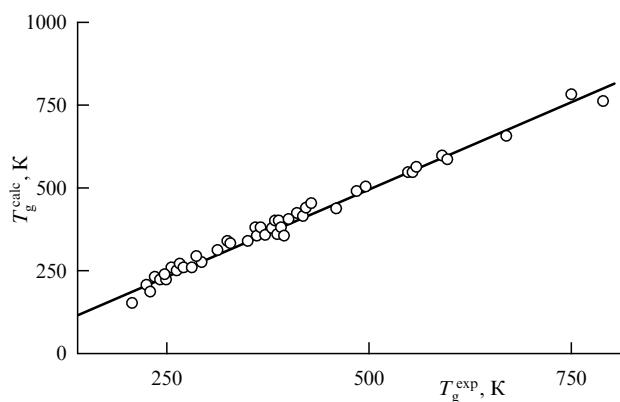


Рис. 1. Корреляционная диаграмма. T_g^{exp} и T_g^{calc} — экспериментальные и расчётные значения температуры стеклования соответственно [10].

грамм "Каскад", созданной в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН (ИНЭОС РАН). Сопоставление расчётных и экспериментальных значений T_g для большого ряда полимеров показало, что коэффициент корреляции равен 0,999. Корреляционная диаграмма, содержащая свыше 50 полимеров, показана на рис. 1. Видно хорошее соответствие экспериментальных и расчётных данных, причём интервал значений T_g простирается от -150 до 520°C .

Таким образом, разделение атомных констант для элементов и групп, находящихся в основной и боковой цепях, позволило без привлечения большого количества поправочных коэффициентов рассчитать температуру стеклования полимеров разнообразного химического строения с хорошей точностью.

3. Температура текучести полимерных нанокомпозитов

Температура текучести T_f полимерных нанокомпозитов в настоящее время является одной из основных термических характеристик полимерных систем. Модель и расчётная схема для количественного описания этой характеристики разработаны в [11]. Учитывались химическое строение полимера и наночастиц, межмолекулярное взаимодействие между полимером и наночастицей при модификации поверхности наночастиц полярными группами, ван-дер-ваальсов объём и молекулярная масса полимера, концентрация и форма наночастиц. Приведены зависимости T_f от радиуса наночастиц, их концентрации и числа полярных групп на их поверхности. Расчётная схема компьютеризирована.

Наиболее детальный анализ влияния наночастиц на физические свойства нанокомпозитов проведён в обзоре [12], где рассматриваются структурные аспекты нанокомпозитов, их термические и механические свойства. В работе [11] поставлена задача создания такой расчётной схемы, которая позволяла бы оценивать температуру текучести нанокомпозитов с учётом всех перечисленных выше факторов.

Если наночастицы содержат на своей поверхности определённое число полярных групп, то появляется дополнительное межмолекулярное взаимодействие между полимером и наполнителем. Это обстоятельство учи-

тывается введением дополнительного члена в уравнение (1) для расчёта температуры стеклования T_g , которая в дальнейшем понадобится для оценки температуры текучести T_f . Для линейных полимеров в работах [4–7, 13–16] используется уравнение

$$T_{gj} = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j - b_j \beta}, \quad (2)$$

где β — число полярных групп, локализованных на поверхности наночастиц в расчёте на одно повторяющееся звено полимера. Величины a_i и b_j табулированы в работах [4–7, 13–16].

Величина β определяется исходя из следующих соображений. Например, число сферических наночастиц n_{np} , содержащихся в 1 г нанокомпозита, выражается как

$$n_{\text{np}} = \frac{m_{\text{np}}^{\Sigma}}{m} = \frac{3m_{\text{np}}^{\Sigma}}{\rho_{\text{np}} 4\pi R_{\text{np}}^3}, \quad (3)$$

где m_{np}^{Σ} — масса наночастиц в нанокомпозите, m — масса одной наночастицы, ρ_{np} — плотность наночастицы, R_{np} — её радиус.

Число полярных групп N_{pg} на поверхности всех наночастиц в данной системе:

$$N_{\text{pg}} = \frac{n_{\text{pg}} 3m_{\text{np}}^{\Sigma}}{\rho_{\text{np}} 4\pi R_{\text{np}}^3}, \quad (4)$$

где n_{pg} — число полярных групп на поверхности одной наночастицы.

Общее число повторяющихся звеньев N_{ru} в рассматриваемой системе:

$$N_{\text{ru}} = 0,6023 \times 10^{24} \frac{w_{\text{pol}}}{M_0}, \quad (5)$$

где w_{pol} — вес полимера, M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена. Тогда число полярных групп, приходящихся на одно повторяющееся звено, выражается как

$$\beta = \frac{n_{\text{pg}} 3m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0}{0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} 4\pi R_{\text{np}}^3 w_{\text{pol}}}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в уравнение (2), получаем

$$T_{gj} = \left(\sum_i \Delta V_i \right) \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right) - b_j \frac{n_{\text{pg}} 3m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0}{0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} 4\pi R_{\text{np}}^3 w_{\text{pol}}} \right]^{-1}, \quad (7)$$

где $b_j = 55 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$, если полярные группы любого типа локализуются на поверхности наночастиц, $b_j = -27 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$, когда фенильные группы локализуются на поверхности наночастиц; $b_j = 140 \times 10^{-3} \text{ \AA}^3 \text{ K}^{-1}$, если имеются группы с водородными связями. Расчёт проводится для 1 г композита.

Если наночастицы не сферические, а имеют форму брусков, то уравнение (7) приобретает вид

$$T_{gj} = \left(\sum_i \Delta V_i \right) \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right) - b_j \frac{n_{\text{pg}} m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0}{0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} abhw_{\text{pol}}} \right]^{-1}, \quad (8)$$

где a , b и h — длина, ширина и толщина наночастицы соответственно.

Если наночастица представляет собой короткорубленое волокно, то уравнение (7) преобразуется в следующее:

$$T_{gj} = \left(\sum_i \Delta V_i \right) \left[\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right) - b_j \frac{n_{pg} m_{np}^{\Sigma} M_0}{0,6023 \times 10^{24} \rho_{np} \pi R_{np}^2 l_{np} w_{pol}} \right]^{-1}, \quad (9)$$

где R_{np} — радиус волокна, l_{np} — его длина.

Рассмотрим зависимости температуры текучести от химического строения и концентрации полимера, размера и концентрации наночастиц, от химического строения и концентрации функциональных групп на поверхности наночастиц.

Температура текучести полимера описывается следующим уравнением [6, 7]:

$$\frac{T_g}{T_f} = 1 + \frac{1}{26} \ln \frac{B}{(M/M_s)^{3/2} \left\{ [(2,4M/M_s)^{1/2} - 1]^3 + 1/3 \right\}}, \quad (10)$$

где $B = 0,5$, M — молекулярная масса полимера, M_s — молекулярная масса механического сегмента макромолекулы, т.е. молекулярная масса, начиная с которой температура стеклования становится независимой от M .

Величина M_s рассчитывается из следующего уравнения [6, 7]:

$$N_s = \frac{M_s}{M_0} = 0,24 T_{g,0} \left[N_A \left(\sum_i \Delta V_i \right) \right]^{1/3}, \quad (11)$$

где N_s — число повторяющихся звеньев в пределах механического сегмента, M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена, N_A — число Авогадро, $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена, $T_{g,0}$ — температура стеклования исходного полимера, не содержащего наночастиц.

Подставляя (11) в уравнение (10), в общем случае получаем

$$\frac{T_g}{T_f} = 1 + \frac{1}{26} \ln \left(B \left[\frac{M}{0,24 M_0 T_{g,0} (N_A \sum_i \Delta V_i)^{1/3}} \right]^{-3/2} \times \times \left\{ \left[\left(\frac{10M}{0,24 M_0 T_{g,0} (N_A \sum_i \Delta V_i)^{1/3}} \right)^{1/2} - 1 \right]^3 + \frac{1}{3} \right\}^{-1} \right). \quad (12)$$

Приведём в качестве примера расчёт зависимости температуры стеклования от всех параметров системы, в которой матричным полимером является поливинилхлорид (ПВХ).

Порядок расчёта следующий: фиксируем все параметры, приведённые в табл. 2, кроме одного из них; этот нефиксированный параметр используем как аргумент и рассчитываем зависимости от него температуры стеклования T_g . Прежде всего мы должны вычислить температуры стеклования $T_{g,0}$ и текучести T_f для исходного полимера. Такие расчёты проводятся с помощью упомянутой выше программы "Каскад". Например, если $M = 30000$, то $T_{g,0} = 341$ К, $T_f = 384$ К.

Таблица 2. Параметры системы линейный полимер–наночастицы

| n_{pg} | ρ_{np} , г см $^{-3}$ | R_{np} , нм | M_0 | $\sum_i \Delta V_i$, А 3 | w_{pol} , г | w_{np} , г | $\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j$, А 3 К $^{-1}$ |
|----------|-------------------------------|------------------|-------|---------------------------------|------------------|-----------------|--|
| 10 4 | 0,74 | 5,0 | 62,5 | 48,9 | 0,95 | 0,05 | 0,1434 |

Таблица 3. Величины $T_{g,0}$, T_f и $T_{g,0}/T_f$ для ПВХ при различных молекулярных массах M

| M | $T_{g,0}$, К | T_f , К | T_g/T_f |
|-------|---------------|-----------|-----------|
| 10000 | 327,2 | 327,2 | 1,0 |
| 20000 | 341,2 | 360,5 | 0,946 |
| 30000 | 341,2 | 384,3 | 0,888 |
| 40000 | 341,2 | 402,7 | 0,847 |
| 50000 | 341,2 | 417,8 | 0,817 |
| 60000 | 341,2 | 430,8 | 0,792 |

В качестве примера величины T_g/T_f для ПВХ приведены в табл. 3. Подставляя параметры, приведённые в табл. 1 и 2, в уравнение (6), получаем формулы для описания температуры текучести при разных параметрах наночастиц и молекулярных массах полимера.

Зависимость T_f от числа полярных групп, локализованных на поверхности наночастицы, выглядит следующим образом (при $M = 30000$):

$$T_f = \frac{55,07}{0,1434 - 0,07758 \times 10^{-5} n_{pg}}. \quad (13)$$

Зависимость T_f от веса w_{np} наночастиц (при $M = 30000$) выражается как

$$T_f = \frac{55,07}{0,1434 - 0,1474 w_{np} / (1 - w_{np})}. \quad (14)$$

Зависимость T_f от радиуса R_{np} наночастиц (при $M = 30000$) следующая:

$$T_f = \frac{55,07}{0,1434 - 969,8 / R_{np}^3}. \quad (15)$$

Зависимости, рассчитанные с помощью соотношений (13)–(15), показаны на рис. 2–4. Видно, что температура

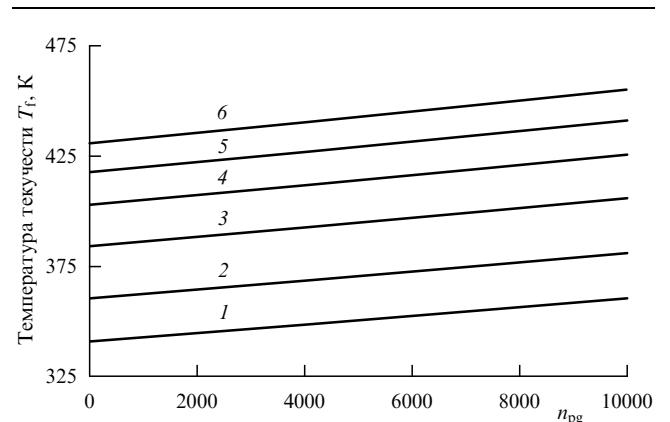


Рис. 2. Зависимости температуры текучести от числа полярных групп, локализованных на поверхности сферической наночастицы. 1 — $M = 10000$; 2 — $M = 20000$; 3 — $M = 30000$; 4 — $M = 40000$; 5 — $M = 50000$; 6 — $M = 60000$ [11].

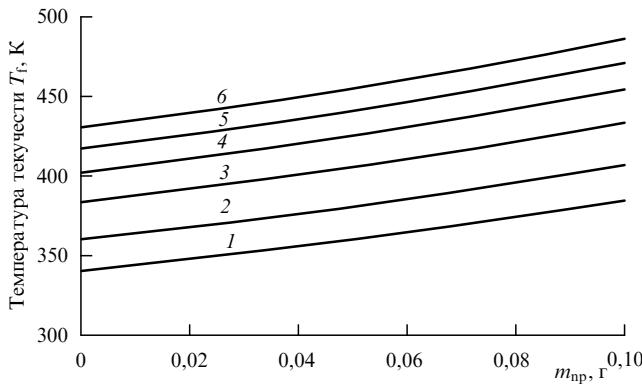


Рис. 3. Зависимости T_f от массы m_{np} сферических наночастиц. 1 — $M = 10000$; 2 — $M = 20000$; 3 — $M = 30000$; 4 — $M = 40000$; 5 — $M = 50000$; 6 — $M = 60000$ [11].

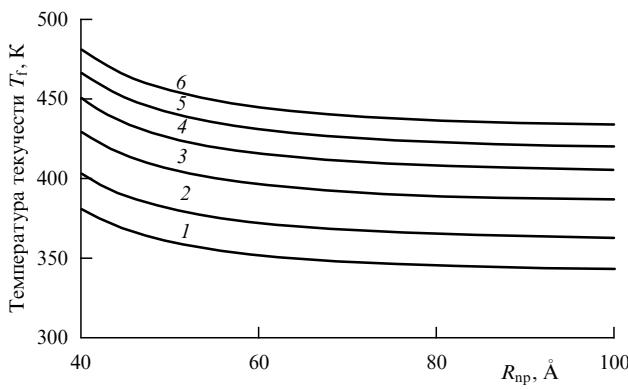


Рис. 4. Зависимости T_f от радиуса R_{np} сферических наночастиц. 1 — $M = 10000$; 2 — $M = 20000$; 3 — $M = 30000$; 4 — $M = 40000$; 5 — $M = 50000$; 6 — $M = 60000$ [11].

текущести T_f заметно возрастает с увеличением числа полярных групп, находящихся на поверхности сферической наночастицы, и молекулярной массы полимера. Однако с увеличением радиуса наночастиц T_f снижается.

Полученный результат следует учитывать при разработке технологии смешения наночастиц с полимером в расплаве при повышенных температурах.

4. Влияние химического строения и степени кристалличности на теплопроводность полимеров

К одной из последних разработок расчётных схем для количественного анализа термических свойств полимеров относится схема расчёта теплопроводности. Эта расчётная схема основана на химическом строении полимеров и их степени кристалличности [17]. Теоретические разработки, касающиеся проблемы теплопроводности, в общем виде детально изложены в монографиях [18, 19]. Для аморфных полимеров, которые являются диэлектриками, механизм теплопроводности и её температурная зависимость связаны с основным кинетическим уравнением:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho C_V \langle c \rangle \langle l \rangle, \quad (16)$$

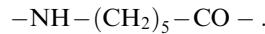
где λ — теплопроводность, C_V — теплоёмкость, $\langle c \rangle$ — средняя скорость распространения фононов, $\langle l \rangle$ — средняя длина свободного пробега фононов.

Поскольку теплоёмкость полимеров при температуре T_g претерпевает положительный скачок, теплопроводность, согласно уравнению (16), также должна бы возрасти скачкообразно. Однако такой характер температурной зависимости теплопроводности для полимерных стёкол практически не наблюдается (в этом отношении наиболее изученным полимером является полиметилметакрилат). Поэтому сделано предположение [20], что перенос энергии при температурах, близких к T_g , осуществляется в результате передачи энергии посредством внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Такой механизм характерен для теплопроводности жидкости. Поскольку аморфные полимеры по своему фазовому состоянию относятся к жидкостям, для описания их теплопроводности в работе [17] применено уравнение Варгафтика [21] для теплопроводности органических жидкостей:

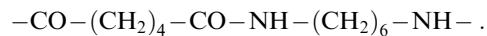
$$\lambda = A \frac{C_p \rho^{4/3}}{M^{1/3}}, \quad (17)$$

где C_p — теплоёмкость при постоянном давлении, ρ — плотность, M — молекулярная масса молекулы жидкости, A — константа.

В случае полимеров уравнение (17) должно быть преобразовано в связи с тем, что даже при использовании молекулярной массы M_0 повторяющегося звена возникает некоторая неопределённость. Поясним это на примере полиамидов. Полиамид-6 имеет следующее химическое строение:



Молекулярная масса повторяющегося звена полиамида-6 равна 113. Химическое строение полиамида-6,6 имеет вид



Молекулярная масса повторяющегося звена полиамида-6,6 равна 226.

При подстановке значений этих масс в уравнение (17) получаем разные величины теплопроводности, в то время как по данным измерений они одинаковы. Поэтому в работе [17] привели молекулярную массу повторяющегося звена полимера M_0 к одном атому, т.е. поделили M_0 на число атомов m в повторяющемся звене. Тогда уравнение (17) принимает вид

$$\lambda = A \frac{C_p \rho^{4/3}}{(M_0/m)^{1/3}}. \quad (18)$$

Величина A , зависящая от химического строения полимера, выражается следующим образом [17]:

$$A = \frac{\sum_i a_i + \sum_j b_j}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (19)$$

где a_i — атомные константы, характерные для каждого атома, b_j — константы для полярных групп, приводящих к диполь-дипольному взаимодействию или к водородным связям, ΔV_i — ван-дер-ваальсов объём i -го атома.

Наилучший вариант расчётной схемы, в которой учитывается влияние межмолекулярного взаимодействия различных типов, степени кристалличности и положе-

ния атомов в основной или в боковых цепях, получен в [17] исходя из следующих положений:

1) проведено разделение атомов, находящихся в основной цепи полимера и боковых цепях. Атомные константы a_i для атомов в основной цепи отмечены индексом m , а в боковой цепи — индексом s (табл. 4);

2) учтено влияние диполь-дипольного взаимодействия, ароматических циклов и двойных связей в основной цепи на теплопроводность введением параметров b_j . Влияние водородных связей оказалось очень незначительным. В то же время для полимеров, содержащих одинаковые группы атомов, входящих только в основную цепь, возможность теплопередачи возрастает, а кристаллизация таких полимеров обязательно происходит, что потребовало введения специального параметра $b_{-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)}$ (см. табл. 4). К таким полимерам относятся полиэтилен $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и политетрафторэтилен $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

Таблица 4. Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия

| Атом и тип межмолекулярного взаимодействия | Обозначение | Численная величина |
|--|----------------------------------|--------------------|
| Углерод в основной цепи | $a_{C,m}$ | 1,99 |
| Углерод в боковой цепи | $a_{C,s}$ | 1,699 |
| Водород в основной цепи | $a_{H,m}$ | -0,205 |
| Водород в боковой цепи | $a_{H,s}$ | -0,017 |
| Кислород в основной цепи | $a_{O,m}$ | 3,706 |
| Кислород в боковой цепи | $a_{O,s}$ | -1,693 |
| Азот в основной цепи | $a_{N,m}$ | 8,88 |
| Азот в боковой цепи | $a_{N,s}$ | 1,108 |
| Хлор | a_{Cl} | 1,548 |
| Фтор | a_F | 0,114 |
| Кремний | a_{Si} | 2,016 |
| Сера | a_S | 15,226 |
| Полимеры, содержащие только группы $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CF}_2-$ | $b_{-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)}$ | 3,504 |
| Диполь-дипольное взаимодействие | b_{dd} | 4,83 |
| Ароматический цикл (скелет) | $b_{ar.cycle}$ | -2,755 |
| Двойная связь | $b_<$ | 0,954 |

Результаты расчётов для ряда полимеров представлены в табл. 5.

Следует иметь в виду, что в ряде случаев для одного и того же полимера имеются различные экспериментальные значения теплопроводности. На корреляционной диаграмме, показанной на рис. 5, отложены расчётные и экспериментальные значения теплопроводности.

Уравнение (18) в совокупности с (19) позволяют оценивать влияние температуры и степени кристалличности на теплопроводность. Для оценки зависимости теплопроводности от степени кристалличности используются два соотношения [22, 23]:

$$\lambda = \alpha_{cr} \lambda_{cr} + (1 - \alpha_{cr}) \lambda_a, \quad (20)$$

$$\lambda = \frac{2\lambda_a + \lambda_{cr} + 2\alpha_{cr}(\lambda_{cr} - \lambda_a)}{2\lambda_a + \lambda_{cr} - \alpha_{cr}(\lambda_{cr} - \lambda_a)} \lambda_a, \quad (21)$$

где α_{cr} — степень кристалличности, λ_{cr} — теплопроводность кристаллического образца, λ_a — теплопроводность аморфного образца.

Значения λ_a и λ_{cr} рассчитываются по формуле (18); при этом используются значения плотности для аморфного и

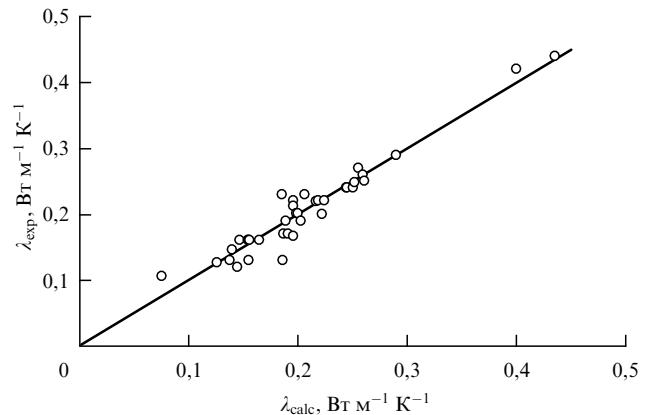


Рис. 5. Корреляционная диаграмма для набора аморфных и частично кристаллических полимеров, приведённых в табл. 5 [17].

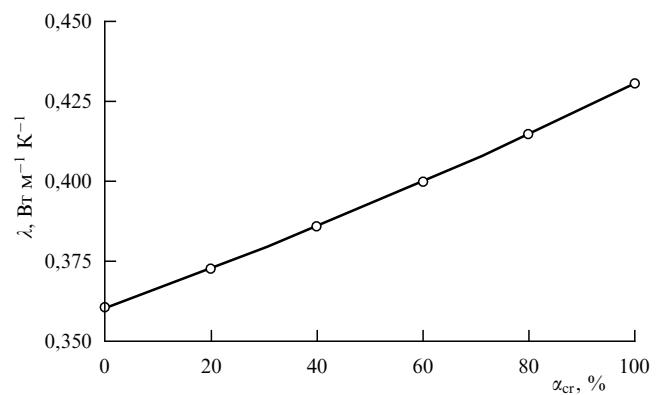


Рис. 6. Зависимость теплопроводности от степени кристалличности для полиэтилена [17].

