

УДК 541.64:532.73

ВОЗМОЖНОСТИ СОЧЕТАНИЯ ВОДОПРОНИЦАЕМОСТИ С РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИМЕРОВ

© 2022 г. А. А. Аскадский^{a,b,*}, Т. А. Мацевич^b

^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия*

^b *Московский государственный строительный университет
129337 Москва, Ярославское ш., 26, Россия*

**e-mail: andrey@ineos.ac.ru*

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.

После доработки 10.11.2021 г.

Принята к публикации 24.11.2021 г.

Предложена модель для построения диаграмм сочетаемости водопроницаемости полимеров с такими их физическими характеристиками, как ван-дер-ваальсов объем, плотность, температура стеклования, температура начала интенсивной термической деструкции, энергия когезии. Разработана компьютерная программа, позволяющая создавать такие диаграммы в автоматическом режиме. Показано, что для поликарбонатов существует огромное количество структур, обладающих сравнительно низкой водопроницаемостью. Выбор структур с высокой водопроницаемостью весьма сужен. Для замещенных полистиролов количество структур как с высокой, так и с низкой водопроницаемостью ограничено. Причина заключается в том, что повторяющиеся звенья полимеров этой группы синтезируются из двух базовых фрагментов, а звенья остальных полимеров — из пяти и более.

DOI: 10.31857/S2308112022020055

На сегодняшний день молекулярное моделирование выступает все более востребованным инструментом для изучения строения макромолекул и различных химических реакций с их участием [1–15]. В статье [2] приведен обзор работ по компьютерному моделированию полимерных систем, образованных жесткоцепными макромолекулами. Оригинальные результаты авторов связаны с рассмотрением внутримолекулярного ориентационного и пространственного упорядочения звеньев в одиночной жесткоцепной макромолекуле в объеме и вблизи плоской адсорбирующей поверхности. Также представлены и некоторые другие перспективные направления. В работе [3] проанализированы проблемы исследования полимерных материалов методами релаксационной спектроскопии. Обработка результатов экспериментов осуществлялась с привлечением современных компьютерных средств. Были получены формулы преобразования координат для построения графиков соответствующих зависимостей.

Так, работа [4] посвящена моделированию двух термопластичных полиимидов, ULTEM (TM) и EХТЕМ (TM). Эти полиимиды отличаются тем, что фенильное кольцо в ULTEM (TM) заменено дифенилсульфоновой группой в EХТЕМ

(TM). Данная модификация влечет существенное увеличение температуры стеклования. Молекулярно-динамическое моделирование продемонстрировало, что именно электростатические взаимодействия ответственны за наблюдаемую разницу в термических свойствах этих полиимидов. В полиимиде EХТЕМ (TM) группы сульфонов приводят к сильным диполь-дипольным внутри- и межмолекулярным взаимодействиям, что вызывает повышение температуры стеклования.

С помощью молекулярно-динамического моделирования в работе [5] были исследованы реологические свойства объемных полимерных систем и полимерных нанокомпозитов. В данном случае многомасштабная стратегия применяется для характеристики реологического поведения на различных масштабах длины структурной организации системы. Крупномасштабное моделирование показывает существенное уменьшение модуля накопления нанокомпозитов с увеличением амплитуды деформации, которое сопровождается максимумом модуля потерь. В работе [6] приведены результаты атомистического молекулярно-динамического моделирования механических свойств гетероциклических полимеров, подвергнутых одноосной деформации. Объектом рассмотрения служил новый аморфный термопла-

стический полиимид. Результаты работы продемонстрировали, что моделирование атомарной молекулярной динамики представляет собой мощный и точный инструмент для изучения механических свойств гетероциклических полимеров. Данный метод может быть полезным для виртуального дизайна новых материалов.

Авторами работы [7] была исследована структура привитого слоя лактидных цепей в режиме “сухой щетки”, погруженного в расплав химически аналогичного полимера. Проведенное микросекундное атомистическое моделирование молекулярной динамики показало наличие структурного упорядочения, когда длина привитых лактидных цепей составляла примерно десять сегментов Куна. Структура привитых лактидных цепей может быть либо аморфной, либо упорядоченной, в зависимости от длины и степени прививки.

Оригинальная строгая компьютерная модель сетчатого полимера, которая применима к вулканизированным каучукам, была разработана авторами работы [8]. Благодаря современной технике моделирования (диссипативная динамика частиц) стало возможным не только подробно описать микроструктуру полимерной сетки, но и получить зависимости напряжения от деформации в широком диапазоне значений степени деформации. Учебное пособие [9] посвящено роли полимерных материалов в современном мире, их свойствам и областям применения, научным основам синтеза полимеров. Большое место здесь отводится типовым промышленным методам полимеризации и поликонденсации, а также современным методам переработки полимеров.

Монография [10] представляет собой междисциплинарный курс молекулярного моделирования, разработанного в Нью-Йоркском университете. В ней рассматриваются три обширные области: биомолекулярная структура и моделирование (текущие проблемы и состояние вычислений); молекулярная механика (происхождение, состав и методы оценки силового поля); методы моделирования (оптимизация геометрии, Монте-Карло и подходы молекулярной динамики). Монография [11] посвящена основам кинетики формирования высокомолекулярных соединений, включая методы количественного и качественного описания химического, топологического и надмолекулярного уровней структуры.

В книге [12] представлены теоретические основы и функции каждого механизма моделирования и даны примеры практического применения предлагаемой системы. Приведенные примеры связаны с прогнозированием механических свойств пластиков и резин, формированием морфологии полимерных смесей и композитов. Монография [13] посвящена компьютерному моделированию

полимерных материалов, используемых в качестве покрытий и клеев, их поведению вблизи поверхностей. Для разработки эффективных материалов этого типа требуется детальное рассмотрение поверхности расплавов полимеров. В монографии учитывается полидисперсность полимеров, которая влияет на поверхностное натяжение. Выполнены расчеты среднего поля, а также проведено моделирование методом Монте-Карло. В работе [14] представлено моделирование механического поведения нанокompозитов на примере отвержденной эпоксидной смолы, наполненной нановолокнами. Разобран и оценен многомасштабный подход, основанный на микроуровне и наноуровне.

Методы молекулярного моделирования позволяют изучать наноструктуры [15], решать задачи создания новых полимерных материалов, в частности, используемых в строительстве [16]. Работа [15] посвящена анализу влияния неоднородности размеров наночастиц на вязкость разрушения нанокompозитов. В ней изучены модельные сетчатые полимеры – отвержденные эпоксидные смолы на основе диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA). Отвердителями служили циклоалифатический диамин и диамин на основе полипропиленгликоля при различных мольных соотношениях. Показано, что в неоднородных сетках достигается высокая ударная вязкость.

В монографиях [17–20] с точки зрения современной физики подробно рассмотрены методы и алгоритмы молекулярного моделирования. На примерах объяснены теоретические предпосылки и практические приемы моделирования молекулярных систем, продемонстрированы возможности исследования свойств различных классов полимеров.

В промышленной индустрии часто возникает необходимость применения полимерных материалов, обладающих сочетанием целого ряда свойств. Например, для материалов внешней отделки сооружений требуется сочетание низкой водопроницаемости и высокой температуры стеклования (размягчения). Это необходимо для того, чтобы материал не переходил в высокоэластическое состояние и не менял форму при нагревании. Для того чтобы с помощью компьютерных расчетов получить структуры полимеров, обладающих заданным сочетанием свойств, необходимо построение диаграмм сочетаемости (рис. 1). На диаграмме показано большое количество точек внутри некоторой выделенной области. Точки с координатами x_1 и x_2 , y_1 и y_2 (случай I) располагаются внутри этой области, что свидетельствует о возможном существовании полимеров с заданными свойствами. В то же время точки с координатами x'_1 и x'_2 , y'_1 и y'_2 лежат вне выделенной области. Следовательно, полимеров с заданными зна-

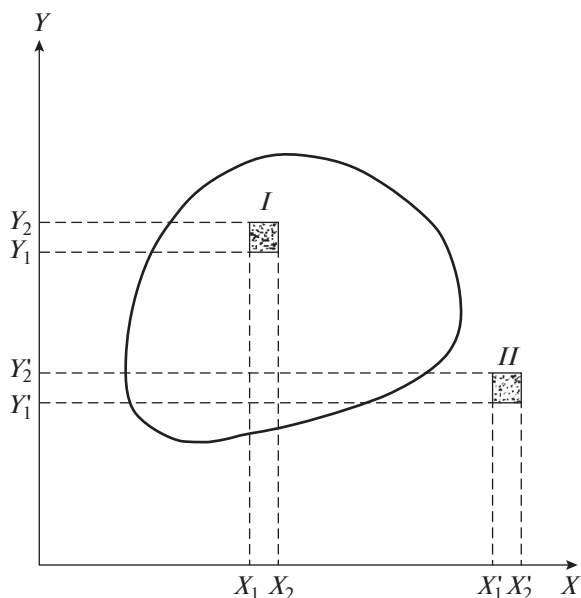


Рис. 1. Схематическое изображение диаграммы сочетаемости.