полностью кристаллизованного образца. Зависимость теплопроводности, рассчитанная по формуле (18), от степени кристалличности для полиэтилена показана на рис. 6. Зависимости теплопроводности от степени кристалличности, полученные с помощью формул (20) и (21), близки между собой.

Таким образом, предложенная в работе [17] расчётная схема позволяет с достаточной точностью оценивать теплопроводность полимеров на основе их химического строения. Следует учитывать то обстоятельство, что измерение теплопроводности связано с определёнными трудностями и в литературе приводятся различные экспериментальные значения λ для одного и того же полимера. Расчётная схема также позволяет оценивать теплопроводность в зависимости от степени кристалличности полимера и температуры.

5. Расчётная схема для оценки температуры кипения смеси полимера с растворителем

Расчётная схема для оценки температуры кипения смеси полимер–растворитель разработана в последние годы [24]. Она важна для эбулиоскопического метода определения молекулярных масс полимеров. В работе [24] проанализированы параметр растворимости Гильдебранда, скрытая теплота испарения, температура кипения растворителя и др. Работа [24] посвящена также расчётным методам оценки температурных зависимос-

Таблица 5. Химическое строение полимеров, параметры, необходимые для расчётов, экспериментальные и расчётные данные по теплопроводности λ

| Полимер | ρ , г см ⁻³ | C_p , Дж (г град) ⁻¹ | M_0 | m | $\sum_i \Delta V_i, \text{ \AA}^3$ | λ_{calc} , Вт (м К) ⁻¹ | λ_{exp} , Вт (м К) ⁻¹ |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|-------|-----|------------------------------------|---|---|
| Найлон-6 <chem>NC(=O)C(C)CCN</chem> | 1,169 | 1,49 | 113 | 19 | 116 | 0,245 | 0,24 |
| Найлон-6,6 <chem>NC(=O)C(CC(=O)NCC(=O)N)C(=O)</chem> | 1,159 | 1,50 | 226 | 38 | 232 | 0,244 | 0,24 |
| Поликарбонат <chem>OC(=O)c1ccc(C)c(C)c1OC(=O)C</chem> | 1,265 | 1,19 | 254 | 33 | 239 | 0,198 | 0,20 |
| Полиэтилентерефталат <chem>O=COC(=O)c1ccc(O)cc1OC(=O)C</chem> | 1,378 | 1,15 | 192 | 22 | 166 | 0,25 | 0,15 0,24 |
| Политетрафторэтилен <chem>CF2-CF2</chem> | 2,121 | 1,02 | 100 | 6 | 54,9 | 0,261 | 0,25 |
| Поливинилхлорид (гибкий) <chem>CCl(C)C</chem> | 1,517 | 1,08 | 62,5 | 6 | 48,9 | 0,191 | 0,17 0,21 |
| Полибутадиен <chem>CH2=CH-CH=CH2</chem> | 0,973 | 2,03 | 54,1 | 10 | 64,2 | 0,222 | 0,22 |
| Полиэтилен <chem>CH2-CH2</chem> | 0,955 | 2,19 | 28,1 | 6 | 34,1 | 0,40 | 0,33 0,42 |
| Полипропилен <chem>CH3-CH-</chem> | 0,964 | 2,16 | 42,1 | 9 | 51,2 | 0,199 | 0,12 0,20 |
| Полистирол <chem>CH2-CH-</chem> | 1,07 | 1,30 | 104 | 16 | 110 | 0,155 | 0,16 |
| Целлюлоза <chem>OC(O)C1OC(O)C(O)C1O</chem> | 1,464 | 1,36 | 162 | 21 | 132 | 0,186 | 0,071 0,13 0,17 |
| Полиакрилонитрил <chem>CC#N-C(=O)CC</chem> | 1,168 | 1,22 | 53,1 | 7 | 54,0 | 0,259 | 0,26 |
| Полиметилметакрилат <chem>CC(=O)OC(C)C</chem> | 1,17 | 1,38 | 100 | 15 | 96,4 | 0,156 | 0,16 0,167 0,17 0,19 0,20 0,21 0,23 |
| Поливинилацетат <chem>CC(=O)OC(=O)C</chem> | 1,23 | 1,32 | 86,1 | 12 | 79,4 | 0,154 | 0,159 |

тей этих параметров. В итоге проведён теоретический анализ изменения температуры кипения раствора при различной умеренной концентрации полимера, введённого в растворитель. Величина энталпии испарения растворителя при температуре кипения выражена через параметр растворимости Гильдебранда, который в свою очередь зависит от температуры. В результате получено соотношение, связывающее температуру кипения рас-

твора полимера с мольной и весовой долями растворённого полимера. Это позволяет прогнозировать эбулиоскопическую константу и оценивать молекулярную массу полимера. Окончательная формула для расчёта температуры кипения раствора имеет вид [24]

$$T_1 = T_0 \left\{ 1 + \frac{RT_0 \ln [A/(1+A)]}{V\delta^2 + R(298 - T_0)} \right\}^{-1}, \quad (22)$$

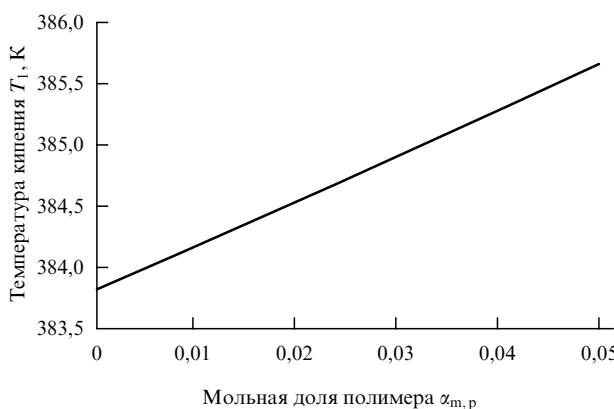


Рис. 7. Зависимость температуры кипения раствора T_1 полистирола в толуоле от мольной доли полистирола $\alpha_{m,p}$ [24].

где $A = (M_p/M_s)(1/\alpha_{w,p} - 1)$, T_0 — температура кипения растворителя, T_1 — температура кипения раствора, δ — параметр растворимости (параметр Гильдебранда), R — универсальная газовая постоянная, V — мольный объём жидкости, M_p и M_s — молекулярные массы полимера и растворителя соответственно, $\alpha_{w,p}$ — весовая доля полимера.

На рисунке 7 в качестве примера приведена зависимость температуры кипения раствора T_1 от мольной доли полистирола $\alpha_{m,p}$. Растворитель — толуол. Параметры, необходимые для расчёта, приведены в табл. 6.

Таблица 6. Параметры для расчёта температуры кипения раствора полистирола в толуоле

| V , см ³ моль ⁻¹ | δ , (Дж см ⁻³) ^{0.5} | T_0 , К |
|--|--|-----------|
| 106 | 18,1 | 383,8 |

Предложенная расчётная схема для количественной оценки температуры кипения растворов полимера в органическом растворителе [24] позволяет проводить расчёты на основе данных о химическом строении полимера и растворителя, не требует проведения предварительных экспериментов и, следовательно, обладает прогностической силой.

6. Водопоглощение и водопроницаемость полимеров и сополимеров

В данном разделе описана расчётная схема для прогнозирования водопроницаемости полимеров, разработанная в последние годы [25–27]. Предложено соотношение для расчёта энергии активации процесса пенетрации. Расчёт основан на наборе атомных констант, описывающих вклады каждого атома и каждой полярной группы в энергию, которые суммируются для оценки общей энергии. Учитываются химическое строение полимера, степень кристалличности, температура и свободный (пустой) объём. Метод компьютеризован. Программа позволяет решать как прямую задачу, связанную с оценкой свойств полимеров на основе химического строения повторяющегося звена, так и обратную задачу, состоящую в поиске таких структур полимеров, которые обладают заданным интервалом проницаемости.

Проблема влияния воды на свойства полимеров постоянно привлекает внимание специалистов. В полимер-

ных материалах возникают различные химические и физические процессы в результате длительного контакта воды с полимерами, которые используются в качестве связующих. Водопроницаемость полимеров приводит к снижению их физических и механических свойств, что обусловлено образованием трещин, частичной деструкцией и т.д. По этой причине поиски связи между проницаемостью и такими параметрами, как параметр растворимости Гильдебранда, энергия когезии, свободный объём и др., не прекращаются до сих пор. Рассмотрим ряд общих вопросов, связанных с механизмом водопроницаемости ряда полимеров.

Изучена зависимость водопроницаемости полимерных мембран от концентрации соли в воде. Эта проблема связана с дефицитом чистой пресной воды во многих частях мира [28, 29] и тем самым с решением задачи опреснения воды [30]. Недавно проведена серия работ, посвящённых барьерным свойствам полимерных мембран на основе полисульфонов при разной концентрации NaCl в воде [31–34]. Результаты могут быть полезными для создания мембран [35, 36], предназначенных для опреснения воды.

В работе [37] проведён сравнительный анализ коэффициентов диффузии воды и селективности в зависимости от отношения вода/соль для мембран на основе сшитого полиамида, ароматического полиамида, полииамида, ацетата целлюлозы, сульфонированного полиариленэфирсульфона и др. Работа [38] посвящена охране органических светоизлучающих диодов и других оптоэлектронных материалов, непосредственно контактирующих с окружающей влагой. Такая защита является основной проблемой в создании гибких дисплеев и других гибких электронных устройств. В работе [39] изучена проницаемость для паров воды полимерных плёнок на основе ПВХ, смесей ПВХ с перхлорвинилом, сополимера (СПЛ) винилхлорида с винилацетатом и винилхлорида с этиленом. Обнаружена нелинейная зависимость водопроницаемости от толщины плёнки. Нелинейная зависимость водопроницаемости мембранны на основе вулканизированного каучука от толщины мембранны описана с помощью предложенного в работе [40] уравнения, которое основано на теоретических разработках [41, 42].

6.1. Влияние химического строения полимера

Вопрос о возможности предсказания водопроницаемости полимера (или сополимера) на основе его химического строения поставлен в работах [25–27]. В этих работах осуществлена попытка разработки такой расчётной схемы и её компьютеризации, которая позволила бы с определённой точностью оценивать водопроницаемость полимерных мембран, основываясь на химическом строении полимерной матрицы и степени кристалличности полимера.

Проанализируем расчётную схему. Основное уравнение для описания проницаемости P полимеров имеет следующий вид:

$$P = P_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right), \quad (23)$$

где P_0 — константа, ΔE — энергия активации процесса пенетрации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

В соответствии с принципами построения расчётных схем для предсказания свойств полимеров [43] ΔE опи-

сывается соотношением [25–27]

$$\Delta E = \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (24)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера, $\sum_i \Delta E_i^{**}$ — энергия активации процесса проницаемости, умноженная на ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объёмов каждого атома или специфической полярной группы, которая вызывает диполь-дипольные взаимодействия или водородные связи.

Тогда

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A R T \sum_i \Delta V_i}. \quad (25)$$

После небольших преобразований получим

$$\frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{RT} - \left(N_A \sum_i \Delta V_i \right) \ln P_0 = - \left(N_A \sum_i \Delta V_i \right) \ln P. \quad (26)$$

На основе уравнения (26) в работе [27] составлена избыточная система уравнений, причём значения проницаемости брались для так называемых полимерных стандартов, для которых проницаемость хорошо изучена [44–75]. Решение данной системы уравнений привело к набору атомных констант, а также к ряду параметров, характеризующих энергию сильных межмолекулярных взаимодействий для ряда индивидуальных групп (табл. 7). Величина $\ln P_0 = 3,002$, где P_0 выражается в баррерах.

Корреляционная диаграмма для 40 полимеров показана на рис. 8. Видно достаточно хорошее согласие экспериментальных и расчётных данных.

Температурная зависимость проницаемости P зависит от знака $\sum_i \Delta E_i^{**}$. Если величина $\sum_i \Delta E_i^{**}$ положительна, то при возрастании температуры проницаемость P увеличивается, а если эта величина отрицательна, то P при возрастании температуры уменьшается. Например,

Таблица 7. Атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия

| Атом и тип межмолекулярного взаимодействия | Обозначение | $\Delta E_i^{**}/(RT_{298})$ | ΔE_i^{**} , кДж моль ⁻¹ |
|--|---------------------------------|------------------------------|--|
| Углерод | ΔE_C^{**} | 42,75 | 105,85 |
| Водород | ΔE_H^{**} | -36,65 | -90,75 |
| Кислород | ΔE_O^{**} | -8,20 | -20,3 |
| Водородная связь для группы $-\text{NHCO}-$ | $\Delta E_{\text{NHCO}}^{**}$ | -385,2 | -953,7 |
| Двойная связь | $\Delta E_{=}^{**}$ | -182,8 | -452,6 |
| Хлор | $\Delta E_{\text{Cl}}^{**}$ | 44,1 | 109,2 |
| Фтор | ΔE_F^{**} | -60,1 | -148,8 |
| Водородная связь | ΔE_h^{**} | -28,3 | -70,1 |
| Алифатический цикл (скелет) | $\Delta E_{\text{al.c}}^{**}$ | -234,5 | -580,6 |
| Диполь-дипольное взаимодействие | ΔE_{dd}^{**} | -109,8 | -271,9 |
| Ароматический цикл (скелет), расположенный в основной цепи | $\Delta E_{\text{ar.c.m}}^{**}$ | -203 | -502,6 |
| Азот | ΔE_N^{**} | 29,8 | 73,8 |
| Кремний | $\Delta E_{\text{Si}}^{**}$ | -156,9 | -388,5 |
| Сера | ΔE_S^{**} | -621 | -1538 |
| Ароматический цикл (скелет), расположенный в боковой цепи | $\Delta E_{\text{ar.c.s}}^{**}$ | -326,3 | -808 |

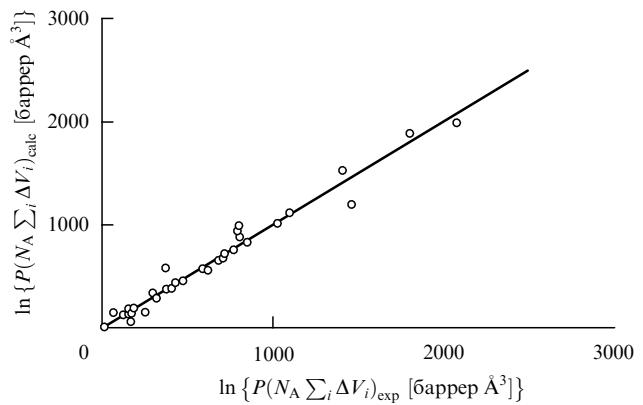


Рис. 8. Корреляционная диаграмма [27].

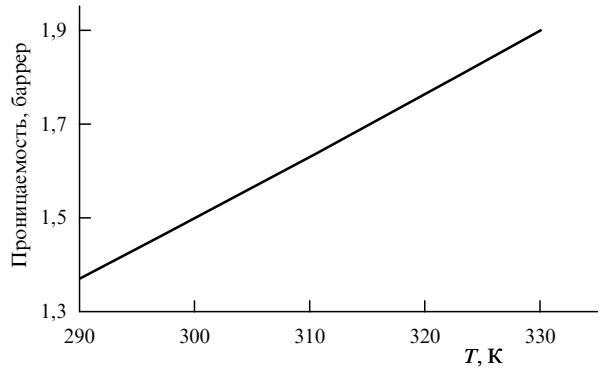


Рис. 9. Температурная зависимость проницаемости ПВДХ [25].

для поливинилиденхлорида (ПВДХ)

$$\begin{aligned} \sum_i \Delta E_i^{**} &= 2\Delta E_C^{**} + 2\Delta E_H^{**} + 2\Delta E_{\text{Cl}}^{**} = \\ &= 2 \times 105,85 - 2 \times 90,75 + 2 \times 109,2 = \\ &= 248,6 \text{ кДж моль}^{-1}, \quad N_A \sum_i \Delta V_i = 38,4 \text{ } \text{\AA}^3. \end{aligned}$$

Отсюда

$$P = \exp \left(3,002 - \frac{248,6 \times 10^3}{8,31 T \times 38,4} \right) = \exp \left(3,002 - \frac{779}{T} \right). \quad (27)$$

Зависимость водопроницаемости ПВДХ от температуры показана на рис. 9, из которого видно, что проницаемость ПВДХ увеличивается с возрастанием температуры.

6.2. Влияние степени кристалличности полимеров на водопроницаемость

Хорошо известно, что для идеальных кристаллов проницаемость не наблюдается. Для частично кристаллических полимеров проницаемость рассчитывается следующим образом:

$$P = (1 - \alpha_{d,\text{cr}}) P_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right), \quad (28)$$

где $\alpha_{d,\text{cr}}$ — степень кристалличности. Например, для полиакрилонитрила (ПАН) имеет место соотношение

$$P = (1 - \alpha_{d,\text{cr}}) \exp \left(3,002 + \frac{566}{T} \right). \quad (29)$$

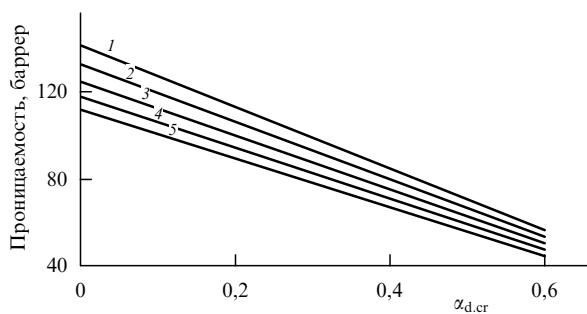


Рис. 10. Зависимости водопроницаемости ПАН от степени его кристалличности при различных температурах: 1 — 290 K, 2 — 300 K, 3 — 310 K, 4 — 320 K, 5 — 330 K [26].

Зависимости водопроницаемости от $\alpha_{d,cr}$ при различных температурах показаны на рис. 10. Естественно, водопроницаемость уменьшается с увеличением степени кристалличности.

6.3. Влияние свободного объёма

Влияние свободного объёма на проницаемость рассмотрено в работах [25–27]. Использовано следующее определение свободного объёма, наиболее подходящее для рассматриваемого случая: свободный объём представляет собой разность между объёмом полимерного тела при данной температуре и объёмом идеального кристалла, полученного для полимера того же химического строения. Это определение связано с тем фактом, что никакие молекулы пенетранта не могут проникать в идеальный кристалл без его разрушения. Такой молярный свободный объём описывается соотношением

$$\Delta V = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{am}} - \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{cr}} = N_A \sum_i \Delta V_i \left(\frac{1}{k_{am}} - \frac{1}{k_{cr}} \right), \quad (30)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера, k_{am} и k_{cr} — коэффициенты молекулярной упаковки для аморфного полимера и идеального кристалла соответственно.

Величина k_{am} при данной температуре может быть оценена с помощью компьютерной программы "Каскад". Для идеальных кристаллов величина k_{cr} может быть взята из монографий [4, 6, 7]. Для полимеров, идеальные кристаллы которых не изучены, средняя величина k_{cr} может быть принята равной 0,74 (для грубых расчётов).

Удельный свободный объём Δv описывается следующим соотношением:

$$\Delta v = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M_0 k_{am}} - \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M_0 k_{cr}} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{M_0} \left(\frac{1}{k_{am}} - \frac{1}{k_{cr}} \right), \quad (31)$$

где M_0 — молекулярная масса повторяющегося звена полимера.

Следует заметить, что описываемый свободный объём лишь частично проницаем для молекул пенетранта. Известно, что средний размер пор должен примерно в

два раза превышать размер молекулы пенетранта. Размер элемента свободного объёма, обеспечивающего проницаемость, может быть определён из кривой распределения пустот по размерам. Необходимо известный диаметр молекул пенетранта увеличить в два раза и найти требуемый свободный объём с помощью интегральной кривой распределения. В работах [25–27] использовано распределение Шульца:

$$q(l_v) = \frac{\alpha^{z+2}}{\Gamma(z+2)} l_v^{z+1} \exp(-\alpha l_v), \quad (32)$$

где l_v — текущий размер пустот, $\alpha = 1/l_{av}$, l_{av} — средний размер пустот, $z = 0, 1, 2, 3$, $\Gamma(z+2)$ — гамма-функция.

В специфическом случае $z = 0$ имеем следующее распределение:

$$q(l_v) = \alpha^2 l_v \exp(-\alpha l_v). \quad (33)$$

Уравнение (33) представляет дифференциальную функцию распределения. Интегральная функция распределения имеет вид

$$Q(l_v) = 1 - \exp(-\alpha l_v) - \alpha l_v \exp(-\alpha l_v). \quad (34)$$

Распределение пустот зависит от l_{av} .

В качестве примера рассмотрим ситуацию для полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Расчёт по программе "Каскад" приводит к следующим величинам при комнатной температуре: коэффициент молекулярной упаковки $k = 0,680$, $V = 146,7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$, $\rho = 1,31 \text{ г } \text{ см}^{-3}$, $v = 0,758 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Ван-дер-ваальсов объём молекулы воды $\sum_i \Delta V_i = 17,3 \text{ \AA}^3$. Если представить молекулу как сферу, то её диаметр $D = 3,2 \text{ \AA}$. Дифференциальная функция распределения при $l_{av} = 10 \text{ \AA}$ показана на рис. 11, а интегральная функция распределения — на рис. 12.

Свободный объём, доступный для пенетрации, зависит от степени кристалличности и типа распределения по размерам пустот. Величина степени кристалличности, как известно, определяется формулой

$$\alpha_{d,cr} = \frac{\rho_{cr}}{\rho} \frac{\rho - \rho_{am}}{\rho_{cr} - \rho_{am}}, \quad (35)$$

где ρ_{am} — плотность абсолютно аморфного полимера, ρ — плотность анализируемого полимера, ρ_{cr} — плотность идеального кристалла.