чениями параметров не существует (случай II). В качестве примера на рис. 2 показана диаграмма сочетаемости температуры стеклования T_g и параметра растворимости Гильдебранда δ .

Настоящая работа посвящена модели и разработке компьютерной программы, позволяющей осуществлять построение диаграмм сочетаемости водопроницаемости с такими характеристиками, как температура стеклования, плотность, температура начала интенсивной термической деструкции, параметр растворимости Гильдебранда. В результате длительного контакта воды с полимерными материалами возникают различные химические и физические процессы. Проникновение воды через полимеры ведет к снижению показателей физических и механических свойств материалов, а также к образованию трещин, частичной деструкции и т.д. В представленной работе детально изучено изменение механических свойств полимерных строительных материалов в виде древесно-полимерных композитов, выдержанных более двухсот суток в водных средах, таких как дождевая вода, хлорированная вода, водно-бензиновые смеси с разным содержанием бензина от 2 до 7% [21]. Показано, что в результате длительной выдержки образцов в перечисленных средах прочность при изгибе снижается на 60%, а твердость по Шору — на 10%. Вместе с тем удельная ударная вязкость увеличивается на 120%. Это связано с пластифицирующим действием воды.

Возможность построения диаграмм сочетаемости в данной работе предусмотрена для следующих классов полимеров: полиолефинов, вини-

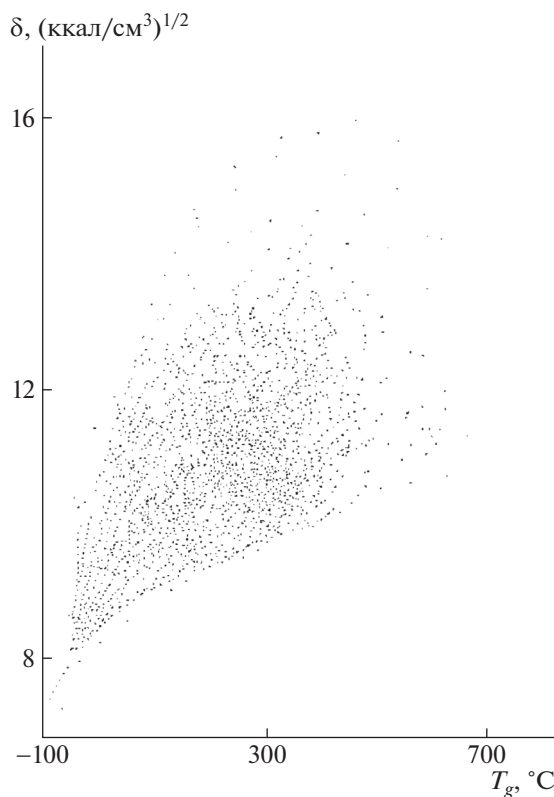


Рис. 2. Диаграмма сочетаемости T_g и δ .

ловых полимеров, поликарбонатов, полиуретанов, полиамидов, полиэфиров и других.

Далее приведены соотношения, связывающие перечисленные выше физические характеристики с водопроницаемостью (Баррер). Описание водопроницаемости P полимеров было выполнено по общему уравнению [18, 19]

$$P = P_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (1)$$

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

В своей предыдущей работе [22], в первом приближении мы пренебрегали энтропийным вкладом и предсказывали величину водопроницаемости лишь на основании статистической обработки массива данных тридцати семи экспериментов. При этом считали, что P_0 — постоянная величина. Величину ΔE описывали соотношением [18, 19]

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

Здесь N_A – число Авогадро; $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем (нм³) повторяющегося звена полимера; $\sum_i \Delta E_i^{**}$ – энергия межмолекулярного взаимодействия, складывающаяся из энергии взаимодействия каждого атома и специфических атомных групп, которые вызывают диполь-дипольные взаимодействия или водородные связи.

Тогда

$$\ln P = \ln P_0 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT \sum_i \Delta V_i} \quad (3)$$

Атомные константы и параметры, характеризующие энергию сильных межмолекулярных взаимодействий, имеются в работах [18, 19]. Величину $\ln P_0 = 3.002$ ($P_0 = 20.164$ Баррер) принимали постоянной (без учета энтальпийно-энтропийного компенсационного эффекта), поскольку влияние температуры в уравнении Аррениуса в основном определяется показателем экспоненты и слабо зависит от предэкспоненциального множителя.

Температуру стеклования (К) задавали уравнением

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_л + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y}, \quad (4)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента полимерной сетки, $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_л$ – набор атомных констант для повторяющегося звена межузловых цепей; $\left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_y$ – набор атомных констант для узла сетки (физический смысл параметров a_i , b_j и K_i рассмотрен в работах [18–20]).