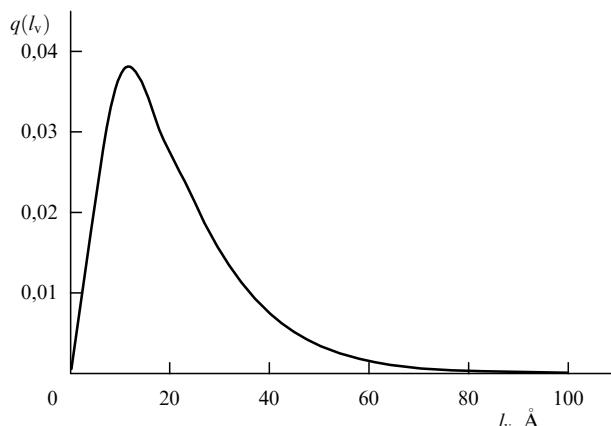
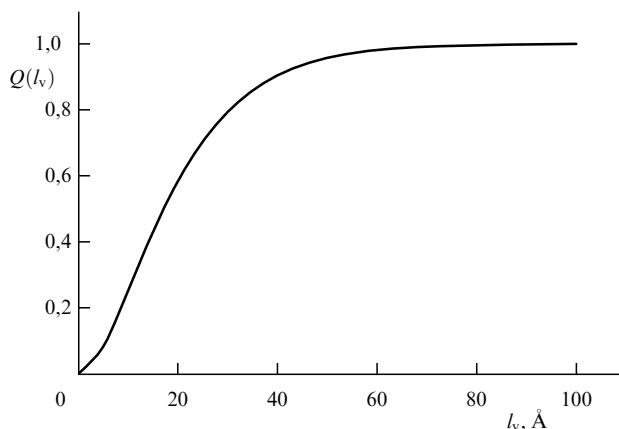


Рис. 11. Дифференциальная функция распределения при $l_{av} = 10 \text{ \AA}$ [77].

Рис. 12. Интегральная функция распределения при $l_{av} = 10 \text{ \AA}$ [77].

Формула для описания степени кристалличности через коэффициент молекулярной упаковки k выводится с использованием уравнения [4, 6–7]

$$v = \frac{1}{\rho} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k M_0}, \quad (36)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена, M_0 — молекулярная масса этого звена. Тогда, используя формулы (35) и (36), получаем

$$\alpha_{d,cr} = \frac{k_{cr}}{k} \frac{k - k_{am}}{k_{cr} - k_{am}}, \quad (37)$$

где k , k_{am} и k_{cr} — коэффициенты молекулярной упаковки анализируемого полимера, абсолютно аморфного полимера и идеального кристалла соответственно.

Используя формулу (37), можно выразить зависимость проницаемости P от степени кристалличности следующим образом:

$$P = \left(1 - \frac{k_{cr}}{k} \frac{k - k_{am}}{k_{cr} - k_{am}} \right) P_{am}. \quad (38)$$

Обычно доля свободного объёма (ДСО) (Free Volume Fraction, FVF) полимера рассчитывается по формуле Бонди [76]:

$$FVF = \frac{v - 1,3v_w}{v}, \quad (39)$$

где v — удельный объём, v_w — удельный ван-дер-ваальсов объём, или по следующей формуле:

$$FVF = \frac{V - 1,3V_w}{V}, \quad (40)$$

где V — молярный объём, V_w — молярный ван-дер-ваальсов объём.

Множитель 1,3 в (39) и (40) представляет собой эмпирический параметр. Физический смысл этого параметра определён в работах [25–27]. С учётом формулы (30) получаем

$$1,3V_w = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k_{cr}}. \quad (41)$$

Таким образом, $1,3 = 1/k_{cr}$. Это указывает на то, что в соответствии с формулой Бонди коэффициент молекулярной упаковки для идеального кристалла $k_{cr} = 0,769$. В действительности k_{cr} зависит от химической структуры полимера и типа кристаллографической элементарной

ячейки [4, 6–8]. Для грубой оценки величина $k_{cr} = 0,74$. Тогда формула для расчёта свободного объёма выглядит так:

$$FVF = 1 - \frac{k}{k_{cr}}. \quad (42)$$

Для точных расчётов должны использоваться экспериментальное значение k_{cr} , а также величина k , вычисленная на основе экспериментальной плотности.

Используя параметры для ПЭТФ, упомянутые выше, в соответствии с уравнением (39) мы получаем $\Delta v = 0,0947 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$. Это свободный объём, только частично доступный для молекул пенетранта. Для того чтобы рассчитать свободный объём, полностью доступный для этих молекул, надо оценить часть свободного объёма, в котором размеры пустот $\geq 2l_p$, где l_p — размер молекулы пенетранта. Эта процедура может быть выполнена с помощью интегральной функции распределения (см. рис. 12).

Отметим, что часть свободного объёма, доступного для молекул пенетранта, зависит от средней величины размера пустот l_{av} . Если $l_{av} = 5 \text{ \AA}$ и размер молекулы воды равен $3,2 \text{ \AA}$, то следует определить часть доступного объёма с помощью интегральной функции распределения, показанной на рис. 12, беря часть кривой начиная от $l_v = 6,4 \text{ \AA}$ до конца кривой. В рассматриваемом случае эта часть составляет примерно 0,6.

Окончательное выражение для описания зависимости водопроницаемости полимерного материала от степени его кристалличности, температуры и свободного объёма имеет следующий вид [25–27]:

$$P = [1 - \exp(-\alpha x) - \alpha x \exp(-\alpha x)] \times \\ \times \left(1 - \frac{k_{cr}}{k} \frac{k - k_{am}}{k_{cr} - k_{am}} \right) \exp \left(\ln P_0 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A R T \sum_i \Delta V_i} \right), \quad (43)$$

где $x = l_v$. Уравнение (43) не требует обязательного задания коэффициентов упаковки и доли свободного объёма для каждого полимера. Эти величины определяются с помощью программы "Каскад" для каждого полимера в зависимости от его химического строения, степени кристалличности и температуры. Можно также задавать эти значения для каждого полимера и определять зависимость проницаемости от этих параметров.

6.4. Компьютеризация процесса оценки водопроницаемости полимера

В работах [25–27] разработана компьютерная программа, которая позволяет рассчитывать водопроницаемость полимеров, химическое строение которых записано на экране дисплея. Данная программа в виде отдельной опции включена в общую программу "Каскад" как её неотъемлемая часть. Согласно этой опции на экране дисплея записывается химическое строение повторяющегося звена полимера или повторяющегося фрагмента полимерной сетки и соответствующий расчёт производится автоматически. Для этого в базу данных введена табл. 7, содержащая атомные константы и параметры, описывающие специфические межмолекулярные взаимодействия. Остальные необходимые параметры (ван-дер-ваальсовые объёмы) рассчитываются с помощью программы "Каскад".

Для расчёта проницаемости двухкомпонентных сополимеров используется следующее соотношение [25–27]:

$$\ln P_0 = \frac{\alpha_{m,p,1} [(\sum_i \Delta E_i^{**})_{p,1} - (\sum_i \Delta E_i^{**})_{p,2}] + (\sum_i \Delta E_i^{**})_{p,2}}{N_A \{ \alpha_{m,p,1} [(\sum_i \Delta V_i)_{p,1} - (\sum_i \Delta V_i)_{p,2}] + (\sum_i \Delta V_i)_{p,2} \}}. \quad (44)$$

где $(\sum_i \Delta E_i^{**})_{p,1}$ и $(\sum_i \Delta E_i^{**})_{p,2}$ — величины межмолекулярного взаимодействия повторяющихся звеньев полимеров 1 и 2 соответственно, $(\sum_i \Delta V_i)_{p,1}$ и $(\sum_i \Delta V_i)_{p,2}$ — ван-дер-ваальсовы объёмы полимеров 1 и 2 соответственно, $\alpha_{m,p,1}$ — молярная доля полимера 1.

Формула (44) позволяет рассчитывать проницаемость сополимера или совместной смеси полимеров, состоящей из двух компонентов.

6.5. Компьютерный синтез полимеров с заданной водопроницаемостью

Компьютерная программа для поиска структур, обладающих заданной проницаемостью, интервал которой

введён в компьютер, разработана в [25–27]. Решение такой задачи основано на подборе комбинаций так называемых наименьших базовых фрагментов, образующих структуру повторяющегося звена полимеров. Эти базовые фрагменты введены в память компьютера. Следует отметить, что чем меньше размер базовых фрагментов, используемых для построения повторяющегося звена полимеров, тем большее число вариантов полимеров может быть получено, поскольку это связано с большим числом комбинаций этих фрагментов в повторяющемся звене.

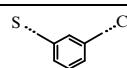
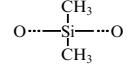
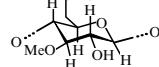
В работах [25–27] компьютерный синтез полимеров с заданными свойствами проводится с использованием мельчайших фрагментов, которые не могут быть "разрезаны". Примеры базовых фрагментов приведены в табл. 8. Эти примеры подобраны так, что они обладают всеми 14 различными концевыми группами и соответственно 14 различными метками. Всего в работах [25–27] введено 111 базовых фрагментов.

При вычислении величин $\sum_i \Delta E_i^{**}$ использовалось выражение (25). Для обозначения возможности присо-

Таблица 8. Примеры химического строения базовых фрагментов, ван-дер-ваальсовы объёмы и энергии межмолекулярного взаимодействия

| Номер фрагмента | Химическое строение фрагмента и соседние атомы | Длина связи с соседними атомами, Å | | Метки | | Ван-дер-ваальсов объем, Å ³ | $-\sum \Delta E_i^{**}$, кДж моль ⁻¹ |
|-----------------|--|------------------------------------|---------------|-------|--------|--|--|
| | | Левая | Правая | Левая | Правая | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1 | C—CH ₂ —C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 1 | 1 | 17,1 | 75,65 |
| 2 | C—CH(_{CH₃})—C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 2 | 2 | 34,2 | 151,3 |
| 3 | C—CH(OC ₂ —CH ₃)—C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 2 | 2 | 43,65 | 175,6 |
| 4 | C—CH(Cl)—C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 2 | 2 | 31,85 | 147,6 |
| 5 | C—CCl ₂ —C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 2 | 2 | 46,85 | -324,25 |
| 6 | C—CH(Phenyl)—C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 2 | 2 | 92,6 | 611,55 |
| 7 | C—CF ₂ —C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 1 | 1 | 27,5 | 191,75 |
| 8 | C—C(=O)—C | 1,48; 1,54 | 1,48; 1,54 | 2 | 2 | 18,6 | 186,35 |
| 9 | C—(Phenyl)—C | 1,48 | 1,48 | 3 | 3 | 75,6 | 230,5 |
| 10 | C—(Phenyl)—C | 1,48 | 1,48 | 3 | 3 | 75,6 | 230,5 |
| 11 | C—CH ₂ —O | 1,54 | 1,50 | 1 | 4 | 20,2 | 75,65 |
| 12 | C—(Phenyl)—O | 1,48 | 1,37 | 3 | 5 | 78,8 | 230,5 |
| 13 | O—(Phenyl)—O | 1,37 | 1,37 | 5 | 5 | 82,1 | 230,5 |
| 14 | C—O—C | 1,50 | 1,50 | 8 | 8 | 3,4 | 20,3 |
| 15 | C—O—C | 1,37 | 1,50 | 9 | 8 | 2,7 | 20,3 |
| 16 | C—O—C | 1,37 | 1,37 | 9 | 9 | 2,1 | 20,3 |
| 17 | C—C(=O)O—C | 1,54 | 1,50 | 2 | 8 | 25,1 | 206,65 |

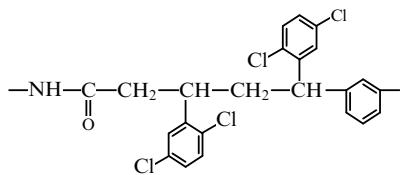
Таблица 8 (окончание)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|--|------|---------------|----|----|-------|--------|
| 18 | C \cdots CH $_2\cdots$ N | 1,54 | 1,37 | 1 | 6 | 18,6 | 75,65 |
| 19 | C \cdots  \cdots N | 1,48 | 1,37 | 3 | 6 | 77,4 | 230,5 |
| 20 | C \cdots NH \cdots  | 1,37 | 1,48; 1,54 | 11 | 2 | 28,4 | 885,1 |
| 21 |  | 1,76 | 1,48 | 7 | 3 | 76,8 | 230,5 |
| 22 | C \cdots S \cdots C | 1,76 | 1,76 | 12 | 12 | 16,5 | 1538 |
| 23 |  | 1,64 | 1,64 | 13 | 13 | 71,6 | 721,3 |
| 24 | Si \cdots O \cdots Si | 1,64 | 1,64 | 10 | 10 | 0,5 | 20,3 |
| 25 |  | 1,50 | 1,50 | 4 | 4 | 147,6 | 1150,8 |
| 26 | C \cdots CH $=$ C | 1,54 | 1,34 | 2 | 14 | 15,1 | 437,5 |
| 27 | C \cdots  | 1,34 | 1,50 | 14 | 2 | 32,2 | 513,15 |

единения друг к другу заложенных в память ЭВМ мельчайших фрагментов каждому концу фрагмента приписываются определённые метки. В данном случае для построения повторяющегося звена фрагменты обладают только 14 различными концевыми группами и соответственно 14 различными метками (см. табл. 8). Фрагменты могут вступать в "химическое взаимодействие" друг с другом в соответствии с введённой в память компьютера матрицей.

В качестве примера рассмотрим результаты компьютерного синтеза полиуретанов с заданной водопроницаемостью. Введём интервал проницаемости 0–400 баррер (1 баррер = 10^{-10} см 3 (н.у.) см (см 2 с см.рт.ст.) $^{-1}$) (н.у. — нормальные условия). Тогда если число базовых фрагментов в повторяющемся звене полимера равно шести, то электронный синтез приводит к нескольким десяткам тысяч структур, которые обеспечивают водопроницаемость в пределах от 0 до 400 баррер.

В качестве примера приведём детальную расшифровку одной из структур, полученной с помощью компьютера:



Данная структура содержит шесть базовых фрагментов (БФ). Воспользовавшись данными табл. 8, вычислим величины $\sum_i \Delta E_i^{**}$ и $\sum_i \Delta V_i$:

$$\sum_i \Delta E_i^{**} = 2\text{БФ}(\text{№ 1}) + \text{БФ}(\text{№ 34}) + \text{БФ}(\text{№ 36}) + 2\text{БФ}(\text{№ 98}) = 1690 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

$$\sum_i \Delta V_i = 381 \text{ \AA}^3.$$

(Здесь номера базовых фрагментов соответствуют их номерам в работах [15–27].)

Расчёт по формуле (25) приводит к значению $P \approx 400$ баррер. Для сравнения приведём данные для ПА-6, который также содержит шесть базовых фрагментов: 4БФ(№ 1), БФ(№ 32), БФ(№ 36). Расчёт по формуле (25) даёт величину $P \approx 29000$ баррер.

Таким образом, для того чтобы существенно снизить водопроницаемость полиамида, в его структуру следует вводить хлорсодержащие компоненты (естественно, это только один из возможных приёмов).

7. Расчётная схема для оценки водопроницаемости нанокомпозитов

В этом разделе описывается расчётная схема, разработанная в [77, 78] для прогнозирования водопроницаемости полимерных нанокомпозитов. Учитываются химическое строение полимера и его концентрация, химическое строение поверхности наночастиц, концентрация наночастиц в композите и концентрация полярных функциональных групп на поверхности наночастицы, размер и форма наночастиц. Как показано ниже, наибольшее влияние на проницаемость оказывают концентрация наночастиц и число полярных групп на их поверхности. Проанализировано влияние распределения анизометрических наночастиц по размерам и их ориентации на проницаемость. Метод расчёта компьютеризован и включён в виде специальной опции в программу "Каскад", которая позволяет осуществлять расчёты и прогноз проницаемости нанокомпозитов после введения в компьютер химического строения и заданных значений параметров наночастиц.

Проблема регулирования проницаемости нанокомпозитов в течение ряда последних десятилетий привлекает пристальное внимание специалистов. Особое внимание уделяется нанокомпозитам, содержащим протяжённые плоские наночастицы, поскольку они создают "извилистые" пути движения молекул жидкостей, существенно уменьшая скорость диффузии и приводя к снижению проницаемости.

Так, например, изучена водопроницаемость ряда нанокомпозитов на основе полимолочной кислоты (ПМК), содержащих до 6 масс.% слоистого силиката монтмориллонита (наноглины) [79]. Обнаружено, что измеренные значения проницаемости уменьшаются с увеличением содержания наноглины до 5 масс.%, что хорошо согласуется с предсказаниями модели Нильсена [80].

Обзор по газопроницаемости нанокомпозитов дан в работе [81]. Описана геометрическая модель для прогнозирования эффективной диффузии через композиционные мембранны, содержащие непроницаемые анизотропные домены, в зависимости от их ориентации и объёмной доли [82]. Предсказания модели сравниваются с результатами эксперимента. Работы [83–92] посвящены различным моделям для описания проницаемости композитов, содержащих непроницаемые слоистые наполнители в полимерной матрице. Экспериментальные свойства нанокомпозитов, содержащих частицы наноглины, описаны в работах [89–92].

Наиболее близкими к тематике данного раздела являются исследования [85, 87, 93], в которых разрабатывается и проверяется теория прогнозирования свойств барьерных мембран. Прогнозируются изменения проницаемости с изменением концентрации и соотношения сторон плоских частиц, которыми наполняются композиционные материалы. Показано [87], что проницаемость полимерных плёнок с параллельно уложенными плоскими непроницаемыми частицами наполнителя может быть на два-три порядка меньше, чем проницаемость плёнок тех же размеров, не содержащих наполнителя. Однако если плоские частицы наполнителя имеют распределение по размерам, то снижение проницаемости может быть результатом компромисса между более короткими диффузионными путями в любой области, содержащей мелкие частицы, и концентрацией частиц. Теоретически и экспериментально показано, что диффузионное сопротивление плёнок, содержащих 3 об.% плоских частиц, на 20 % выше, чем в плёнках, содержащих 6 об.% таких частиц.

Предложена [92] геометрическая модель для прогнозирования эффективной диффузии через нанокомпозиты в зависимости от ориентации и объёмной доли полимерной наноглины, а также от её взаимодействия с полимерной матрицей. Наблюдается хорошее согласие между предсказаниями модели и результатами численного моделирования. Что касается уже существующих теоретических моделей, то авторы полагают, что предложенная модель представляется более адекватной для описания диффузии в обычных нанокомпозитах. В случае, когда неорганические ламели агломерируются в кластеры, эта модель становится неприменимой.

Серия работ [94–98] посвящена способам изготовления слоистых нанокомпозитов и их барьерным свойствам. В работе [94] получены нанокомпозиты на основе ПА-12 и монтмориллонита (экспериментальные данные использованы ниже при проверке адекватности предложенной расчётной схемы). Изучена морфология и барьерные свойства нанокомпозитов на основе ПЭ и монтмориллонита [96]. Увеличение содержания монтмориллонита до 18 масс.% приводит к снижению проницаемости для CO₂ на 24 %. Получен [97] нанокомпозит на основе поли(ε-капролактона) и слоистого силиката. Толстые плёнки нанокомпозита показали значительное снижение проницаемости для паров воды. Найдена линей-

ная зависимость проницаемости от содержания силикатов. Например, проницаемость нанокомпозита, содержащего 4,8 об.% силиката, была снижена примерно на порядок величины по сравнению с проницаемостью чистого поли(ε-капролактона). В работе [98] предложен способ получения нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы, содержащей наночастицы монтмориллонита.

Наиболее детальный анализ газопроницаемости нанокомпозитов проведён в работе [99], где приводится огромное число литературных ссылок и рассматривается 19 вариантов различных моделей в зависимости от морфологии нанокомпозитов и взаимодействия полимер – наполнитель. Хотя эти работы посвящены газопроницаемости, в экспериментальных работах по водопроницаемости нанокомпозитов для объяснения полученных результатов используются аналогичные модели.

Все эти модели и соответствующие уравнения оперируют такими параметрами, как наружный диаметр, коэффициент диффузии, длина наночастицы, молекулярная масса, коэффициент формы частиц, радиус наночастиц, толщина мембранны, соотношение диаметра и длины волокнистых наполнителей, объёмная доля или заполнение, угол ориентации, толщина полимерного слоя. Все эти модели позволяют осуществлять прогноз барьерных свойств нанокомпозитов.

Однако такой прогноз не затрагивает химического строения матричных полимеров, химического строения поверхности наночастиц и концентрации функциональных групп на этой поверхности. Поэтому в работах [77, 78] предложена расчётная схема, которая позволяет на основе химического строения матричного полимера, а также химического строения модифицирующих добавок, вводимых с целью улучшения совместимости наночастиц с матрицей, предсказывать водопроницаемость нанокомпозитов. С этой целью прежде всего предлагается упрощённый вариант расчётной схемы, позволяющей рассчитывать водопроницаемость матричных полимеров и сополимеров с учётом их химического строения и соотношения компонентов. Затем эта схема применяется для анализа водопроницаемости нанокомпозитов, и в ней учитываются размеры и форма наночастиц, их концентрация и ориентация в полимерной матрице.

В целом, предложенная в работах [77, 78] расчётная схема обеспечивает комплексное решение задачи предсказания водопроницаемости нанокомпозитов, которое основано на разработке расчётной схемы для оценки водопроницаемости матричного полимера или сополимера, а также на анализе влияния на водопроницаемость размеров, формы и концентрации наночастиц с учётом химической модификации их поверхности.

Хорошо известно, что твёрдые частицы, введённые в аморфные полимеры, не участвуют в транспортных процессах. Поэтому можно записать

$$P = P_0^*(1 - \alpha_{d,f}), \quad (45)$$

где P — проницаемость композита, состоящего из полимера и наночастиц, P_0^* — проницаемость исходного полимера и $\alpha_{d,f}$ — объёмная доля наночастиц.

Когда различные химические группы локализованы на поверхности каждой наночастицы, они влияют на проницаемость. В связи с этим каждый нанокомпозит может быть представлен как смесь, состоящая из исход-

ного полимера (свободного от наночастиц) и химических групп, локализованных на поверхности наночастиц.

Следуя работам [77, 78], рассмотрим влияние локализованных химических групп на водопроницаемость нанокомпозитов, принимая во внимание следующие факторы:

- а) химическое строение полимера;
- б) концентрацию полимера;
- в) химическое строение поверхности наночастиц;
- г) концентрацию наночастиц в композите и концентрацию функциональных групп на поверхности наночастицы;
- д) размер и форму наночастиц.

Количество химических групп β , локализованных на поверхности наночастиц, в расчёте на одно повторяющееся звено полимера может быть оценено следующим образом. Число наночастиц n_{np} , содержащихся в 1 г нанокомпозита, выражается как

$$n_{\text{np}} = \frac{m_{\text{np}}^{\Sigma}}{m_{\text{np}} v_{\text{np}}} = \frac{m_{\text{np}}^{\Sigma}}{\rho_{\text{np}} v_{\text{np}}}, \quad (46)$$

где m_{np}^{Σ} — масса наночастиц в нанокомпозите, m_{np} — масса одной наночастицы, ρ_{np} — плотность наночастицы, v_{np} — её объём.

Число химических групп N_{cg} для всех наночастиц в нанокомпозите выражается в виде

$$N_{\text{cg}} = \frac{n_{\text{cg}} m_{\text{np}}^{\Sigma}}{\rho_{\text{np}} v_{\text{np}}}, \quad (47)$$

где n_{cg} — число полярных групп на поверхности одной наночастицы.