Температуру начала интенсивной термической деструкции (К) находили как

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i \Delta V_i} \quad (5)$$

Здесь K_i – атомные константы, связанные с параметрами потенциала Морзе; $K_i = \frac{63}{2} \frac{R}{(ad_0 E)_i}$; a и d_0 – параметры потенциала Морзе; E – энергия химической связи.

Для сополимеров температура стеклования имеет вид

$$T_g = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k \left(\sum_i \Delta V_i \right)_k}{\sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_k}{T_{g,k}} + 0.03 \sum_{k=1}^{k=n} \alpha_k (1 - \alpha_k)}, \quad (6)$$

где α_k – мольная доля k -го компонента, n – количество компонентов, $T_{g,k}$ – температура стеклования k -го компонента, $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_k$ – ван-дер-ваальсов объем k -го компонента.

Энергию когезии ΔE^* задавали соотношением

$$\Delta E^* = \sum_i \Delta E_i^* \quad (7)$$

Здесь ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в $\sum_i \Delta E_i^*$.

Энергию когезии повторяющегося звена полимера описывали уравнением [18–20]

$$\sum_i \Delta E_i^* = \delta^2 N_A \sum_i \Delta V_i, \quad (8)$$

где δ – параметр растворимости Гильдебранда.

Плотность полимеров ρ выражается формулой

$$\rho = \frac{Mk}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (9)$$

Здесь M – молекулярная масса повторяющегося звена, k – коэффициент молекулярной упаковки (усредненная величина $k = 0.681$).

Получили соотношения, связывающие водопроницаемость с остальными рассмотренными выше характеристиками. Это можно сделать, поскольку во все уравнения входит ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера. Водопроницаемость и температура стеклования линейных полимеров связаны уравнением

$$\ln P = 3.002 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT \cdot T_g \left(a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)}, \quad (10)$$

водопроницаемость и температура начала интенсивной деструкции (К) – соотношением

$$\ln P = 3.002 - \frac{\sum_i \Delta E_i^{**}}{N_A RT \cdot T_d \sum_i K_i \Delta V_i} \quad (11)$$

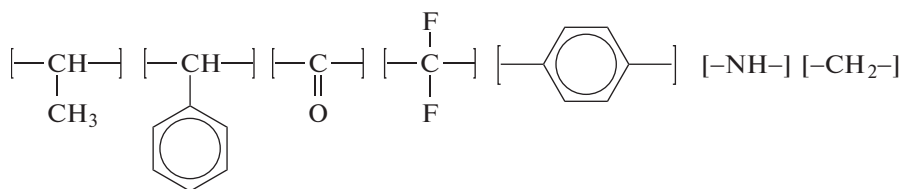
Связь водопроницаемости с плотностью (г/см^3) имеет вид

$$\ln P = 3.002 - \frac{\rho \sum_i \Delta E_i^{**}}{RT \cdot Mk}, \quad (12)$$

связь водопроницаемости с энергией когезии (кДж/моль) задавали формулой

$$\ln P = 3.002 - \frac{\delta^2 \sum_i \Delta E_i^{**}}{RT \sum_i \Delta E_i^*} \quad (13)$$

Далее были рассмотрены результаты применения метода “диаграмм сочетаемости” и в качестве примеров приведены диаграммы сочетаемости для замещенных полистиролов и поликарбонатов с различным числом базовых фрагментов, позволяющих проводить компьютерный синтез полимеров. Здесь следует пояснить понятие базового фрагмента. Базовый фрагмент основной цепи находится между двумя одинарными связями, двумя двойными связями или одной одинарной и одной тройной связью. К таким структурам, в частности, относятся следующие:



Нами рассчитаны величины минимальной и максимальной водопроницаемости полимеров разных классов. Эти величины зависят от числа базовых фрагментов, вводимых для построения повторяющихся звеньев полимеров в компьютерную программу “Каскад” (Институт элементоорганических соединений РАН). Представлены базовые фрагменты задействованные в данной работе для построения повторяющихся звеньев