Общее число повторяющихся звеньев N_{ru} в рассматриваемой системе составляет

$$N_{\text{ru}} = 0,6022 \times 10^{24} \frac{m_{\text{pol}}}{M_0}, \quad (48)$$

где m_{pol} — масса полимера, M_0 — молекулярная масса повторяющегося фрагмента полимера.

Тогда число химических групп, приходящихся на одно повторяющееся звено линейного полимера или на один повторяющийся фрагмент полимерной сетки, рассчитывается как

$$\beta = \frac{n_{\text{cg}} m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0}{0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} v_{\text{np}} m_{\text{pol}}}. \quad (49)$$

Величины P_0^* (водопроницаемости полимера, не содержащего наночастиц) рассчитываются с помощью программы "Каскад".

Рассмотрим некоторые примеры расчёта. Прежде всего надо оценить возможный интервал содержания полимера в нанокомпозите, зависящий как от химического строения полимера, так и от параметров наночастиц. Очевидно, что

$$\alpha_{\text{m,p}} = \frac{1}{1 + \beta}, \quad \alpha_{\text{m,cg}} = \frac{\beta}{1 + \beta}, \quad (50)$$

где $\alpha_{\text{m,p}}$ — мольная доля полимера, $\alpha_{\text{m,cg}}$ — мольная доля химических групп.

Подставляя β из (49) в формулу (50), получаем

$$\alpha_{\text{m,p}} = \frac{1}{1 + n_{\text{pg}} m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0 / (0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} v_{\text{np}} m_{\text{pol}})}. \quad (51)$$

Если имеются плоские наночастицы в виде таблеток, то выражение (51) преобразуется в следующее:

$$\alpha_{\text{m,p}} = \frac{1}{1 + n_{\text{pg}} m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0 / (0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} \pi R_{\text{np}}^2 h_{\text{np}} m_{\text{pol}})}, \quad (52)$$

где R_{np} и h_{np} — радиус и толщина наночастиц соответственно.

Для плоских наночастиц в виде параллелепипедов имеет место соотношение

$$\alpha_{\text{m,p}} = \frac{1}{1 + n_{\text{pg}} m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0 / (0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} a b h_{\text{np}} m_{\text{pol}})}, \quad (53)$$

где a , b и h_{np} — длина, ширина и толщина наночастицы соответственно.

Для волокнистых наночастиц мольная доля определяется соотношением

$$\alpha_{\text{m,p}} = \frac{1}{1 + n_{\text{pg}} m_{\text{np}}^{\Sigma} M_0 / (0,6023 \times 10^{24} \rho_{\text{np}} \pi R_{\text{np}}^2 l_{\text{np}} m_{\text{pol}})}, \quad (54)$$

где R_{np} и l_{np} — радиус волокна и его длина соответственно.

В качестве примера рассчитаем водопроницаемости композитов, основанных на полилактоновой кислоте, содержащей SiO_2 -наночастицы. (Предварительно заметим, что если объём наночастицы выражен в \AA^3 , то множитель 10^{24} в соотношении (51) опускается.) Для этого полимера $M_0 = 72,1$. Выберем следующие параметры для полимера и наночастиц: $n_{\text{pg}} = 5000$, $m_{\text{np}}^{\Sigma} = 0,05 \text{ г}$, $\rho_{\text{np}} = 1,45 \text{ г см}^{-3}$, $m_{\text{pol}} = 0,95 \text{ г}$, $R_{\text{np}} = 6 \text{ нм}$, $h_{\text{np}} = 2 \text{ нм}$. Каждый раз один из параметров будем использовать как аргумент, а другие параметры оставим постоянными. С этими условиями получены зависимости мольной доли полимера от всех параметров (рис. 13–16).

Используем упрощённое уравнение [25–27] для оценки водопроницаемости P_0^* :

$$\ln P_0^* = \frac{(\sum_i \Delta E_i^{**})}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (55)$$

где $(\sum_i \Delta E_i^{**})$ — приведённая энергия межмолекулярного взаимодействия, $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера.

В результате составления избыточной системы уравнений на основе (55) получены [25–27] величины атомных констант и небольшое количество инкрементов для диполь-дипольных взаимодействий, водородных связей, алифатических и ароматических циклов (табл. 9).

Отдельно введена величина инкремента энергии водородной связи для амидной группы $-\text{NHCO}-$.

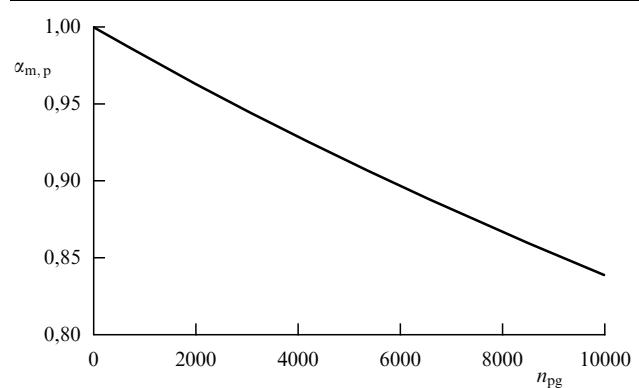


Рис. 13. Зависимость мольной доли $\alpha_{\text{m,p}}$ полимера от числа химических групп, приходящихся на одну наночастицу [77].

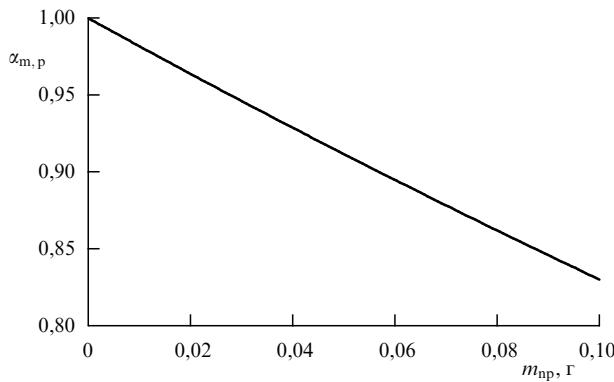


Рис. 14. Зависимость мольной доли полимера $\alpha_{m,p}$ от массы наночастиц m_{np} в 1 г композита [78].

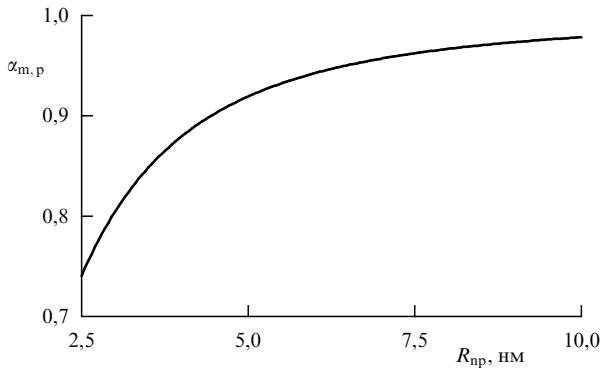


Рис. 15. Зависимость мольной доли полимера $\alpha_{m,p}$ от радиуса наночастиц R_{np} [77].

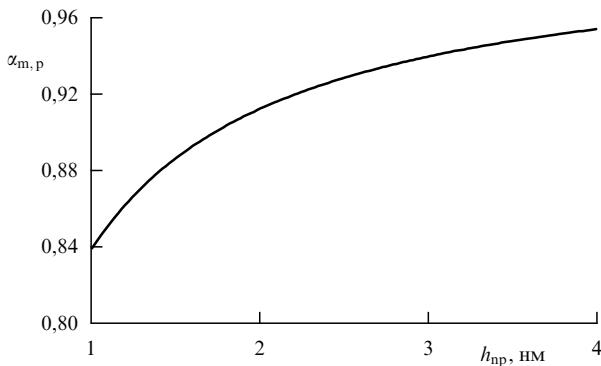


Рис. 16. Зависимость мольной доли полимера $\alpha_{m,p}$ от толщины h_{np} наночастиц.

Для нанокомпозитов, в которых поверхность наночастиц модифицирована группами определённого химического строения, имеет место следующее соотношение:

$$\ln P_0^* = \left(1 + \frac{n_{pg} m_{np}^\Sigma M_0}{0,6023 \times 10^{24} \rho_{np} v_{np} m_{pol}} \right)^{-1} \left[\left(\sum_i \Delta E_i^{**} \right)_p - \left(\sum_i \Delta E_i^{**} \right)_{cg} \right] + \left(\sum_i \Delta E_i^{**} \right)_{cg} \times \times \left[N_A \left\{ \left(1 + \frac{n_{pg} m_{np}^\Sigma M_0}{0,6023 \times 10^{24} \rho_{np} v_{np} m_{pol}} \right)^{-1} \times \times \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_p - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{cg} \right] + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{cg} \right\} \right]^{-1}, \quad (56)$$

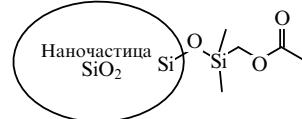
Таблица 9. Атомные константы и инкременты, учитывающие специфические взаимодействия

| Атом и тип межмолекулярного взаимодействия | Обозначение | ΔE_i^{**} , кДж моль $^{-1}$ |
|---|---------------------------|--------------------------------------|
| Углерод | ΔE_C^{**} | -27,85 |
| Водород | ΔE_H^{**} | 44,84 |
| Кислород | ΔE_O^{**} | 19,5 |
| Азот | ΔE_N^{**} | -19,5 |
| Кремний | ΔE_{Si}^{**} | 194 |
| Хлор | ΔE_{Cl}^{**} | -9,5 |
| Фтор | ΔE_F^{**} | 77,3 |
| Сера | ΔE_S^{**} | 637 |
| Водородная связь для групп $-NHCO-$ | ΔE_{NHCO}^{**} | 353 |
| Двойная связь | $\Delta E_{=}^{**}$ | 190 |
| Водородная связь | ΔE_h^{**} | 30,5 |
| Ароматический цикл (скелет) в основной цепи | $\Delta E_{ar.c, m}^{**}$ | 219 |
| Ароматический цикл (скелет) в боковой цепи | $\Delta E_{ar.c, s}^{**}$ | 123 |
| Алифатический цикл (скелет) | $\Delta E_{al.c}^{**}$ | 239 |
| Диполь-дипольное взаимодействие | ΔE_{dd}^{**} | 122 |

где $(\sum_i \Delta E_i^{**})_p$ и $(\sum_i \Delta E_i^{**})_{cg}$ — приведённые величины энергии межмолекулярного взаимодействия для повторяющегося звена полимера и для химической группы, локализованной на поверхности наночастицы, соответственно; $(\sum_i \Delta V_i)_p$ и $(\sum_i \Delta V_i)_{cg}$ — ван-дер-ваальсовы объёмы повторяющегося звена полимера и химической группы, локализованной на поверхности наночастицы, соответственно.

Уравнение (56) связывает величину водопроницаемости с параметрами нанокомпозитов: химической структурой полимера, концентрацией полимера, химической структурой поверхности наночастиц, концентрацией наночастиц в композите и концентрацией функциональных групп на поверхности наночастицы, а также с размером наночастиц.

В качестве примера рассчитаем величину водопроницаемости нанокомпозитов, содержащих химические группы, локализованные на поверхности наночастиц на основе SiO_2 :



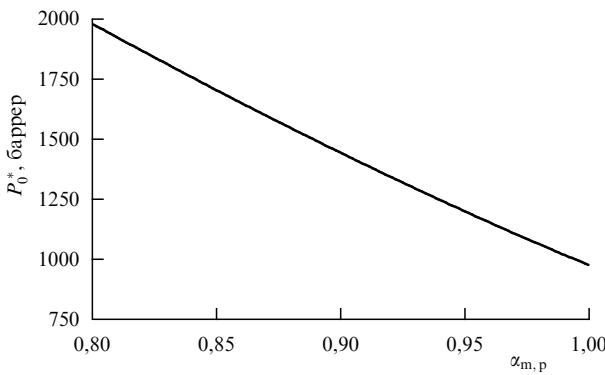
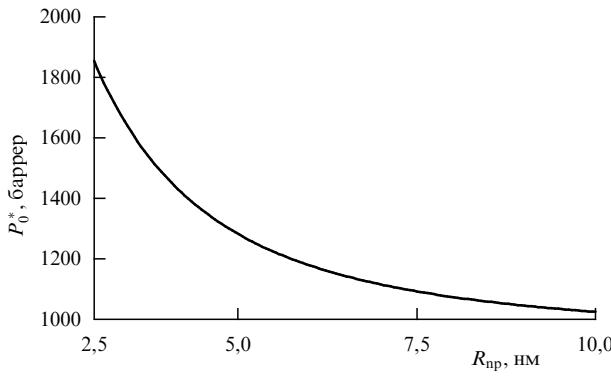
Для исходного полимера $P_0^* = 938$ баррер и $(\sum_i \Delta V_i)_p = 62,3 \text{ \AA}^3$ (оценено с помощью модифицированной версии программы "Каскад"). $(\sum_i \Delta E_i^{**})_{cg} = 5\Delta E_C^{**} + 11\Delta E_H^{**} + 3\Delta E_O^{**} + \Delta E_{Si}^{**} + \Delta E_d^{**} = 728,5 \text{ кДж моль}^{-1}$, $(\sum_i \Delta V_i)_{cg} = 136,75 \text{ \AA}^3$. Используя эти параметры, получаем формулу для расчёта зависимости водопроницаемости нанокомпозита от мольной доли полимера:

$$\ln P_0^* = \frac{728 - 472\alpha_{m,p}}{82 - 44,8\alpha_{m,p}}. \quad (57)$$

Зависимость P_0^* от $\alpha_{m,p}$ показана на рис. 17.

С помощью соотношений (50) и (52)–(54) можно получить зависимости P_0^* от всех параметров наночастиц. Например, зависимость P_0^* от радиуса наночастиц приведена на рис. 18.

Если наночастицы представляют собой плоские параллелепипеды, то мольная доля полимера описывается

Рис. 17. Зависимость P_0^* от $\alpha_{m,p}$ [77].Рис. 18. Зависимость проницаемости воды от радиуса R_{np} наночастиц [77].

соотношением

$$\alpha_{m,p} = \frac{1}{1 + n_{np} m_{np}^{\Sigma} M_0 / (\rho_{np} ab h_{np} m_{pol} 0,6023 \times 10^{24})}, \quad (58)$$

где a , b и h_{np} — длина, ширина и толщина наночастицы соответственно.

Применив процедуру, описанную выше, легко рассчитать водопроницаемость нанокомпозитов, содержащих плоские параллелепипеды, поверхность которых модифицирована прививкой различных групп.

Рассмотрим влияние ориентации (параметра порядка) элементов наполнителя на проницаемость. В случае однородного распределения наночастиц в объёме композита, равном 1 см^3 , число наночастиц

$$N = \frac{V}{v}, \quad (59)$$

где V — общий объём наночастиц, v — объём одной наночастицы.

Если наночастицы имеют форму параллелепипеда, то объём одной наночастицы выражается как

$$v = abc, \quad (60)$$

где a — длина, b — ширина, c — высота.

Для нанокомпозита объёмом 1 см^3 объёмная доля наночастиц $\Phi = V$. Тогда число наночастиц

$$N = \frac{V [\text{см}^3]}{abc [\text{нм}^3]} = \frac{10^{21} V}{abc}. \quad (61)$$

Число наночастиц, располагающихся на одной прямой линии (если рассматривать кубический объём),

$$n = \sqrt[3]{N} = \frac{10^7 \sqrt[3]{V}}{\sqrt[3]{abc}}. \quad (62)$$

Расстояние между центрами наночастиц

$$l_0 = \frac{1 \text{ см}}{n} = \frac{\sqrt[3]{abc}}{\sqrt[3]{V}} = \sqrt[3]{\frac{abc}{V}}. \quad (63)$$

Из формулы (63) следует, что расстояние между наночастицами увеличивается с возрастанием a , b и c .

Проанализируем влияние объёма наночастиц на расстояние между соседними наночастицами. Принимая во внимание, что $v = abc$, из формулы (63) получаем

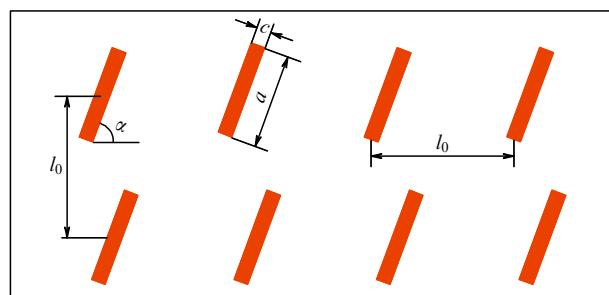
$$l_0 = \sqrt[3]{\frac{v}{\Phi}}. \quad (64)$$

Теперь проанализируем влияние ориентации наночастиц на свободное расстояние Δl , доступное для пенетрации молекул воды. Рисунок 19 показывает укладку наночастиц при различном угле ориентации α . Как видно, свободное пространство, доступное для пенетрации молекул жидкости низкомолекулярной массы, минимально, когда $\alpha = 0$, и максимально, когда $\alpha = 90^\circ$. Если $\alpha = 0$, то $\Delta l = l_0 - a$. Если $\alpha = 90^\circ$, то $\Delta l = l_0 - c$. Это справедливо, если расстояние между наночастицами в вертикальном плане больше, чем $l_0 - c$. Таким образом, свободное пространство Δl , доступное для пенетрации молекул жидкости, рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta l = l_0 - a \cos \alpha - c \sin \alpha. \quad (65)$$

Свободное линейное пространство Δl , доступное для пенетрации, зависит от пути пенетрации. Если этот процесс проходит в согласии со схемой, показанной на рис. 20а, то $\Delta l_1 = l_0 - a$ (случай I). Наиболее доступный путь для пенетрации наночастиц реализуется тогда, когда молекулы пенетранта проходят между наночастицами, как это показано на рис. 20б. Тогда свободное линейное пространство Δl , доступное для пенетрации, определяется как $\Delta l_2 = l_0 - b$ (случай II). Зависимости Δl от объёмной доли наночастиц для случаев I и II показаны на рис. 21.

Теперь рассмотрим влияние случайного распределения по размерам доступного для пенетрации воды пространства на водопроницаемость нанокомпозитов. В

Рис. 19. Однородное распределение плоских наночастиц (вид сбоку); α — угол вращения [77].

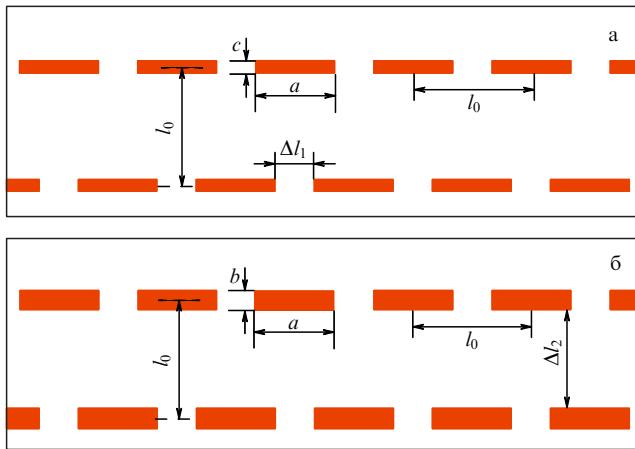


Рис. 20. (а) Однородное распределение плоских наночастиц. Вид сбоку [77]. (б) Однородное распределение плоских наночастиц. Вид сверху [77].

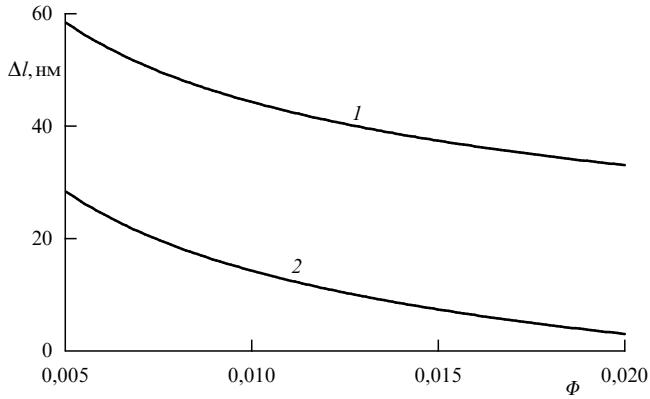


Рис. 21. Зависимости свободного линейного пространства Δl от объёмной доли наночастиц для случаев I (1) и II (2) [78].

в этом случае интегральная функция распределения по Δl описывается соотношением

$$F(\Delta l) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta l}{\Delta l_{av}}\right), \quad (66)$$

где Δl — линейное пространство, доступное для пенетрации молекул воды; Δl_{av} — средний размер линейного пространства.

Зависимости $F(\Delta l)$ при различных значениях Δl_{av} показаны на рис. 22.

Видно, что доля Δl зависит от среднего расстояния Δl_{av} между соседними наночастицами. В случае II среднее расстояние между соседними наночастицами больше. По этой причине зависимости $F(\Delta l)$ имеют форму, показанную на рис. 22б.

Для того чтобы рассчитать долю расстояний α_{pen} , доступных для пенетрации молекул воды, надо учесть, что диаметр этой молекулы $D = 3,2 \text{ \AA}$. Поэтому α_{pen} рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha_{pen} = 1 - F(\Delta l) = \exp\left(-\frac{0,64}{\Delta l_{av}}\right). \quad (67)$$

Зависимости α_{pen} от Δl_{av} показаны на рис. 23. Очевидно, что доля расстояний, доступных для пенетрации воды, возрастает с увеличением Δl_{av} .

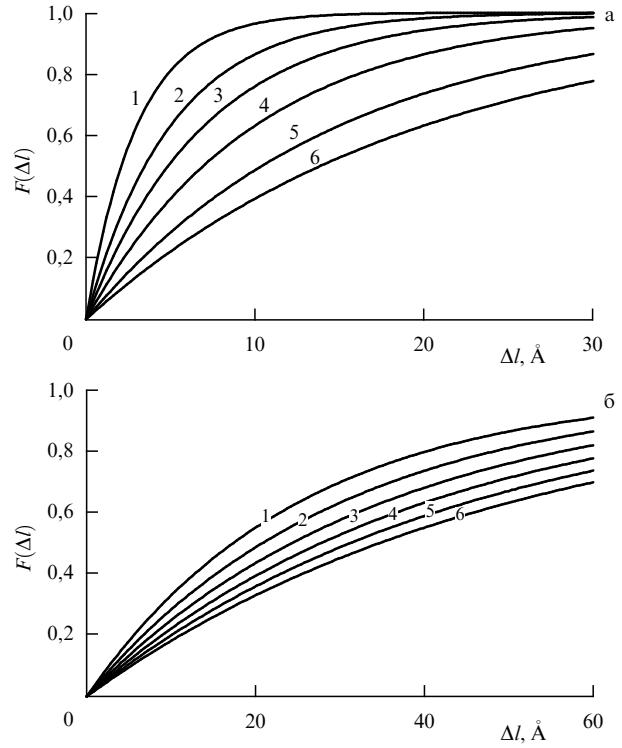


Рис. 22. (а) Зависимости F от Δl при различных величинах Δl_{av} (случай I). Числа на кривых указывают на величины Δl_{av} [77]. (б) Зависимости F от Δl при различных величинах Δl_{av} (случай II). Числа на кривых указывают величины Δl_{av} в ангстремах [77].