полимеров: $[-\text{CH}_2-]$ (1), $[-\text{CH}-]$ (2), $[-\text{C}-]$ (3),

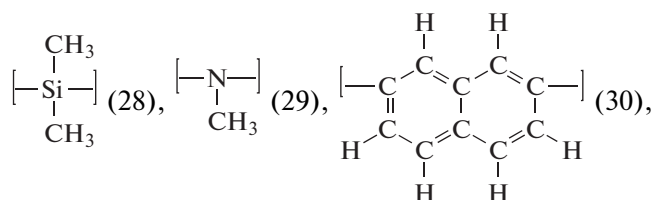
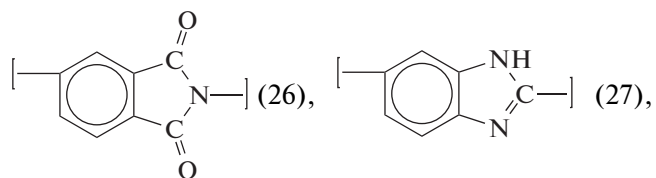
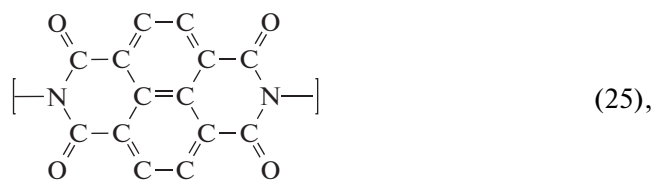
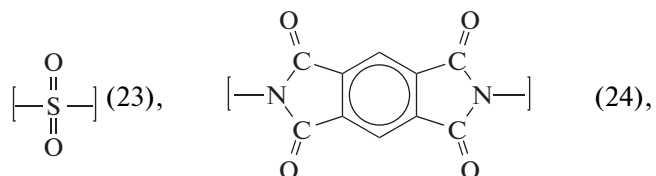
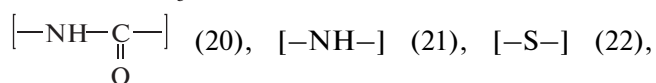
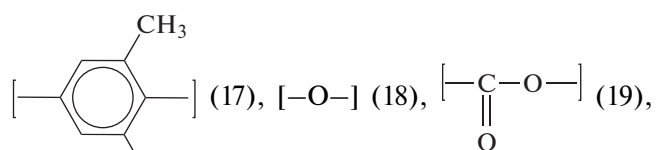
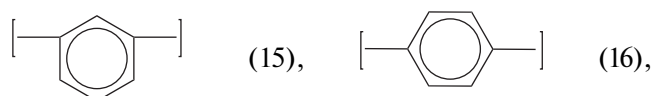
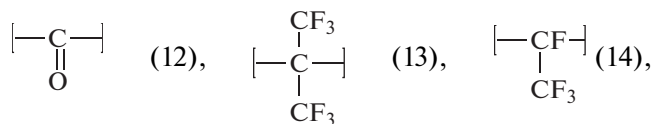
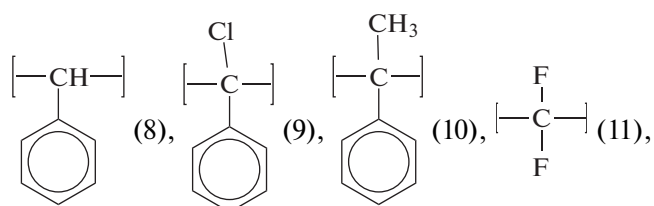
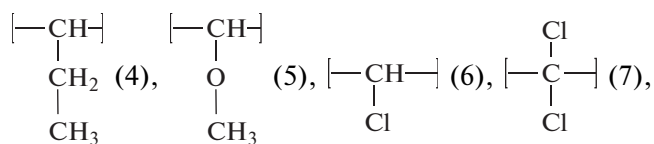
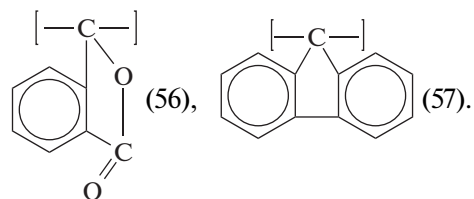
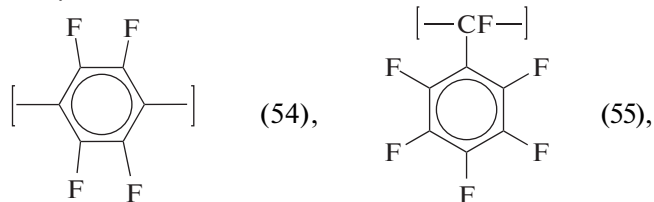
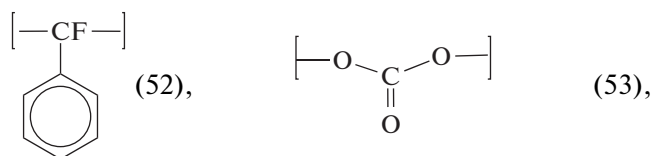
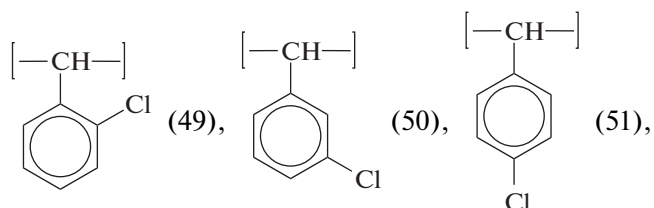
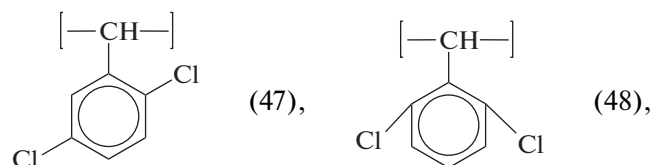
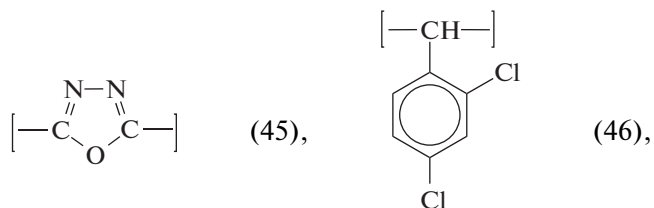
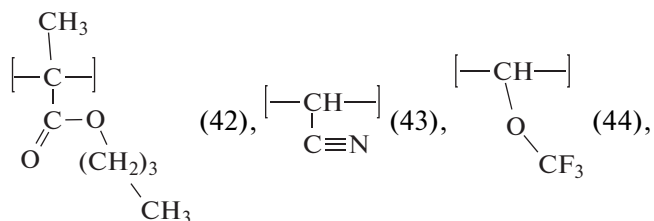
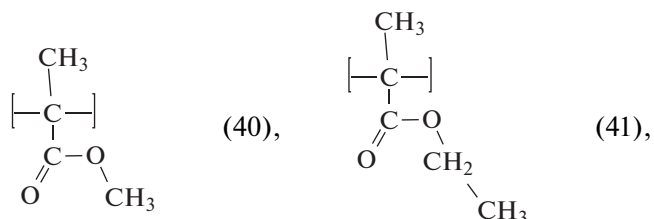
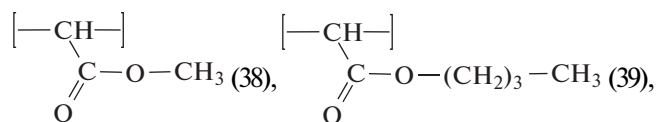
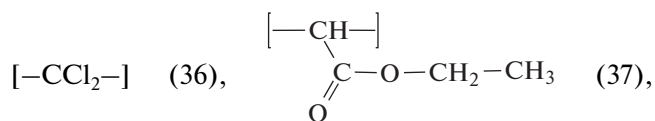
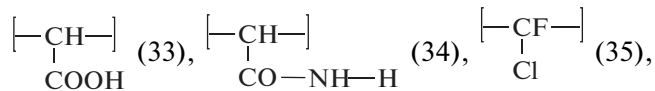
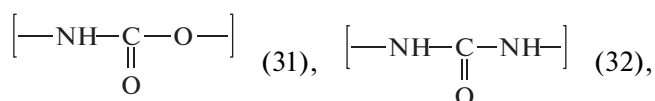