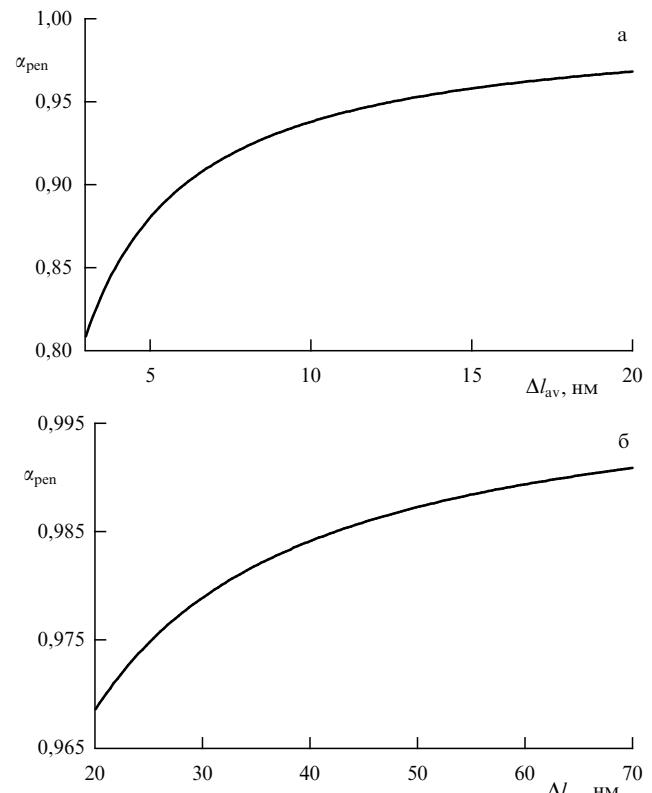


Рис. 23. Зависимость α_{pen} от Δl_{av} : (а) случай I, (б) случай II [77].

Когда имеет место распределение по углам вращения α для наночастиц, проблема усложняется. Рассмотрим

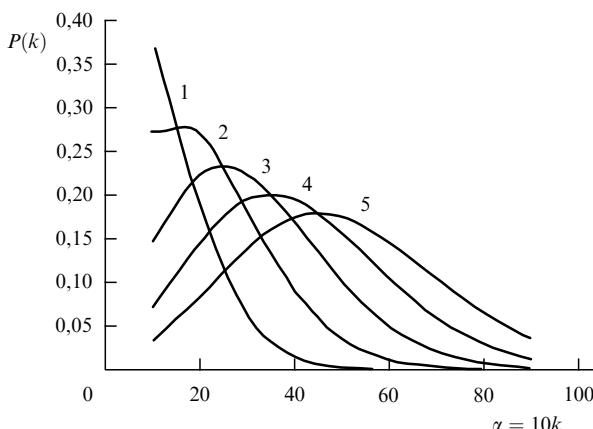


Рис. 24. Зависимости $P(k)$ от α . Числами на кривых указаны безразмерные величины λ [27].

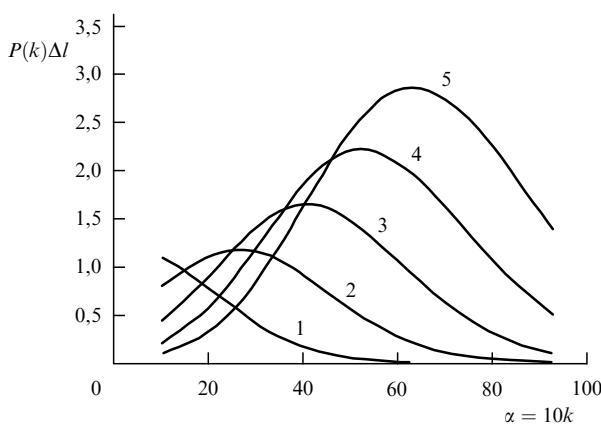


Рис. 25. Зависимости $P(k)\Delta l$ от α . Числами у кривых указаны величины λ [27].

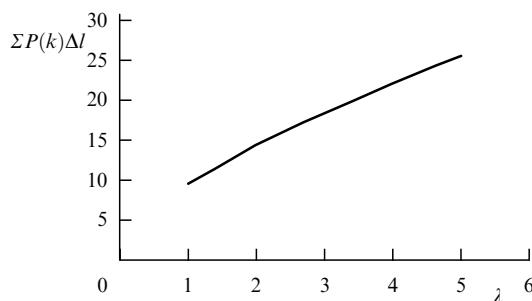


Рис. 26. Зависимость $\sum P(k)\Delta l$ от λ при $a = 40$ нм, $b = 4$ нм, $l_0 = 54,3$ нм [27].

распределение Пуассона

$$P(k) = \frac{\lambda^k \exp(-\lambda)}{k!}, \quad (68)$$

где $k = 1, 2, \dots, n$, λ — ожидаемая средняя величина.

Зависимости $P(k)$ от $\alpha = 10k$ показаны на рис. 24. Очевидно, что максимум зависимостей сдвигается по отношению к углу вращения при увеличении λ .

Теперь рассчитаем величины $\sum P(k)\Delta l$. Зависимости $P(k)\Delta l$ от $\alpha = 10k$ показаны на рис. 25, а зависимости $\sum P(k)\Delta l$ от λ — на рис. 26. Рассчитаем область мембранны, доступную для проникновения молекул воды, при угле ориентации

$\alpha = 0$. Прежде всего необходимо провести расчёт области наночастиц, соответствующих случаю I (рис. 20а). Площадь наночастиц $S_{np} = n^2 ab$, где n — число наночастиц, находящихся на одной прямой линии. Используя формулу (62), получаем (принимая во внимание, что $V = \Phi$):

$$S_{np} = \frac{10^{14} ab}{\sqrt[3]{abc/\Phi}} = \frac{\sqrt[3]{ab}}{\sqrt[3]{c/\Phi}} \text{ [см}^2\text{]}. \quad (69)$$

Площадь части области, занятой всеми наночастицами в плане мембранны, равна S_{np} , поскольку общая площадь мембранны составляет 1 см². В случае I (рис. 20а) область между соседними наночастицами оценивается как $\Delta l_{av,I}$, а в случае II (рис. 20б) — как $\Delta l_{av,II}$. Площадь области, недоступной для проникновения молекул воды, для случая I выражается в виде

$$\begin{aligned} S_I &= \sqrt[3]{\frac{\Phi}{abc}} \Delta l_{av,I} b (1 - \alpha_{pen}) = \\ &= \sqrt[3]{\frac{\Phi}{abc}} \Delta l_{av,I} b \left[1 - \exp \left(-\frac{0,64}{\Delta l_{av,I}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (70)$$

Для случая II аналогичная величина определяется как

$$\begin{aligned} S_{II} &= \sqrt[3]{\frac{\Phi}{abc}} \Delta l_{av,II} a (1 - \alpha_{pen}) = \\ &= \sqrt[3]{\frac{\Phi}{abc}} \Delta l_{av,II} a \left[1 - \exp \left(-\frac{0,64}{\Delta l_{av,II}} \right) \right], \end{aligned} \quad (71)$$

где $\Delta l_{av,I} = \sqrt[3]{abc/\Phi} - a$, $\Delta l_{av,II} = \sqrt[3]{abc/\Phi} - b$.

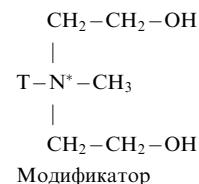
Таким образом, общая доля области, недоступной для проникновения молекул воды, описывается как

$$\begin{aligned} \alpha_{impen} &= \frac{\sqrt[3]{ab}}{\sqrt[3]{c/\Phi}} + \sqrt[3]{\frac{\Phi}{abc}} \left\{ \Delta l_{av,I} b \left[1 - \exp \left(-\frac{0,64}{\Delta l_{av,I}} \right) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \Delta l_{av,II} a \left[1 - \exp \left(-\frac{0,64}{\Delta l_{av,II}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (72)$$

Экспериментальная проверка в работах [77, 78] осуществлена следующим образом. Преобразуем выражение (56), приведя его к виду, описывающему зависимость проницаемости от мольной доли химических групп $\alpha_{m,cg}$, химически связанных с поверхностью наночастицы:

$$\ln P_0^* = \frac{\alpha_{m,cg} \left[(\sum_i \Delta E_i^{**})_{cg} - (\sum_i \Delta E_i^{**})_p \right] + (\sum_i \Delta E_i^{**})_p}{N_A \left\{ \alpha_{m,cg} \left[(\sum_i \Delta V_i)_{cg} - (\sum_i \Delta V_i)_p \right] + (\sum_i \Delta V_i)_p \right\}}. \quad (73)$$

Воспользуемся экспериментальными данными по проницаемости нанокомпозитов на основе ПА-12 и наночастиц монтмориллонита, поверхность которых модифицирована группами [97]:



Здесь T — остатки жирных алифатических кислот с числом атомов углерода C_n , равным 18 (65 %), 16 (30 %) и 14 (5 %). Физические параметры, необходимые для расчёта, приведены в табл. 10. Эти параметры рассчитаны с помощью программы "Каскад".

Таблица 10. Физические параметры ПА-12 и модификатора

| Структуры | P_0^* , барреп | $\sum_i \Delta V_i$, A^{-3} | M_0 | ρ , г см^{-3} | $(\sum_i \Delta E_i^{**})$, барреп A^{-3} |
|------------------------|------------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------|---|
| ПА-12 | 2940 | 218 | 197 | 1,02 | 1049 |
| Модификатор $C_n = 18$ | 563 | 434 | 389 | 0,980 | 1655 |
| Модификатор $C_n = 16$ | 578 | 400 | 361 | 0,980 | 1531 |
| Модификатор $C_n = 14$ | 597 | 366 | 332 | 0,981 | 1409 |
| Смесь модификаторов | 569 | 420 | 378 | 0,980 | 1605 |

Воспользуемся формулой для пересчёта мольных долей $\alpha_{m,2}$ в объёмные доли Φ :

$$\alpha_{m,2} = \frac{1}{1 + (M_1/M_2)(\rho_2/\rho_1)(1/\Phi - 1)} . \quad (74)$$

Подставляя значения параметров из табл. 10 в формулу (74), получаем

$$\alpha_{m, cg} = \frac{1}{0.422 + 0.578/\Phi}. \quad (75)$$

Тогда из (73) следует

$$\ln P_0^* = \frac{606 + 999\Phi}{75.9 + 177.3\Phi} . \quad (76)$$

Средняя длина наночастиц, использованных в работе [97], $a = 41$ нм, их ширина и толщина $b = c = 3$ нм. Подставляя эти данные в (72), получаем зависимость доли объёма, недоступного для пенетрации воды:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{impen}} &= 2,391 \sqrt[3/2]{\Phi} + 0,058 \sqrt[3/2]{\Phi} \left(\frac{7,17}{\sqrt[3]{\Phi}} - 41 \right) \times \\ &\quad \times \left(1 - \exp \frac{-0,64 \sqrt[3]{\Phi}}{7,17 - 41 \sqrt[3]{\Phi}} \right) + 0,797 \sqrt[3/2]{\Phi} \times \\ &\quad \times \left(\frac{7,17}{\sqrt[3]{\Phi}} - 3 \right) \left(1 - \exp \frac{-0,64 \sqrt[3]{\Phi}}{7,17 - 3 \sqrt[3]{\Phi}} \right). \end{aligned} \quad (77)$$

Суммарная относительная проницаемость нанокомпозита P/P_0^* определится из соотношения

$$\begin{aligned} \frac{P}{P_0^*} &= 2,391 \sqrt[3]{\Phi} + 0,058 \sqrt[3]{\Phi} \left(\frac{7,17}{\sqrt[3]{\Phi}} - 41 \right) \times \\ &\quad \times \left[1 - \exp \left(- \frac{0,64 \sqrt[3]{\Phi}}{7,17 - 41 \sqrt[3]{\Phi}} \right) \right] + 0,797 \sqrt[3]{\Phi} \times \\ &\quad \times \left(\frac{7,17}{\sqrt[3]{\Phi}} - 3 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{0,64 \sqrt[3]{\Phi}}{7,17 - 3 \sqrt[3]{\Phi}} \right) \right] + \\ &+ \frac{1}{2940} \exp \frac{606 + 999\Phi}{759 + 1773\Phi}. \end{aligned} \quad (78)$$

Зависимость относительной проницаемости нанокомпозита, полученная по формуле (78), показана на рис. 27, где также в квадратами указаны экспериментальные значения

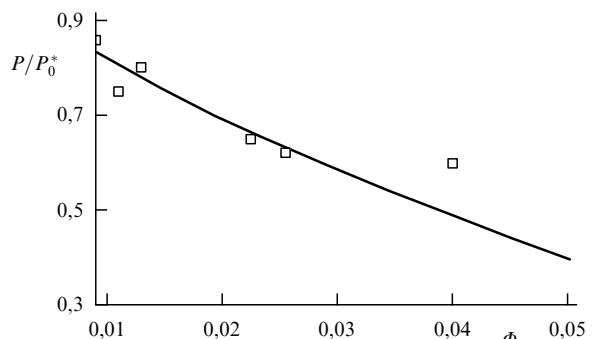


Рис. 27. Зависимость относительной проницаемости нанокомпозита от объёмной доли Φ наночастиц [77].

относительной проницаемости, заимствованные из работы [97]. Видно хорошее согласие экспериментальных и расчётных данных при всех объёмных долях наночастиц, кроме $\Phi = 0,04$ (что, возможно, связано с уменьшением степени кристалличности при наличии большого количества модификатора).

Таким образом, предложенная в работах [77, 78] расчёчная схема позволяет предсказывать проницаемость для малых молекул (в частности, молекул воды) полимерных нанокомпозитов, содержащих плоские наночастицы различной формы с разной концентрацией. В случае частиц прямоугольной формы особое внимание удалено анизометрическим частицам, которые имитируют частицы наноглины и других плоских наполнителей.

Показано, что проницаемость зависит в основном от концентрации наночастиц, их длины, а также ориентации в полимерной матрице. Приведённая расчётная схема учитывает все эти факторы. Главное заключается в том, что предложенная расчётная схема учитывает химическое строение матричного полимера, а также химическое строение модифицирующих добавок, вводимых для улучшения совместимости наночастиц с матрицей. С этой целью прежде всего предлагается упрощённый вариант собственной расчётной схемы, позволяющей рассчитывать водопроницаемость матричных полимеров и сополимеров с учётом их химического строения и соотношения компонентов. Экспериментальная проверка показала хорошее согласие расчётных и экспериментальных данных по изменению относительной проницаемости с концентрацией.

8. Анализ влияния химического состава и концентрации компонентов смеси полимер – растворитель на предел вынужденной эластичности и вязкость

Проанализируем расчётную схему для оценки предела вынужденной эластичности и вязкости системы, содержащей полимер и растворитель (пластификатор). Данная схема учитывает химическое строение полимера и растворителя, межмолекулярное взаимодействие между полимером и растворителем, ван-дер-ваальсов объём и молекулярную массу повторяющегося звена полимера и молекулы растворителя, а также концентрацию растворителя.

Реологические свойства растворов полимеров важны как для теории, так и для практики. Последнее связано с тем, что ряд процессов переработки полимеров связан с

использованием их растворов. Некоторые полимерные материалы, такие как поливинилхлорид, практически всегда используются в пластифицированном виде. Поэтому вопросы, связанные с разработкой расчётных схем, позволяющих предсказывать такие свойства полимеров, как предел вынужденной эластичности и вязкость, в зависимости от химического строения полимера и растворителя (пластификатора), остаются актуальными. В работе [98] сделана попытка разработки и компьютеризации расчётной схемы, позволяющей предсказывать вышеуказанные свойства.

8.1. Предел вынужденной эластичности

Как известно, термин "вынужденная эластичность" применим к стеклообразному состоянию полимеров. Поэтому прежде всего необходимо определить интервал концентраций растворителя (или пластификатора), который обеспечивает стеклообразное состояние пластифицированного полимера.

В качестве примера рассмотрим систему полиметилметакрилат (ПММА)–дибутилфталат (ДБФ). Расчёты показали, что введение весовой доли 0,23 ДБФ в ПММА ведёт к появлению высокозластического состояния при комнатной температуре, поскольку при такой концентрации ДБФ температура стеклования $T_g = 293$ К.

Следующий шаг расчёта состоит в оценке предела вынужденной эластичности $\sigma_{el,T}$ как при данной температуре, так и при температуре стеклообразного состояния, близкой к T_g полимера. Такая оценка может быть проведена с помощью упрощённого выражения [3], имеющего вид

$$\sigma_{el,T} = 0,028E_T, \quad (79)$$

где E_T — модуль Юнга стеклообразного полимера при температуре T , рассчитываемый по формуле

$$E_T = 2(1 + v_T)G_T = 3(1 - 2v_T)B_T, \quad (80)$$

где G_T — модуль сдвига стеклообразного полимера при температуре T ,

$$G_T = \frac{3(1 - 2v_T)}{2(1 + v_T)} B_T, \quad (81)$$

B_T — объёмный модуль, зависящий от T ,

$$B_T = 8,23333E_{coh} \left[\frac{5(V_{M,0})^4}{(V_{M,T})^5} - \frac{3(V_{M,0})^2}{(V_{M,T})^3} \right], \quad (82)$$

где $V_{M,0}$ — мольный объём при абсолютном нуле температуры, $V_{M,T}$ — мольный объём при температуре T , E_{coh} — мольная энергия когезии (которая может быть рассчитана с помощью программы "Каскад"), v_T — коэффициент Пуассона (в стеклообразном состоянии), зависящий от T :

$$v_T = v_0 + \frac{50T}{T_g} \{0,00163 + \exp[0,459(T - T_g - 13)]\}, \quad (83)$$

$$v_0 = v_{298} K - \frac{14900}{T_g} \{0,00163 + \exp[0,459(285 - T_g)]\}, \quad (84)$$

$$v_{298} K = 0,513 - 3,054 \times 10^{-6} \frac{V_w}{I_m},$$

где V_w — ван-дер-ваальсов объём, I_m — длина повторяющегося звена полимера в полностью вытянутой конформации.

Оценка показывает, что предел вынужденной эластичности при $T = 40^\circ\text{C}$ равняется 63 МПа, а при $T = 75^\circ\text{C}$ (близкой к температуре стеклования ПММА) составляет 10,6 МПа. Согласно принципу, изложенному в [5–7], предел вынужденной эластичности определяется из следующего уравнения:

$$\sigma_{el} = \frac{(1 - \alpha_{m,s})(\sum_i \Delta V_i)_p + \alpha_{m,s}(\sum_i \Delta V_i)_s}{(1 - \alpha_{m,s})(\sum_i \Delta V_i)_p / \sigma_{el,p} + \alpha_{m,s}(\sum_i \Delta V_i)_s / \sigma_{el,s}}, \quad (85)$$

где $\alpha_{m,s}$ — мольная доля растворителя, $(\sum_i \Delta V_i)_p$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося звена полимера, $(\sum_i \Delta V_i)_s$ — ван-дер-ваальсов объём молекулы растворителя, $\sigma_{el,p}$ — предел вынужденной эластичности полимера при данной температуре, $\sigma_{el,s}$ — предел вынужденной эластичности растворителя.

Так как величина предела вынужденной эластичности измеряется в стеклообразном состоянии системы (в нашем случае системы полимер–растворитель), соотношение (85) справедливо только в фиксированном интервале концентраций растворителя, и оно должно быть приведено к следующему виду:

$$\sigma_{el} = \frac{(1 - \alpha_{m,s+p})(\sum_i \Delta V_i)_p + \alpha_{m,s+p}(\sum_i \Delta V_i)_{s+p}}{(1 - \alpha_{m,s+p})(\sum_i \Delta V_i)_p / \sigma_{el,p} + \alpha_{m,s+p}(\sum_i \Delta V_i)_{s+p} / \sigma_{el,s+p}}, \quad (86)$$

где $\alpha_{m,s+p}$ — мольная доля смеси полимер–растворитель, $(\sum_i \Delta V_i)_{s+p}$ — ван-дер-ваальсов объём смеси, упомянутой выше, которая является критической, т.е. если концентрация растворителя превышает критическую, то смесь переходит в высокозластическое состояние; $\sigma_{el,s+p}$ — предел вынужденной эластичности для системы полимер–растворитель с критической концентрацией растворителя.

В нашем случае критическая массовая доля растворителя равна 0,23, а мольная концентрация растворителя $\alpha_m = 0,097$.

Следующая формула справедлива в интервале $\alpha_{m,s+p}$ от 0 до 1:

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{s+p} = (1 - 0,097) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_p + 0,097 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_s = 114,2 \text{ \AA}^3. \quad (87)$$

Согласно формуле (86) следует записать (принимая во внимание все физические параметры, рассчитанные выше)

$$\sigma_{el} = \frac{96,4 + 183,5\alpha_{m,s}}{1,547 + 48,3\alpha_{m,s}}. \quad (88)$$

Формула (88) справедлива в интервале мольной доли растворителя $\alpha_{m,s}$ от 0 до 0,097. Зависимость предела вынужденной эластичности от мольной доли растворителя (пластификатора) показана на рис. 28.

Если требуется выразить σ_{el} , определяемый формулой (88), через массовую долю растворителя $\alpha_{w,s}$, то

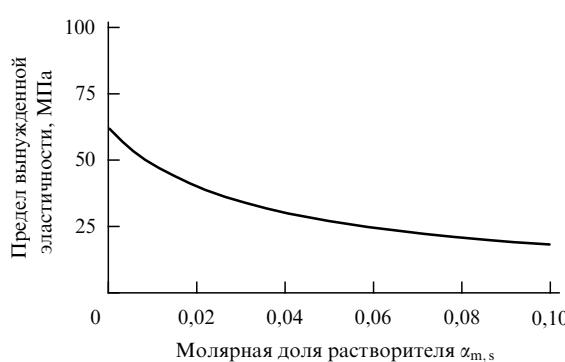


Рис. 28. Зависимость предела вынужденной эластичности от мольной доли ДБФ. $T = 40^\circ\text{C}$ [98].

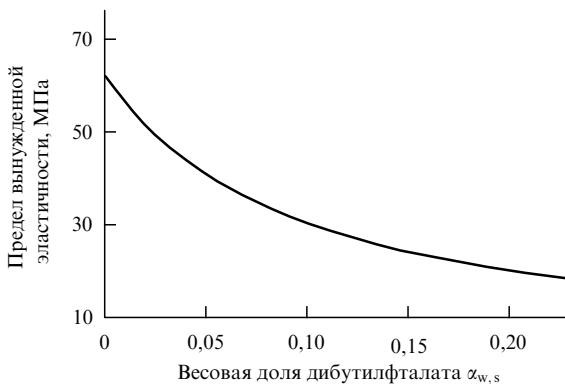


Рис. 29. Зависимость предела вынужденной эластичности от массовой доли ДБФ. $T = 40^\circ\text{C}$ [98].

тогда получаем

$$\sigma_{el} = \frac{96,4 + 183,5 / [1 + (M_s/M_p)(1/\alpha_{w,s} - 1)]}{1,547 + 48,3 / [1 + (M_s/M_p)(1/\alpha_{w,s} - 1)]}. \quad (89)$$

Соотношение (89) для рассматриваемой системы ПММА + ДБФ справедливо в интервале $\alpha_{w,s}$ от 0 до 0,23. Принимая во внимание, что в рассматриваемом примере $M_s = 278$ и $M_p = 100$, получаем соотношение

$$\sigma_{el} = \frac{96,4 + 183,5 / (2,78/\alpha_{w,s} - 1,78)}{1,547 + 48,3 / (2,78/\alpha_{w,s} - 1,78)}. \quad (90)$$

Зависимость предела вынужденной эластичности от массовой доли растворителя показана на рис. 29. Подобные зависимости могут быть получены в любом температурном интервале стеклообразного состояния для систем полимер – растворитель (пластификатор).

В случае ПММА и ДБФ (86) преобразуется в формулу вида

$$\sigma_{el} = \frac{96,4 + 183,5\alpha_{m,s}}{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_p / \sigma_{el} + 48,3\alpha_{m,s}}. \quad (91)$$

Формула (91) справедлива в интервале $\alpha_{m,s}$ от 0 до 0,097. Величина σ_{el} зависит от температуры, и она может быть рассчитана с помощью программы PDTTools на основе метода Дж. Бицерано [3]. Величины предела вынужденной эластичности для ПММА при различных температурах приведены в табл. 11.

Таблица 11. Расчётные значения предела вынужденной эластичности σ_{el} при различных температурах для ПММА

| Температура, $^\circ\text{C}$ | σ_{el} , МПа |
|-------------------------------|---------------------|
| 20 | 91,6 |
| 30 | 77,0 |
| 40 | 62,3 |
| 50 | 47,6 |
| 60 | 33,0 |
| 70 | 18,3 |

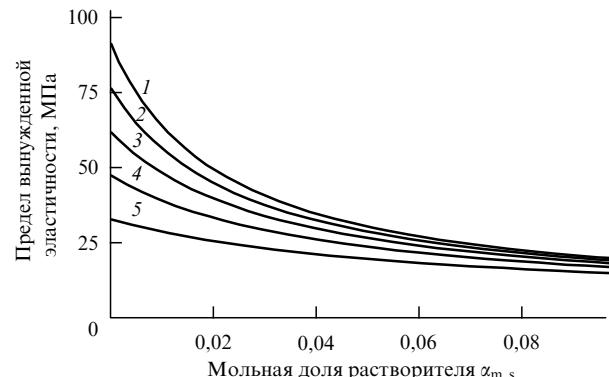


Рис. 30. Зависимости предела вынужденной эластичности от мольной доли ДБФ при температуре 20 $^\circ\text{C}$ (кривая 1), 30 $^\circ\text{C}$ (2), 40 $^\circ\text{C}$ (3), 50 $^\circ\text{C}$ (4), 60 $^\circ\text{C}$ (5) [98].

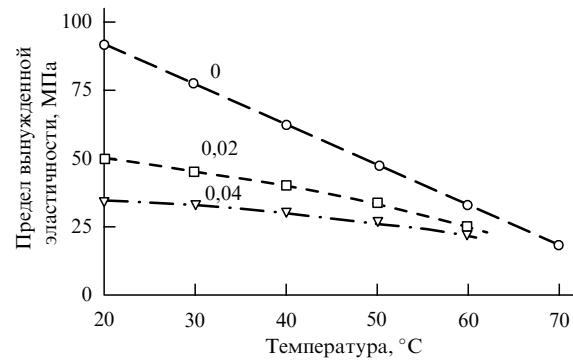


Рис. 31. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности. Числа у кривых обозначают мольную долю пластификатора ДБФ [98].

Используя эти величины, можно рассчитать зависимости предела вынужденной эластичности от концентрации пластификатора ДБФ. Эти зависимости показаны на рис. 30. Температурные зависимости предела вынужденной эластичности приведены на рис. 31.

Таким образом, анализ влияния температуры, химического строения компонентов смеси полимера и пластификатора и их концентрации на предел вынужденной эластичности вполне возможен.

8.2. Вязкость

Согласно [5] зависимость вязкости от объёмной доли растворителя описывается соотношением

$$\ln \frac{\eta}{B} = 4 \ln \rho + \{\alpha_{v,p} [0,025 + \Delta \alpha (T - T_{g,p})] + (1 - \alpha_{v,p}) [0,025 + \alpha_s (T - T_{g,s})]\}^{-1}, \quad (92)$$

где B — комбинированная константа, включающая в себя молекулярную массу, ρ — концентрация полимера, $\alpha_{v,p}$ — объёмная доля полимера, $\Delta\alpha$ — разность между термическими коэффициентами расширения при температурах, меньших и больших температуры стеклования полимера, $T_{g,p}$ — температура стеклования полимера, α_s — коэффициент термического расширения растворителя (пластификатора), $T_{g,s}$ — температура стеклования растворителя, $\Delta\alpha = \alpha_L - \alpha_G$, где α_L и α_G — коэффициенты термического расширения полимера в высокоэластическом и стеклообразном состояниях соответственно.

Величина ρ определяется как

$$\rho = \frac{m_p}{v_p + v_s} = \frac{m_p}{m_p/\rho_p + m_s/\rho_s} = \frac{1}{1/\rho_p + m_s/(\rho_s m_p)}, \quad (93)$$

где m_p — масса полимера в растворе, m_s — масса растворителя, ρ_p — плотность полимера, ρ_s — плотность растворителя, v_p — объём полимера, v_s — объём растворителя.

Выразим ρ через объёмную долю полимера

$$\alpha_{v,p} = \frac{v_p}{v_p + v_s} = \frac{1}{1 + v_s/v_p} = \frac{1}{1 + m_s\rho_p/(\rho_s m_p)}. \quad (94)$$

Из формулы (94) имеем

$$\frac{m_s}{m_p} = \frac{(1/\alpha_{v,p} - 1)\rho_s}{\rho_p}. \quad (95)$$

Подставляя (95) в (94), получаем

$$\rho = \rho_p \alpha_{v,p}. \quad (96)$$

Величина B может быть определена из уравнения (92), если известно значение вязкости при данной температуре T для исходного полимера, не содержащего растворителя. В этом случае $\alpha_{v,p} = 1$ и уравнение (92) преобразуется в следующее:

$$\ln \frac{\eta}{B} = 4 \ln \rho_p + [0,025 + \Delta\alpha(T - T_{g,p})]^{-1}. \quad (97)$$

Вязкость η может быть рассчитана с помощью уравнения Бицерано [3]: для интервала $T_g < T < 1,2T_g$ используется уравнение для расчёта нулевой вязкости сдвига ($\eta_{Cr,T}$) в зависимости от T :

$$\log_{10} \frac{\eta_{Cr,T}}{\eta_{Cr,1,2T_g}} = 26,32 \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 - 11,11 \frac{T_g}{T} - 9,02. \quad (98)$$

Для $T > 1,2T_g$ используется соотношение

$$\log_{10} \frac{\eta_{Cr,T}}{\eta_{Cr,1,2T_g}} = \frac{(T_g - T)E_\eta}{2,3RTT_g}, \quad (99)$$

где $\eta_{Cr,1,2T_g}$ — нулевая вязкость сдвига при $1,2T_g$, E_η — энергия активации вязкого течения [3].

Окончательное уравнение для расчёта вязкости в зависимости от объёмной доли полимера имеет вид

$$\ln \frac{\eta}{B} = 4 \ln \rho_p \alpha_{v,p} + \{ \alpha_{v,p} [0,025 + (\alpha_L - \alpha_G)(T - T_{g,p})] + (1 - \alpha_{v,p}) [0,025 + \alpha_s(T - T_{g,s})] \}^{-1}. \quad (100)$$

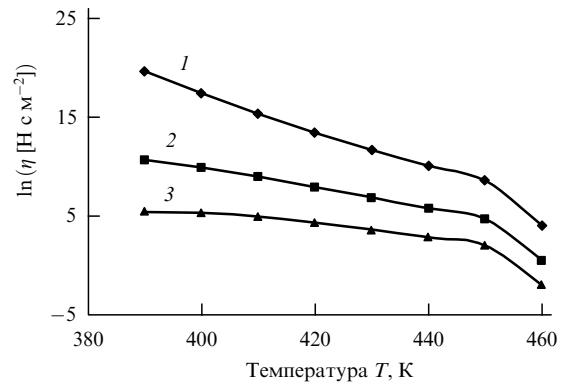


Рис. 32. Температурные зависимости сдвиговой вязкости. Объёмная доля $\alpha_{v,p}$ полимера: кривая 1 — 1,0, 2 — 0,95, 3 — 0,90 [98].

Параметры полимера ρ_p , $T_{g,p}$, α_L , α_G рассчитываются с помощью программы "Каскад". Величина вязкости η при данной температуре T рассчитывается методом Бицерано [3], значение α_s берётся из эксперимента или принимается $\alpha_s \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

В качестве примера проанализируем систему полистирол (ПС)–толуол. Параметр B в уравнении (92) может быть рассчитан по формуле (97), если известна величина вязкости η_0 для исходного полимера. Результаты расчётов для системы ПС–толуол показаны на рис. 32.

Таким образом, анализ влияния температуры, химического состава и содержания обоих компонентов на предел вынужденной эластичности и вязкость может быть проведён для различных смесей полимер–растворитель. Процесс расчёта компьютеризован, что позволяет проводить анализ в автоматическом режиме после выбора химического строения полимера и растворителя. Полученные зависимости температуры стеклования от весовой или мольной концентрации растворителя позволяют выявить интервал температур, в котором система находится в стеклообразном состоянии и к ней применимы соотношения, предложенные в работе [98].

9. Расчёчная схема для оценки динамической вязкости, модуля накопления и потерь в зависимости от температуры

В работах [99, 100] показано, что модуль накопления полимера при высоких частотах выражается как

$$G = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j}, \quad (101)$$

где коэффициенты g_i характеризуют средний вклад каждого атома в величину $S_i/(\kappa_i l_i)$, $g_i = S_i/(\kappa_i l_i)$, f_j — набор констант, которые характеризуют влияние сильного межмолекулярного взаимодействия (диполь–дипольного взаимодействия, водородных связей), S_i — площадь ван-дер-ваальсовой поверхности i -го атома, через которую осуществляется межмолекулярное взаимодействие, κ_i — коэффициент упругости связи i -го атома, l_i — характерный размер связи, ΔV_i — ван-дер-ваальсов объём i -го атома, входящего в повторяющееся звено полимера. Величины g_i и f_j , найденные в работах [99, 100], приведены в табл. 12.

Таблица 12. Константы g_i и f_j

| Атом или тип межмолекулярного взаимодействия | Величины g_i или f_j | | |
|--|--|--------|--|
| Углерод | $g_C, \text{ см}^2 \text{ кг}^{-1}$ | -1,277 | |
| Водород | $g_H, \text{ см}^2 \text{ кг}^{-1}$ | 4,376 | |
| Кислород | $g_O, \text{ см}^2 \text{ кг}^{-1}$ | 116,95 | |
| Двойная связь | $f_-, \text{ \AA}^3 \text{ см}^2 \text{ кг}^{-1}$ | 30,925 | |
| Диполь-дипольное взаимодействие * | $f_{dd}, \text{ \AA}^3 \text{ см}^2 \text{ кг}^{-1}$ | 84,472 | |

* Параметр f_{dd} для каждого ответвления в главной или боковой цепи.

Для смеси совместимых полимеров соотношение (101) приобретает вид

$$G = \frac{\alpha_1(\sum_i \Delta V_i)_1 + \alpha_2(\sum_i \Delta V_i)_2}{\alpha_1(\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j)_1 + \alpha_2(\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j)_2}, \quad (102)$$

где α_1 и α_2 — мольные доли полимеров 1 и 2 соответственно, $(\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j)_1$ и $(\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j)_2$ — наборы констант для полимеров 1 и 2 соответственно.

Принимая во внимание, что в соответствии с уравнением (101)

$$\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j = \frac{\sum_i \Delta V_i}{G},$$

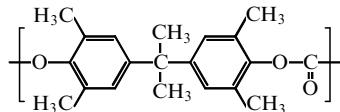
уравнение (102) можно представить в виде

$$G = \frac{(\sum_i \Delta V_i)_1 + \alpha_2[(\sum_i \Delta V_i)_2 - (\sum_i \Delta V_i)_1]}{(\sum_i \Delta V)_1/G_1 + \alpha_2[(\sum_i \Delta V)_2/G_2 - (\sum_i \Delta V)_1/G_1]}, \quad (103)$$

где G_1 и G_2 — модули компонентов 1 и 2 соответственно.

Уравнение (103) позволяет описать зависимость модуля G от мольной концентрации полимера 2.

Приведём пример расчёта. Смесь полностью совместимых полимеров представляет собой полистирол + поликарбонат. Поликарбонат имеет следующее химическое строение:



Используя параметры из табл. 12, а также значение ван-дер-ваальсов объема атомов, взятое из работы [5], для полистирола (PS) получаем

$$\begin{aligned} \left(\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j \right)_{\text{PS}} &= -1,277(13,1 + 8,7 + 8,4 + \\ &+ 5 \times 12,7) + 4,376(8 \times 2,0) + 84,472 = 34,8. \end{aligned}$$

Ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена PS $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{PS}} = 110 \text{ \AA}^3$. Таким образом, величина модуля накопления для PS $G_{\text{PS}} = 3,15 \text{ кг см}^{-2}$ (заметим, что экспериментальное значение $G_{\text{PS}} = 3,16 \text{ кг см}^{-2}$).

Для поликарбоната (PC)

$$\begin{aligned} \left(\sum_i g_i \Delta V_i + \sum_j f_j \right)_{\text{PC}} &= -1,277(4 \times 16,9 + 6 \times 8,4 + \\ &+ 2 \times 11,6 + 4 \times 12,7 + 4,5 + 2 \times 12,7 + 19,0) + 4,376 \times \\ &\times (22 \times 2,0) + 116,95(2 \times 2,7 + 5,95) + 84,472 = 1285,3. \end{aligned}$$

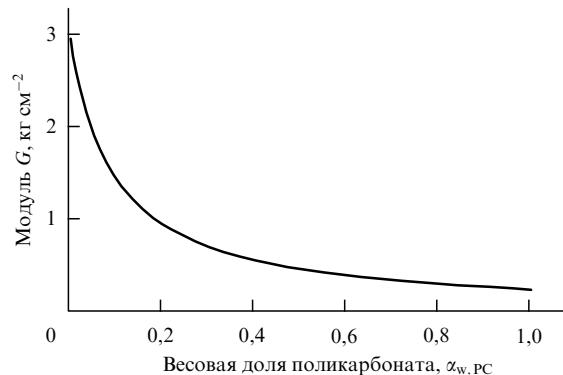


Рис. 33. Зависимость модуля накопления от весовой доли ПК $\alpha_{w,PC}$ [99].

Ван-дер-ваальсов объем поликарбоната $(\sum_i \Delta V_i)_{\text{PC}} = 305,3 \text{ \AA}^3$. Расчётная величина модуля накопления для поликарбоната $G_{\text{PC}} = 0,24 \text{ кг см}^{-2}$.

Зависимость модуля накопления от весовой доли поликарбоната показана на рис. 33.

10. Влияние структуры на показатель преломления и диэлектрическую проницаемость полимерных нанокомпозитов

В работах [100, 101] рассмотрены причины расхождений между вычисленными и экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости полимеров. Установлено, что расхождения обусловлены влиянием остатков продуктов синтеза полимера или присутствием остатков растворителя при получении плёнок (пластифицирующий эффект). Эти расхождения могут быть также обусловлены влиянием нелинейности на поляризацию полимеров, что не учитывается классической функцией Клаузиуса–Моссotti. В рамках предлагаемых в указанных работах расчётных схем выяснены причины расхождений и проведены оценки влияния наночастиц на показатели преломления ряда полимерных нанокомпозитов.

В настоящее время методы расчёта физических свойств полимеров прошли определённый этап своего развития, связанный с решением основных проблем физики полимеров. Результаты таких исследований отражены в монографиях [2–7]. Как показывают эти исследования, основные характеристики полимеров могут быть найдены в результате расчёта с погрешностью $\leq 5\%$ относительно экспериментальных значений. Однако в ряде случаев, например при расчёте диэлектрических проницаемостей полимеров ϵ , погрешность расчёта может значительно превышать 5 % (в работе [6, гл. IX] таких полимеров 23 % от их общего списочного числа). Последнее связано с тем, что при расчётах ϵ учитывалось только химическое строение полимера.

Для реальных полимеров можно представить множество других факторов, влияющих на экспериментальные значения диэлектрической проницаемости: конечная длина цепи (влияние концевых групп различной структуры), неоднородность упаковки цепей (неоднородность электрического поля в объёме — формула Клаузиуса–Моссotti предполагает изотропную однородную среду), наличие носителей заряда вследствие естественной ионизации и т.д.

Таблица 13. Показатель преломления n , диэлектрическая проницаемость ϵ и коэффициент молекулярной упаковки k для полистирола с различной молекулярной массой M

| M | k | Мольная рефракция, $\text{см}^3 \text{моль}^{-1}$ | Мольный объём, $\text{см}^3 \text{моль}^{-1}$ | n | ϵ |
|-------|--------|---|---|--------|------------|
| 314 | 0,5970 | 93 | 314 | 1,5041 | 2,2623 |
| 939 | 0,5994 | 389 | 981 | 1,5092 | 2,2777 |
| 5000 | 0,6106 | 1660 | 5307 | 1,5380 | 2,3654 |
| 10000 | 0,6229 | 3248 | 10316 | 1,5423 | 2,3787 |
| 15000 | 0,6358 | 4825 | 14819 | 1,5647 | 2,4483 |
| 20000 | 0,6487 | 6402 | 19435 | 1,5728 | 2,4787 |
| 25000 | 0,6617 | 7979 | 24152 | 1,5748 | 2,4800 |
| 33000 | 0,6823 | 10473 | 30615 | 1,6018 | 2,5658 |

Остановимся на влиянии молекулярной массы. Проделём в качестве примера расчёты показателя преломления и диэлектрической проницаемости для полистирола с разной молекулярной массой и концевыми группами различной структуры, как это сделано в работах [6, 7]. Результаты расчётов величин n и ϵ приведены в табл. 13. Учтено влияние коэффициента упаковки цепей при изменении молекулярной массы начиная от мономера до полимера с молекулярной массой, при которой появляется высокоэластическое состояние.

Из таблицы 13 видно, что коэффициент упаковки k существенно увеличивается с возрастанием молекулярной массы, в результате чего возрастают показатель преломления и диэлектрическая проницаемость. Всё это происходит при молекулярных массах, меньших механического сегмента макромолекулы (под механическим сегментом подразумевается такая молекулярная масса полимера, превышение которой приводит к появлению высокоэластического состояния). Исследуемые в работе [6] полимеры, как правило, имеют молекулярную массу, превосходящую величину механического сегмента.

Большие отличия расчётных значений ϵ_{calc} от экспериментальных ϵ_{exp} могут быть обусловлены несколькими причинами: 1) присутствием продуктов реакции синтеза в полярных полимерах; 2) вкладом нелинейных членов в поляризацию ряда полимеров; 3) образованием микропор; 4) присутствием в плёнках растворителя, диэлектрическая проницаемость которого может быть как выше, так и ниже по сравнению с таковой для чистого образца. Учёт этих факторов очень важен при создании полимерных материалов, используемых в электронике, нелинейных оптических устройствах.

Оптические и диэлектрические свойства полимерных материалов можно изменять, создавая микропоры и вводя в них многокомпонентные системы из наночастиц (нанокомпозиты). Однако решение этой задачи осложняется трудностями, связанными со стабилизацией микропор. Нежелательный процесс коллапса микропор может быть предотвращён двумя способами:

1) целенаправленным выбором линейного матричного полимера с такой химической структурой, при которой продукты деструкции наночастиц, появляющиеся в ходе нагревания материала при его изготовлении или в процессе эксплуатации, не приводили бы к его растворению;

2) спшиванием макромолекул линейного полимера и подавлением процесса диффузии образующихся низкомолекулярных продуктов.

Преимущества процедуры химического спшивания заключаются в том, что даже когда спицый полимер обнаруживает термодинамическую совместимость с продуктами деструкции, может происходить только набухание полимера и уменьшение размера пор, но никакого движения молекул и коллапса пор наблюдать не будет, как это имеет место в линейном полимере. Ниже рассмотрим весь перечисленный круг вопросов.

10.1. Влияние пластифицирующего действия остатков продуктов синтеза и растворителя на диэлектрическую проницаемость полимеров

При синтезе полимеров продукты реакции могут быть более или менее успешно удалены при подготовке образцов данного полимера для измерения его диэлектрической проницаемости. Однако есть ряд таких продуктов реакции, удаление которых связано с большими трудностями. Проблема избавления от них особенно важна для полимеров, используемых в микроэлектронике, потому что пластифицирующее действие этих продуктов приводит к существенному искажению диэлектрических свойств материалов. На примере полимеров [6], для которых погрешность расчёта диэлектрической проницаемости превышает 5 %, оценим вклад этих факторов и попробуем их идентифицировать.

Рассмотрим оптический аналог формулы Клаузиуса – Мессотти (С–М) — формулу Лоренца – Лоренца (Л–Л):

$$\Phi_{\text{L-L}} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\rho} = \frac{4\pi\beta}{3M}, \quad (104)$$

где n — показатель преломления полимера, ρ — его плотность, M — молекулярная масса повторяющегося звена полимера,

$$\beta = \sum_i \frac{e_i^2}{m_i(\omega_i^2 - \omega^2)}, \quad (105)$$

$$\omega_i^2 = \frac{\kappa_i}{m_i}, \quad (106)$$

ω_i — собственная частота колебаний i -го заряда, e_i и m_i — заряд и масса i -й частицы соответственно, κ_i — коэффициент упругости связи i -го атома, ω — частота переменного поля.