Таблица 1. Количество структур полимеров в разных интервалах водопроницаемости

Класс полимеров	Интервал водопроницаемости	Количество структур
Сложные полиэфиры	0–6000	24596
	6000–12000	3368
	12000–18000	979
	18000–24000	476
	24000–30000	81
Поликетоны, полиэфиркетоны	0–5100	23296
	5100–10200	1552
	10200–15300	372
	15300–20400	200
	20400–25500	80
Полиолефины, виниловые полимеры	0–500	12
	500–1000	5
	1000–1500	3
	1500–2000	2
	2000–2570	2
Полистиролы	0–30	7
	30–60	14
	60–90	1
	90–120	3
	120–150	0
Поликарбонаты	0–800	1567
	800–1600	342
	1600–2400	159
	2400–3200	76
	3200–4000	16



Для замещенных полистиролов повторяющееся звено состоит из двух базовых фрагментов, для поликарбонатов количество базовых фрагментов в повторяющихся звеньях может быть больше четырех. В проведенных расчетах количество базовых

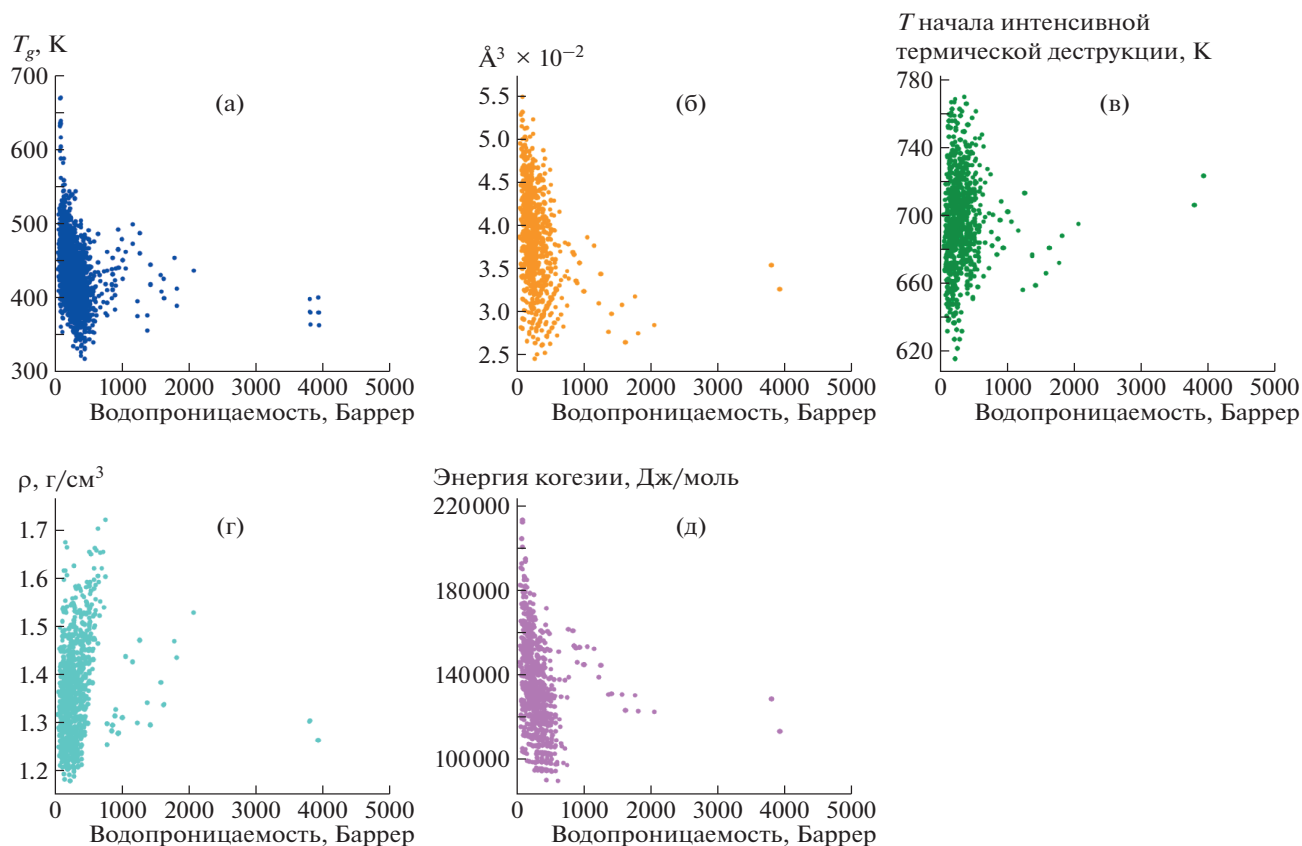


Рис. 3. Диаграмма сочетаемости водопроницаемости с температурой стеклования (а), ван-дер-ваальсовым объемом (б), температурой начала интенсивной термической деструкции (в), плотностью (г) и энергией когезии (д) для класса поликарбонатов с шестью базовыми фрагментами (водопроницаемость от 0 до 4000 Баррер).

вых фрагментов выбрано равным пяти или шести. В табл. 1 приведено количество структур, попадающих в каждый из пяти интервалов водопроницаемости, которые различаются в зависимости от максимального значения водопроницаемости для каждого класса полимеров. Из табл. 1 видно, что наибольшее количество структур повторяющихся полимерных звеньев приходится на самый низкий диапазон водопроницаемости.

В качестве примера на рис. 3 изображены диаграммы сочетаемости для поликарбонатов. Видно, что поликарбонаты с малой водопроницаемостью преобладают во всем массиве структур. Поликарбонаты с большой водопроницаемостью встречаются очень редко. В табл. 2 показаны примеры химического строения повторяющихся звеньев поликарбонатов, обладающих низкой водопроницаемостью. Так, поликарбонаты с низкой водопроницаемостью могут быть синтезированы, например, из бисфенолов с номерами 1, 2, 15, 16. Эти бисфенолы содержат небольшое количество

полярных групп, обусловленных присутствием атомов фтора и хлора в заместителях. В табл. 3 даны примеры химического строения повторяющихся звеньев поликарбонатов, обладающих высокой водопроницаемостью. Видно, что поликарбонаты с большой водопроницаемостью содержат атомы серы, двойные связи, группы $-\text{CF}_2-$.