Формула для $\Phi_{\text{L-L}}$ (104) переходит в формулу Клаузиуса – Мессотти для $\Phi_{\text{C-M}}$ при $\omega = 0$ (точнее, при $\omega \ll \omega_i$). В этом случае $\beta = \sum_i e_i^2 / k_i$. Для оценки вклада упругой составляющей в поляризуемость молекулы β воспользуемся выражением для модуля упругости E аморфного полимера. Согласно [100, 101] E можно выразить следующим образом:

$$\frac{1}{E} = \frac{\sum_i S_i \Delta V_i / (k_i l_i)}{\sum_i \Delta V_i} = \frac{\beta}{\alpha}, \quad (107)$$

где α — некоторая константа, которая может быть вычислена как $\alpha = (\sum_i e_i^2 / k_i)(\sum_i \Delta V_i) / (\sum_i S_i \Delta V_i / (k_i l_i))$, ΔV_i — ван-дер-ваальсов объём i -го атома в повторяющемся звене, S_i — площадь ван-дер-ваальсовой поверхности i -го атома, через которую передаётся межмолекулярное взаимодействие, l_i — характеристический размер связи.

При анализе влияния продуктов синтеза, остаточного растворителя и нелинейности $\Phi_{\text{C-M}}$ выберем в виде $\Phi_{\text{C-M}} = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 2)$, а в качестве правой части возв-

Таблица 14. Влияние влажности на диэлектрическую проницаемость полимеров

| Полимер | $\Phi_{C-M}(0)$ | $\Phi_{C-M}(W)$ | ε_{C-M} | ε_{exp} | $\Delta\varepsilon, \%$ | $Pl(W)$ |
|---|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-------------|
| Поли(1,4-бутадиен) | 0,297 | 0,335 | 2,27 | 2,51 | -9,6 | 0,887 |
| Поли[1,1-циклогексан бис (4-фенил) карбонат] | 0,396 | 0,348 | 2,97 | 2,6 | 14,2 (-2,7) | 1,14 (1) |
| Поли(N-винил карбазол) | 0,360 | 0,388 | 2,69 | 2,90 | -7,2 | 0,928 |
| Поли[4,4'-изопропилиден дифенокси ди (4-фенилен) сульфон] | 0,391 | 0,421 | 2,93 | 3,18 | -7,9 | 0,929 |
| Поли[2,2'-(м-фенилен)-5,5'-бибензимидазол] | 0,364 | 0,434 | 2,72 | 3,30 | -17,6 | 0,838 |

Таблица 15. Значения функции пластификации $Pl(W)$ для полимеров*, имеющих отрицательную погрешность $\Delta\varepsilon$

| Полимер | x | ε_{calc} | ε_{exp} | $\Delta\varepsilon, \%$ | $x(W)$ | $Pl(W)$ |
|---|-------|----------------------|---------------------|-------------------------|--------|---------|
| Поли(1,4-бутадиен) | 0,297 | 2,27 | 2,51 | -9,6 | 0,335 | 0,887 |
| Поли(н-бутил метакрилат) | 0,353 | 2,64 | 2,82 | -6,4 | 0,377 | 0,935 |
| Поли(N-винил карбазол) | 0,360 | 2,69 | 2,90 | -7,2 | 0,388 | 0,928 |
| Поли[4,4'-изопропилиден дифенокси ди (4-фенилен) сульфон] | 0,391 | 2,93 | 3,18 | -7,9 | 0,421 | 0,929 |
| Поли(эфир эфир кетон) | 0,4 | 3,00 | 3,20 | -6,2 | 0,423 | 0,945 |
| Полигексаметиленсебацинамид | 0,446 | 3,60 | 3,8 | -5,3 | 0,483 | 0,924 |
| Поли[2,2'-(м-фенилен)-5,5'-бибензимидазол] | 0,364 | 2,72 | 3,30 | -17,6 | 0,434 | 0,84 |
| Поли(β -винил нафталин) | 0,314 | 2,37 | 2,51 | 5,6 | 0,335 | 0,938 |
| Поли[1,1-этан бис (4-фенил) карбонат] | 0,351 | 2,62 | 2,90 | 9,6 | 0,388 | 0,905 |
| Поли(3,4-дихлорстирол) | 0,351 | 2,62 | 2,94 | 7,5 | 0,393 | 0,894 |

* Жирным шрифтом выделены названия полимеров, в диэлектрическую проницаемость которых вносят вклад как нелинейность, так и остатки продуктов синтеза.

мём $x = 4\pi\beta\rho/(3M)$, где

$$\beta = \frac{\alpha}{E}. \quad (108)$$

Так как, согласно работе [102], $E \sim T_g$, пластифицирующее действие продуктов реакции и растворителя можно учесть с помощью функции пластификации $Pl(W) = T_g(W)/T_{g0}$, где W — массовая доля остатков продуктов синтеза, $T_g(W)$ — температура стеклования пластифицированного полимера, T_{g0} — температура стеклования полимера в отсутствие продуктов синтеза. Если теперь вернуться к исходному выражению, то $\Phi_{C-M}(W)$ пластифицированного полимера можно записать следующим образом:

$$\frac{x(W)}{x(0)} = Pl^{-1}(W). \quad (109)$$

Функцию Клаузиуса–Моссотти $\Phi_{C-M}(0)$ обычно определяют расчётным путём [3, 6, 7].

С помощью выражения (109) можно вычислить $Pl(W)$ для полимеров, у которых расхождение между расчётными и экспериментальными значениями ε превышает точность метода расчёта. Если $Pl(W) \leq 1$, то это расхождение может быть вызвано остаточными продуктами. Обычно у таких полимеров расчётное значение ε меньше экспериментального. Если $Pl(W) \geq 1$, то расхождение вызвано другими факторами, которые рассмотрим далее.

В таблицах 14 и 15 приведены экспериментальные результаты для ряда полимеров [6], пластификация которых остаточными продуктами реакции синтеза или растворителем существенно влияет на погрешность опреде-

ления их диэлектрической проницаемости. Для поли[1,1-циклогексан бис (4-фенил) карбонат]а, у которого $Pl(W) \geq 1$, высокая погрешность определения ε обусловлена нелинейной зависимостью функции Клаузиуса–Моссотти от поляризации.

10.2. Влияние нелинейности на функцию Клаузиуса–Моссотти

В работе [103] получено выражение, которое позволяет учесть влияние нелинейности на поляризацию полимеров:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = x - \frac{15x^3}{16}. \quad (110)$$

В таблице 16 представлены результаты расчёта диэлектрических проницаемостей полимеров, для которых погрешность их определения положительна ($\Delta\varepsilon > 0$), с учётом выражения (110).

Если для поли(4-метил-1-пентана)а и поли(винил циклогексан)а погрешность определения ε уменьшилась и стала отвечать требованиям расчётных схем, то у остальных полимеров погрешность только поменяла знак. Последнее означает, что для этих полимеров на погрешность определения ε существенно влияет наряду с нелинейностью пластифицирующий эффект (в табл. 15 названия этих полимеров выделены жирным шрифтом), обусловленный наличием остатков продуктов синтеза и растворителя. В случае поли(β -винил нафталина)а при учёте нелинейности и пластифицирующего эффекта $\varepsilon = 2,3$, у поли[1,1-этан бис (4-фенил) карбонат]а $\varepsilon = 2,5$, у поли(3,4-дихлорстирола)а $\varepsilon = 2,52$.

Таблица 16. Значения диэлектрических проницаемостей полимеров*, найденные с учётом поправок** Джепсена ε_J

| Полимер | x | $\varepsilon_{\text{calc}}$ | ε_{exp} | $\Delta\varepsilon, \%$ | ε_J | $\Delta\varepsilon_1, \%$ |
|---|-------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------|
| Поли(4-метил-1-пентан) | 0,297 | 2,27 | 2,13 | 6,6 | 2,12 | -0,5 |
| Поли(винил циклогексан) | 0,315 | 2,38 | 2,25 | 5,8 | 2,2 | -2,22 |
| Поли(β -винил нафталин) | 0,355 | 2,65 | 2,51 | 5,6 | 2,37 | -5,7 |
| Поли[1,1-циклогексан <i>bis</i> (4-фенил) карбонат] | 0,396 | 2,97 | 2,60 | 14,2 | 2,53 | -2,7 |
| Поли[1,1-этан <i>bis</i> (4-фенил) карбонат] | 0,421 | 3,18 | 2,90 | 9,6 | 2,62 | -9,56 |
| Поли(3,4-дихлорстирол) | 0,419 | 3,16 | 2,94 | 7,5 | 2,62 | -10,9 |

* В случае поли[1,1-этан *bis* (4-фенил) карбонат]а и поли(β -винил нафталин)а, если при учёте нелинейного члена изменяется только знак погрешности, то это означает, что указанные полимеры содержат ещё продукты реакции синтеза или растворитель, влияние которых можно учесть через функцию пластификации (см. табл. 14).

** $\Delta\varepsilon_1$ — расхождение между экспериментальным значением и расчётным значением диэлектрической проницаемости, найденным по Джепсену (с учётом нелинейных членов).

Как показали исследования расхождений в результатах прогнозирования диэлектрических свойств полимеров (см. табл. 16), только у трёх из рассмотренных полимеров большие расхождения связаны с их нелинейными свойствами. На примере полимера поли[1,1-циклогексан *bis* (4-фенил) карбонат]а рассмотрим, как введение наночастиц SiO_2 может отразиться на его оптических свойствах. Для этого воспользуемся модифицированным выражением из работы [9]:

$$n_{\text{nc}}^2 = n_{\text{pol}}^2 + \xi \frac{3(n_{\text{np}}^2 - n_{\text{pol}}^2)n_{\text{pol}}^2}{n_{\text{np}}^2 + 2n_{\text{pol}}^2} + \xi^2 \frac{(n_{\text{np}}^2 - n_{\text{pol}}^2)^2}{n_{\text{np}}^2 + 2n_{\text{pol}}^2}, \quad (111)$$

где n_{nc} — показатель преломления нанокомпозита, n_{pol} — показатель преломления полимера, n_{np} — показатель преломления наночастиц, ξ — объёмная доля микропор.

Для рассматриваемого полимера при $\xi = 0,3$ $n_{\text{pc}} = 2,25$, т.е. показатель преломления уменьшился на 13 %. Оценка поляризации x из уравнения (110) показывает, что введение наночастиц SiO_2 практически не влияет на поляризацию, но зато может значительно повлиять на упругие свойства композита [10–12]. Аналогичные исследования можно провести для наночастиц ZnO ($n_{\text{np}} = 1,96$) и ZnS ($n_{\text{np}} = 2,2$), которые широко используются при создании нанокомпозитов.

10.3. Влияние состава наночастиц на оптические свойства нанокомпозитов

В работах [100, 101] проведён анализ влияния микропристой структуры на диэлектрическую проницаемость и показатель преломления полимеров, содержащих микропоры, т.е. так называемых нанопен. Пористые полимеры рассматриваются в виде смеси тонкой дисперсии двух компонентов: полимера с диэлектрической проницаемостью ε_{pol} и наночастиц с диэлектрической проницаемостью ε_{np} . Если все частицы смеси являются изотропными и разность между диэлектрическими проницаемостями полимера и частицы произвольная, то диэлектрическая проницаемость материала ε_m с низкой объёмной долей пор ξ может быть определена, согласно

[13], с помощью соотношения

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{pol}} + \xi \frac{3(1 - \varepsilon_{\text{pol}})\varepsilon_{\text{pol}}}{1 + 2\varepsilon_{\text{pol}}}. \quad (112)$$

Например, уравнение (112) даёт $\varepsilon_m = 2,55$ при $\varepsilon_{\text{pol}} = 2,95$ и $\xi = 0,16$.

Для расчёта ε_m в случае больших объёмных долей пор ξ уравнение (112) модифицировано в работе [104]. Уравнение для ε_m , которое позволяет описать зависимость ε_m от ξ во всём диапазоне изменения ξ (от 0 до 1), имеет вид

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{pol}} + \xi \frac{3(1 - \varepsilon_{\text{pol}})\varepsilon_{\text{pol}}}{1 + 2\varepsilon_{\text{pol}}} + \xi^2 \frac{(1 - \varepsilon_{\text{pol}})^2}{1 + 2\varepsilon_{\text{pol}}}. \quad (113)$$

В общем случае при диэлектрической проницаемости наночастиц ε_{np} , отличающейся от единицы, в уравнении (113) единицу надо заменить величиной ε_{np} :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_{\text{pol}} + \xi \frac{3(\varepsilon_{\text{np}} - \varepsilon_{\text{pol}})\varepsilon_{\text{pol}}}{\varepsilon_{\text{np}} + 2\varepsilon_{\text{pol}}} + \xi^2 \frac{(\varepsilon_{\text{np}} - \varepsilon_{\text{pol}})^2}{\varepsilon_{\text{np}} + 2\varepsilon_{\text{pol}}}. \quad (114)$$

Используя уравнение (114), можно оценить концентрацию пор или наночастиц ξ , обеспечивающую изменение диэлектрической постоянной для любого композита.

Для того чтобы рассчитать показатель преломления нанокомпозита, надо сделать замену $\varepsilon \rightarrow n^2$. Тогда получаем

$$n_m^2 = n_{\text{pol}}^2 + \xi \frac{3(n_{\text{np}}^2 - n_{\text{pol}}^2)n_{\text{pol}}^2}{n_{\text{np}}^2 + 2n_{\text{pol}}^2} + \xi^2 \frac{(n_{\text{np}}^2 - n_{\text{pol}}^2)^2}{n_{\text{np}}^2 + 2n_{\text{pol}}^2}. \quad (115)$$

Например, если $n_{\text{pol}} = 1,52$ и $n_{\text{np}} = 1,45$, то $n_m = 1,506$ при $\xi = 0,20$.

Показатели преломления для многокомпонентных композитов вычисляют из соотношения, приведённого в работе [6]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k_{\text{av}} \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i R_i}{N_A \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i (\sum_j \Delta V_j)_i}, \quad (116)$$

где α_i — мольная доля i -го компонента, R_i — молярная рефракция i -го компонента, $(\sum_j \Delta V_j)_i$ — ван-дер-ваальсов объём i -го компонента, k_{av} — усреднённый коэффициент молекулярной упаковки.

Показатель преломления композита можно выразить через показатели преломления компонентов, согласно [6], следующим образом:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i (n_i^2 - 1)/(n_i^2 + 2)(\sum_j \Delta V_j)_i}{\sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i (\sum_j \Delta V_j)_i}, \quad (117)$$

где n_i — показатель преломления i -го компонента, α_i — мольная доля i -го компонента.

В качестве примера приведём расчёты зависимости показателя преломления нанокомпозита на основе отверждённой эпоксидной смолы, содержащей наночастицы SiO_2 , от мольной доли эпоксидной смолы с помощью выражения (117). Поверхность наночастиц обработана фенилтриметоксисилианом. Для такой системы показатель преломления отверждённой эпоксидной смолы $n_1 = 1,52$, показатель преломления наночастиц $n_2 = 1,45$, а показатель преломления модификатора $n_3 =$

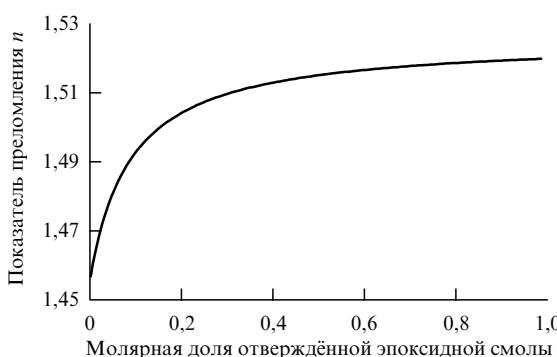


Рис. 34. Зависимость показателя преломления n нанокомпозита от мольной доли эпоксидной смолы, отверждённой ангидридом [100].

$= 1,4734$. Ван-дер-ваальсовы объёмы этих компонентов: $(\sum_i \Delta V_i)_1 = 41 \text{ \AA}^3$, $(\sum_i \Delta V_i)_2 = 34 \text{ \AA}^3$, $(\sum_i \Delta V_i)_3 = 194 \text{ \AA}^3$.

Зависимость показателя преломления нанокомпозита от мольной доли эпоксидной смолы показана на рис. 34. Видно, что введение наночастиц SiO_2 в композит на основе эпоксидной смолы приводит к небольшому изменению показателя преломления.

Диэлектрическую проницаемость ϵ многокомпонентных нанокомпозитов можно получить из выражения (117), сделав замену $n^2 \rightarrow \epsilon$:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i (\epsilon_i^2 - 1) / (\epsilon_i^2 + 2) (\sum_j \Delta V_j)_i}{\sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i (\sum_j \Delta V_j)_i}, \quad (118)$$

где ϵ_i — диэлектрическая проницаемость i -го компонента.

Оценим влияние микропор, заполненных воздухом, на показатель преломления нанокомпозитов на основе отверждённых эпоксидных смол с помощью уравнения (117). Показатель преломления воздуха $n_{\text{air}} = 1$. Выразим мольные доли компонентов через объёмные доли. Объёмная доля любого газа

$$\xi = \frac{v_{\text{gas}}}{v_{\text{gas}} + v_{\text{pol}}}, \quad (119)$$

где v_{gas} — объём газа, v_{pol} — объём полимера.

Формулу (119) можно представить в виде

$$\xi = \frac{22,4m_{\text{gas}}}{22,4m_{\text{gas}} + m_{\text{pol}}V_{\text{pol}}} = \frac{1}{1 + m_{\text{pol}}V_{\text{pol}}/(22,4m_{\text{gas}})}, \quad (120)$$

где m_{gas} — число молей газа, m_{pol} — число молей полимера, V_{pol} — мольный объём полимера, $V_{\text{pol}} = \sum_i \Delta V_i / k_{\text{av}}$; $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объём повторяющегося фрагмента сетки, k_{av} — средний коэффициент молекулярной упаковки в стеклообразном состоянии полимеров $k_{\text{av}} = 0,681$.

Мольная доля газа α_1 выражается как

$$\alpha_1 = \frac{m_{\text{gas}}}{m_{\text{gas}} + m_{\text{pol}}} = \frac{1}{1 + m_{\text{pol}}/m_{\text{gas}}}. \quad (121)$$

Подставляя выражение для ξ (120) в формулу (121), получаем

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + 22,4(1 - \xi)/(\xi V_{\text{pol}})}. \quad (122)$$

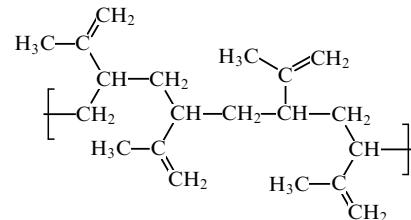
Используя уравнение (117) и параметры $n_{\text{pol}} = 1,52$, $n_{\text{gas}} = 1$, находим окончательное выражение для показателя преломления нанокомпозита:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{0,304}{1 + [\xi/(1 - \xi)]^2 V_{\text{pol}}/22,4}. \quad (123)$$

Уравнение (123) связывает показатель преломления с объёмной долей микропустот ξ в нанокомпозите. Зависимости n от ξ микропустот, содержащих воздух, рассчитанные согласно уравнениям (115) и (123), показаны на рис. 34. Эти зависимости в пределах погрешности измерения показателя преломления близки между собой.

Пустоты могут содержать не только воздух, но и другие газы. Зависимости показателя преломления n от ξ рассчитаны на основе уравнения (115), в которое вместо n_{pol} входят различные величины показателя преломления n_v для газов, заполняющих пустоты. Результаты расчётов показаны на рис. 35, из которого видно, что показатель преломления для нанопор варьируется в очень широком интервале.

Теперь проведём анализ влияния дефектов структуры на диэлектрическую проницаемость. К нарушениям идеальной химической структуры полимера можно отнести разветвление цепей, возникающее в процессе синтеза или при термическом воздействии при получении образцов для диэлектрических измерений. В качестве примера рассмотрим разветвление цепей для полизопрена (ПИ). Химическое строение разветвлённого ПИ часто выражают формулой



Расчёты диэлектрической проницаемости ϵ сополимеров линейного ПИ и разветвлённого ПИ проводились по формуле (118). Зависимость ϵ от мольной доли разветвлённой структуры показана на рис. 36. При малом количестве разветвлений (до 10 мол. %) диэлектрическая проницаемость возрастает слабо; изменение ϵ составляет 0,4 %, т.е. изменения находятся в пределах обычных расхождений экспериментальных и расчётных данных. С увеличением доли разветвлений до 40 мол. % возрастание происходит с большей скоростью и расхождения

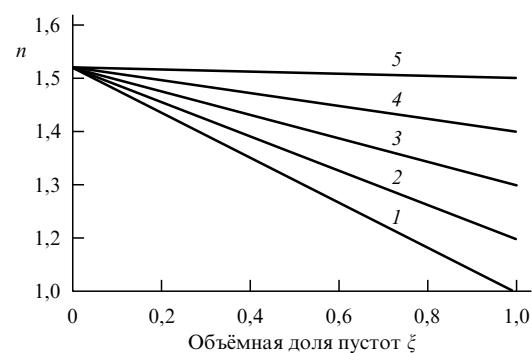


Рис. 35. Зависимости показателя преломления от объёмной доли пустот при разных n_v : 1,1 (1), 1,2 (2), 1,3 (3), 1,4 (4), 1,5 (5) [101].

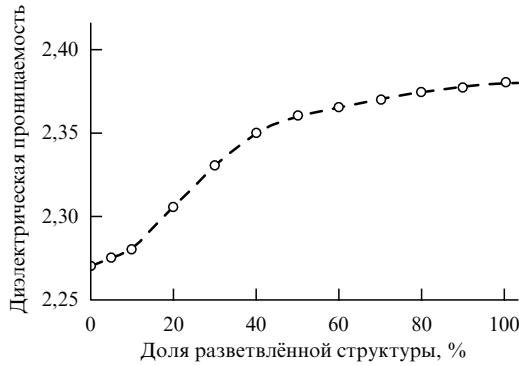


Рис. 36. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от мольной доли разветвленной структуры полизопрена [101].

достигают 3,5 %. Затем при больших разветвлениях возрастание ϵ замедляется. Естественно, при изменении химического строения основной цепи и разветвлений зависимости будут меняться, особенно если разветвления содержат полярные группы, приводящие к возникновению диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей. Однако при малом количестве разветвлений изменения невелики — они не превышают точности расчётов. Такие изменения могут наблюдаться по другим причинам.

10.4. Влияние температуры на оптические свойства нанокомпозитов

Уравнения (115) и (116) позволяют определять с достаточной степенью точности показатели преломления полимеров и однородных композитов в зависимости от их химического строения. Для более точного определения показателя преломления желательно учитывать температурные зависимости показателя преломления полимеров, которые рассчитываются по формулам [6]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{Rk_g}{[1 + \alpha_G(T - T_g)] N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad T < T_g, \quad (124)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{Rk_g}{[1 + \alpha_L(T - T_g)] N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad T > T_g, \quad (125)$$

где α_G и α_L — коэффициенты объёмного термического расширения полимера в стеклообразном и высокоэластическом состоянии соответственно. $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена, k_g — коэффициент молекулярной упаковки при температуре стеклования T_g .

В качестве примера на рис. 37 показаны температурные зависимости показателя преломления для поли(3,4-дихлорстирола), ПС, полиарилата терефталевой кислоты и фенолфталеина. Показатель преломления n закономерно уменьшается с возрастанием температуры, для поли(3,4-дихлорстирола) в стеклообразном состоянии его уменьшение достигает 4 %, для ПС — 3,5 %, для полиарилата — 4 %. Следовательно, величина влияния температуры в стеклообразном состоянии оказывается не столь значительной и не превышает расхождения между экспериментальными и расчёты данными. В высокоэластическом состоянии уменьшение показателя преломления для поли(3,4-дихлорстирола) достигает 5,3 %,

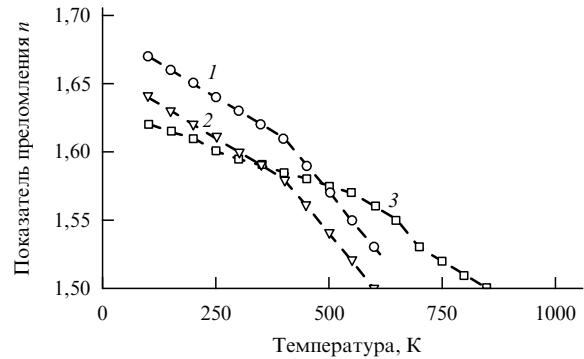


Рис. 37. Температурные зависимости показателя преломления ряда полимеров: 1 — поли(3,4-дихлорстирол), 2 — ПС, 3 — полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина [101].

для ПС — 5,0 %, для полиарилата — 3,3 %. Таким образом, в высокоэластическом состоянии наблюдаются также небольшие изменения в показателе преломления. Если сравнивать показатели преломления во всём интервале температур, то для ПС изменение составляет 8,5 %, для поли(3,4-дихлорстирола) — 8,0 %, для полиарилата — 7,4 %. Следовательно, если измерение проводится при комнатной температуре, а температура стеклования полимера достаточно низка, то можно допустить определённую ошибку. Для стеклообразного состояния ошибка незначительна, и, поскольку у всех анализируемых полимеров температура стеклования превышает комнатную, расхождения расчёты и экспериментальных величин диэлектрической проницаемости и показателя преломления не могут быть объяснены влиянием температуры.

При подстановке зависимостей (124) и (125) в уравнение (116) для однородных многокомпонентных композитов получаем

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k_g \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i R_i}{[1 + \alpha_G(T - T_g)] N_A \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i (\sum_j \Delta V_j)_i}, \quad T < T_g, \quad (126)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{k_g \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i R_i}{[1 + \alpha_L(T - T_g)] N_A \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i (\sum_j \Delta V_j)_i}, \quad T > T_g. \quad (127)$$

Строго говоря, предложенные температурные зависимости (126) и (127) выполняются в высокочастотном микроволновом и инфракрасном диапазонах, когда можно принять дипольную поляризумость $\alpha_{dip} = 0$ (как и для неполярных диэлектриков с $p_0 = 0$) и формула Ланжевена — Дебая переходит в формулу Клаузиса — Моссотти, а в видимом и ультрафиолетовом диапазонах (когда уже и ионы не успевают смещаться вслед за полем и $\alpha_{ion} = 0$) — в формулу Лоренца — Лоренца.

В более низком частотном диапазоне в формулы (126), (127) необходимо ввести коррекцию температурной зависимости в соответствии с соотношением Ланжевена — Дебая, когда молярная рефракция R_i выражается как $R_i \sim a_{0i} + p_{0i}^2/(3k_B T)$, где a_{0i} — поляризумость структурных элементов полимера, p_{0i} — дипольный

момент полярных групп повторяющегося звена полимера, k_B — постоянная Больцмана.

Таким образом, предложенный в работах [100, 101] подход позволяет выяснить причины отклонений от погрешности метода вычисления диэлектрической проницаемости полимера, учесть влияние таких факторов, как пластификация остатками продуктов синтеза и растворителя, нелинейная поляризация, многокомпонентный состав микропор. Анализ результатов расчётов показывает, что у всех полимеров, имеющих большую отрицательную погрешность определения ε (более 5 %), расхождение с экспериментальными данными возникает из-за пластифицирующего эффекта, вызванного остатками продуктов синтеза и растворителя. В случае больших положительных погрешностей определения ε могут быть две причины таких отклонений: пластификация (тогда $PI(W) < 1$) или отклонение от линейной модели. При этом из 13 полимеров, у которых погрешность определения ε оказалась более 5 %, только у трёх причиной такого отклонения оказалась нелинейность (критерий их отбора — условие $PI(W) > 1$). У остальных 10 полимеров отклонения возникли из-за пластифицирующего действия остатков продуктов синтеза и растворителя.

Выделенные три полимера могут представлять самостоятельный интерес для нелинейной оптики [105]. В рамках развитых ранее подходов могут быть осуществлены целенаправленный поиск таких материалов [106–108] и их последующее практическое использование в различных оптоэлектронных и акустооптических устройствах. Так как уже известен класс полимеров, обладающих нелинейными оптическими характеристиками, при их расчёте необходимо использовать выражение (110), а для оценки влияния остатков продуктов синтеза и растворителей на ε можно воспользоваться средним значением функции пластификации $\langle PI(W) \rangle = 0,913$, вычисленной по данным табл. 14.

Следовательно, предложенные в работах [100, 101] подходы позволяют оценивать влияние наноразмерных пустот и наночастиц, введённых в полимерный материал, на показатель преломления и диэлектрическую проницаемость нанопен и нанокомпозитов. Получение материалов с низкой диэлектрической проницаемостью важно с практической точки зрения. Оптические и диэлектрические свойства зависят от химического строения полимерной матрицы, химического строения наночастиц и их поверхностной обработки. В случае формирования микропористой структуры композита (нанопены) данные свойства зависят от типа газа, который находится в микропорах.

11. Заключение

В течение нескольких последних лет была проведена существенная работа по созданию новых и модификации прежних расчётных схем, позволяющих на основе химического строения линейных и сетчатых полимеров осуществлять количественную оценку таких физических свойств полимерных систем, как температуры стеклования и текучести, теплопроводность, водопроницаемость, показатель преломления, диэлектрическая проницаемость, предел вынужденной эластичности, вязкость, температура кипения смесей полимера с растворителем. Большое внимание было уделено нанокомпо-

зитам и смесям полимеров. Развитые расчётные схемы учитывают химическое строение матричных полимеров и полярных групп, привитых к поверхности наночастиц. Принимаются во внимание также концентрация наночастиц, их форма и распределение по размерам и ориентации.

Для многих полимеров показано хорошее согласие расчётных и экспериментальных данных. В тех случаях, когда ранее наблюдалась существенные расхождения, проанализированы их причины и показаны пути повышения качества расчётов. Компьютеризация расчётов позволила не только проводить их в автоматическом режиме, но и осуществлять компьютерный синтез полимеров с заданными свойствами. Всё это может облегчить работу химиков-синтетиков и технологов по получению новых полимеров и разработке полимерных смесей, а также нанокомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект "Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз").

Список литературы

1. Аскадский А А *Обзорный журнал. по химии* **5** (2) 101 (2015); Askadskii A A *Rev. J. Chem.* **5** (2) 83 (2015)
2. Van Krevelen D W *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions* (Amsterdam: Elsevier, 1990)
3. Bicerano J *Prediction of Polymer Properties* (New York: M. Dekker, 1996)
4. Аскадский А А, Матвеев Ю И *Химическое строение и физические свойства полимеров* (М.: Химия, 1983)
5. Аскадский А А, Попова М Н, Кондращенко В И *Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования* (М.: АСВ, 2015)
6. Аскадский А А, Кондращенко В И *Компьютерное материаловедение полимеров*. Т. 1 *Атомно-молекулярный уровень* (М.: Научный мир, 1999)
7. Askadskii A A *Computational Materials Science of Polymers* (Cambridge: Cambridge Intern. Sci. Publ., 2003)
8. Мацеевич Т А и др. *Пластические массы* (1–2) 3 (2016)
9. Аскадский А А, Мацеевич Т А, Марков В А *Докл. РАН* **466** 177 (2016); Askadskii A A, Matseevich T A, Markov V A *Dokl. Phys. Chem.* **466** 12 (2016)
10. Аскадский А А, Мацеевич Т А, Марков В А *Высокомолекулярные соединения А* **58** 326 (2016); Askadskii A A, Matseevich T A, Markov V A *Polymer Sci. A* **58** 506 (2016)
11. Мацеевич Т А, Попова М Н, Мацеевич А В, Аскадский А А, в сб. *Актуальные вопросы современных математических и естественных наук. Сборник научных трудов по итогам III Международной научно-практической конф., 10 марта 2016 г.* Вып. 3 (Екатеринбург: ИЦРОН, 2016) с. 37
12. Козлов Г В *УФН* **185** 35 (2015); Kozlov G V *Phys. Usp.* **58** 33 (2015)
13. Аскадский А А *Лекции по физико-химии полимеров* (М.: Физический факультет МГУ, 2001)
14. Askadskii A A *Lectures on the Physico-Chemistry of Polymers* (Hauppauge, NY: Nova Sci. Publ., 2003)
15. Аскадский А А, Хохлов А Р *Введение в физико-химию полимеров* (М.: Научный мир, 2009)
16. Askadskii A A *Physical Properties of Polymers. Prediction and Control* (Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996)

17. Аскадский А А, Петунова М Д, Марков В А *Высокомолекулярные соединения А* **55** 1473 (2013); Askadskii A A, Petunova M D, Markov V A *Polymer Sci. A* **55** 772 (2013)
18. Годовский Ю К *Теплофизика полимеров* (М.: Химия, 1982); Godovsky Yu K *Thermophysical Properties of Polymers* (Berlin: Springer-Verlag, 1992)
19. Berman R *Thermal Conduction in Solids* (Oxford: Pergamon Press, 1976); Пер. на русск. яз.: Берман Р *Теплопроводность твердых тел* (М.: Мир, 1979)
20. Eiermann K *Kolloid-Z. Z. Polymere* **198** (1–2) 5 (1964)
21. Варгафтик Н Б и др. *Теплопроводность жидкостей и газов* (М.: Изд-во стандартов, 1978)
22. Mark J E (Ed.) *Physical Properties of Polymers Handbook* (New York: Springer, 2007)
23. Mojumdar S C et al. *J. Therm. Anal. Calorim.* **85** 119 (2006)
24. Машеевич А В, Ворожейкина О М *Строительство: наука и образование* **8** (1) 75 (2018)
25. Аскадский А А и др. *Высокомолекулярные соединения А* **57** 582 (2015); Askadskii A A et al. *Polymer Sci. A* **57** 924 (2015)
26. Аскадский А А и др. *Докл. РАН* **462** 558 (2015); Askadskii A A et al. *Dokl. Phys. Chem.* **462** (2) 124 (2015)
27. Машеевич Т А, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: ИХФ РАН, 2017)
28. Greenlee L F et al. *Water Res.* **43** 2317 (2009)
29. Service R F *Science* **313** 1088 (2006)
30. Burbano A, Adham S S, Pearce W R J. *Am. Water Works Association* **99** 116 (2007)
31. Paul M et al. *Polymer* **49** 2243 (2008)
32. McGrath J E, Park H B, Freeman B D "Chlorine resistant desalination membranes based on directly sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers", US Patent 8,028,842 (2011)
33. Park H B et al. *Angewandte Chem. Int. Ed.* **47** 6019 (2008)
34. Xie W et al. *Water Sci. Technol.* **61** 619 (2010)
35. Knoell T *Ultrapure Water* (23) 24 (2006)
36. Geise G M et al. *J. Polymer Sci. B* **48** 1685 (2010)
37. Geise G M et al. *J. Membr. Sci.* **369** 130 (2011)
38. Greener J et al. *J. Appl. Polymer Sci.* **106** 3534 (2007)
39. Genov Iv et al. *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy* **45** (2) 213 (2010)
40. Islam M A, Buschitz H *Indian J. Chem. Technol.* **12** 88 (2005)
41. Islam M A, Buschitz H, Paul D J. *Membrane Sci.* **204** 379 (2002)
42. Islam M A, Buschitz H *Chem. Eng. Sci.* **57** 2089 (2002)
43. Crank J, Park G S (Eds) *Diffusion in Polymers* (London: Academic Press, 1968)
44. Ho W S W, Sirkar K K (Eds) *Membrane Handbook* (New York: Van Nostrand Reinhold, 1992)
45. Paul D R, Yampol'skii Yu P *Polymeric Gas Separation Membranes* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1994)
46. Рейтлингер С А *Проницаемость полимерных материалов* (М.: Химия, 1974)
47. Iordanskii A L, Startsev O V, Zaikov G E (Eds) *Water Transport in Synthetic Polymers* (New York: Nova Sci. Publ., 2003)
48. Зайков Г Е, Иорданский А Л, Маркин В С *Диффузия электролитов в полимерах* (М.: Химия, 1984); Пер. на англ. яз.: Zaikov G E, Iordanskii A L, Markin V S *Diffusion of Electrolytes in Polymers* (Utrecht: VSP, 1988)
49. Iordanskii A L, Rudakova T E, Zaikov G E *Interaction of Polymers with Bioactive and Corrosive Media* (Utrecht: VSP, 1994)
50. Hwang S T, Choi C K, Kammermeyer K *Separat. Sci.* **9** 461 (1974)
51. Mulder M *Basic Principles of Membrane Technology* (Dordrecht: Kluwer Acad., 1996)
52. Porter M C (Ed.) *Handbook of Industrial Membrane Technology* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1990)
53. Vieth W R *Diffusion in and Through Polymers. Principles and Applications* (Munich: Hanser Publ., 1991)
54. Jonquières A, Clément R, Lochon P *Prog. Polymer Sci.* **27** 1803 (2002)
55. Baker R W *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** 1393 (2002)
56. Huang J et al. *J. Membr. Sci.* **215** 129 (2003)
57. Gallego-Lizon T, Ho Y S, dos Santos L F *Desalination* **149** 3 (2002)
58. Roberts A P et al. *J. Membr. Sci.* **208** 75 (2002)
59. Cranford R J et al. *J. Membr. Sci.* **155** 231 (1999)
60. Lokhandwala K A, Nadakatti S M, Stern S A *J. Polymer Sci. B* **33** 965 (1995)
61. Overmann D C (III), US Patent 5,034,025 (1991)
62. Rahimzadeh R A, US Patent 5,681,368 (1997)
63. Sacher E, Susko J R *J. Appl. Polymer Sci.* **23** 2355 (1979)
64. Huang J et al. *J. Appl. Polymer Sci.* **85** 139 (2002)
65. Okamoto K et al. *J. Polymer Sci. B* **30** 1223 (1992)
66. Watari T et al., in, *Advanced Materials for Membrane Separations* (ACS Symposium Series, Vol. 876, Eds I Pinna, B D Freeman) (Washington, DC: American Chemical Society, 2004) p. 253
67. Rivin D et al. *Polymer* **42** 623 (2001)
68. Tikhomirov B P et al. *Macromol. Chem.* **118** 177 (1968)
69. Salame M, in *164th ACS National Meeting, New York City August 27–September 1, 1972* (Washington, DC: American Chemical Society, 1972) p. 113
70. Salame M, in *Proc. of the 1986 Polymer, Laminations and Coating Conf.* (Atlanta, GA: TAPPI Press, 1986) p. 363
71. Myers A W et al. *Mod. Plastics* **37** (10) 139 (1960)
72. Mohr J M, Paul D R J. *Appl. Polymer Sci.* **42** 1711 (1991)
73. Stannett V T, Ranade G R, Koros W J J. *Membr. Sci.* **10** 219 (1982)
74. Platé N A et al. *J. Membr. Sci.* **60** 13 (1991)
75. Stannett V, Williams J L J. *Polymer Sci. C* **10** 45 (1965)
76. Bondi A *J. Phys. Chem.* **58** 929 (1954)
77. Аскадский А А и др. *Высокомолекулярные соединения А* **58** (2) 152 (2016); Askadskii A A et al. *Polymer Sci. A* **58** 220 (2016)
78. Askadskii A et al. *Adv. Mater. Res.* **1033–1034** 939 (2014)
79. Duan Z, Thomas N L, Huang W J. *Membr. Sci.* **445** 112 (2013)
80. Nielsen L E *J. Macromol. Sci. A* **1** 929 (1967)
81. Choudalakis G, Gotsis A D *Eur. Polymer J.* **45** 967 (2009)
82. Ly Y P, Cheng Y-L *J. Membr. Sci.* **133** 207 (1997)
83. Gusev A A, Lusti H R *Adv. Mater.* **13** 1641 (2001)
84. Fredrickson G H, Bicerano J J. *Chem. Phys.* **110** 2181 (1999)
85. Cussler E L et al. *J. Membr. Sci.* **38** 161 (1988)
86. Moggridge G D et al. *Prog. Organic Coatings* **46** 231 (2003)
87. Lape N K, Nuxoll E E, Cussler E L *J. Membr. Sci.* **236** 29 (2004)
88. Yang C, Smyrl W H, Cussler E L *J. Membr. Sci.* **231** 1 (2004)
89. LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J *Appl. Clay Sci.* **15** 11 (1999)
90. Powell C E, Beall G W *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* **10** (2) 73 (2006)
91. Bharadwaj R K *Macromolecules* **34** 9189 (2001)
92. Barrer R M, Petropoulos J H *Br. J. Appl. Phys.* **12** 691 (1961)
93. Cussler E L et al. *J. Membr. Sci.* **38** 161 (1988)
94. Lape N K, Nuxoll E E, Cussler E L *J. Membr. Sci.* **236** 29 (2004)
95. Sorrentino A, Tortora M, Vittoria V *J. Polymer Sci. B* **44** 265 (2006)
96. Jacquemet E et al. *J. Polymer Sci. B* **44** 431 (2006)
97. Messersmith P B, Giannelis E P *J. Polymer Sci. A* **33** 1047 (1995)
98. Аскадский А А, Машеевич Т А, Кондращенко В И *Строительные материалы* (10) 64 (2018)
99. Аскадский А А, Машеевич Т А, Кондращенко В И *Пластические массы* (11–12) 7 (2018)
100. Аскадский А А, Матвеев Ю И, Машеевич Т А *Высокомолекулярные соединения А* **60** 461 (2018); Askadskii A A, Matveev Yu I, Matsevich T A *Polymer Sci. A* **60** 742 (2018)
101. Аскадский А А, Матвеев Ю И, Машеевич Т А *Докл. РАН* **482** 167 (2018); Askadskii A A, Matveev Yu I, Matsevich T A *Dokl. Phys.* **482** 125 (2018)
102. Matveev Yu I, Grinberg V Ya, Tolstoguzov V B *Food Hydrocolloids* **14** 425 (2000)
103. Jepsen D W *J. Chem. Phys.* **44** 774 (1966)
104. Микерин С Л и др. *Квантовая электроника* **46** 609 (2016); Mikerin S L et al. *Quantum Electron.* **46** 609 (2016)

105. Матвеев Ю И, Аскадский А А *Высокомолек. соед. А* **45** 1707 (2003)
106. Бурункова Ю Э, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (СПб.: С.-Петербургский гос. ун-т информационных технологий, механики и оптики, 2008)
107. Смирнова Т В, Денисюк И Ю, Бурункова Ю Э *Оптический журнал.* **73** (3) 3 (2006); Smirnova T V, Burunkova Yu É, Denisyuk I Yu *J. Opt. Technol.* **73** 149 (2006)
108. Бурункова Ю Э и др. *Оптический журнал.* **75** (10) 54 (2008); Burunkova Yu É et al. *J. Opt. Technol.* **75** 653 (2008)

Latest developments of models and calculation schemes for the quantitative analysis of the physical properties of polymers

A.A. Askadskii^{(1,2,*), T.A. Matseevich^(2,)}**

⁽¹⁾*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, 119991 Moscow, Russian Federation*

⁽²⁾*Moscow State University of Civil Engineering,
Yaroslavskoe shosse 26, 129337 Moscow, Russian Federation
E-mail: ^(*)andrey@ineos.ac.ru, ^(**)matseevichta@mgsu.ru*

The newest models and calculation schemes for the quantitative analysis of a number of physical properties of polymers are described. Among the physical properties are the glass transition temperature, the flow temperature of polymer nanocomposites, the thermal conductivity, the boiling point of polymer solutions, the water absorption and water permeability of polymers and nanocomposites, the strength, viscosity, storage and loss moduli, refractive index and dielectric constant. All calculation schemes are based on the structure of linear and cross-linked polymers; their degree of crystallinity, free volume; the influence of temperature, the composition of copolymers and homogeneous mixtures of polymers are taken into account. In the case of nanocomposites, the concentration of nanoparticles, their shape, size distribution, orientation angles, the structure of polar groups grafted to the surface of nanoparticles, and the energy of intermolecular interactions are taken into account. Spherical nanoparticles, rectangular plates and nanofibers are considered. The calculation scheme for the refractive index and the dielectric constant takes into account the effect of the plasticizing action of the remnants of the synthesis products and the solvent, the nonlinearity on the Clausis-Mossotti function, the composition of the nanoparticles, and the temperature. All calculation schemes are computerized and allow automatic calculations after the introduction into the computer of the structure of the repeating unit of the polymer, as well as the shape and dimensions of the nanofillers.

Keywords: glass transition temperature, flow temperature, thermal conductivity, ebullioscopy constant, water absorption, water permeability of polymers and nanocomposites, yield strength, viscosity, storage modulus and loss modulus, refractive index, dielectric constant

PACS numbers: 82.35.Jk, 82.35.Lr, 82.35.Np, 83.80.Tc

Bibliography — 108 references

Received 25 September 2018, revised 6 November 2018

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (2) 179–210 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (2) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.11.038473>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2018.11.038473>