Все перечисленные выше структуры содержат шесть базовых фрагментов в повторяющемся звене. Далее представлены примеры структур замещенных полистиролов, содержащих в повторяющемся звене два базовых фрагмента. Общее количество структур равно пятидесяти четырем. Диаграммы сочетаемости изображены на рис. 4. Видно, что наибольшее количество структур принадлежит полистиролам с низкой водопроницаемостью. Из диаграмм сочетаемости выбраны структуры с низкой водопроницаемостью (табл. 4). Низкой водопроницаемостью обладают замещенные полистиролы, содержащие от 1 до 4 атомов хлора в заместителях и группы $-\text{CH}_2-$ и

Таблица 2. Поликарбонаты с низкой водопроницаемостью (40–70 Баррер)

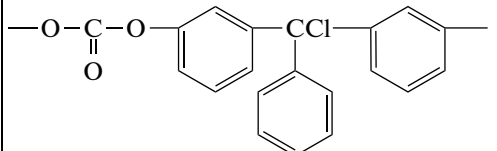
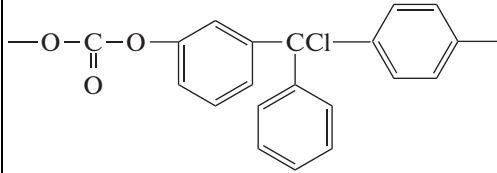
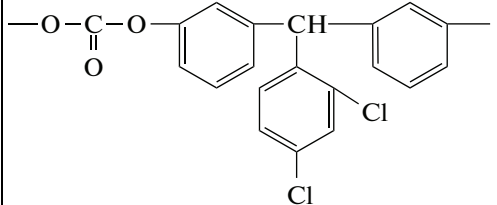
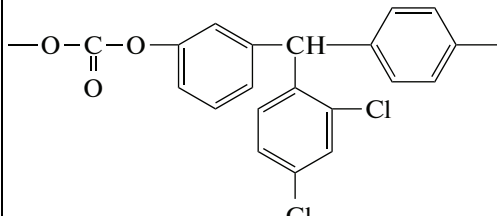
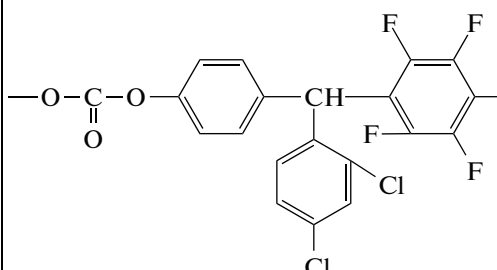
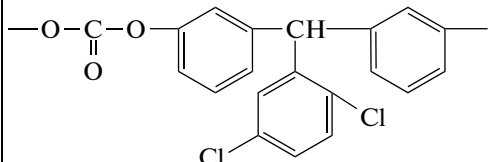
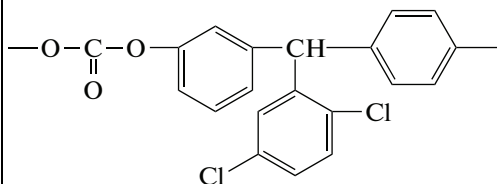
№, п/п	Химическая формула	<i>P</i> , Баррер	<i>T_g</i> , К	<i>T_d</i> , К	<i>E*</i> , кДж/моль	ρ , г/см ³
1		66.2	419	654	106.0	1.29
2		66.2	445	654	106.0	1.29
3		41.5	401	626	114.0	1.36
4		41.5	424	626	114.0	1.36
5		65.7	434	639	114.0	1.53
6		41.5	401	626	114.0	1.36
7		41.5	424	626	114.0	1.36

Таблица 2. Продолжение

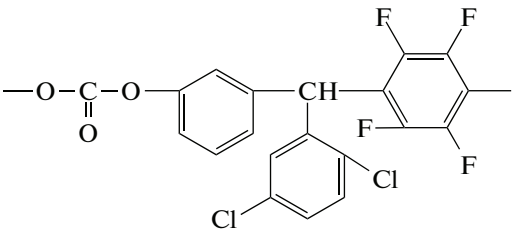
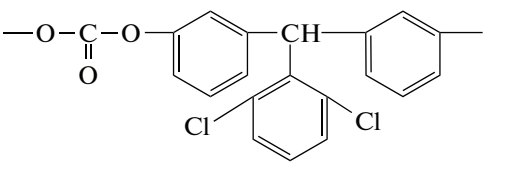
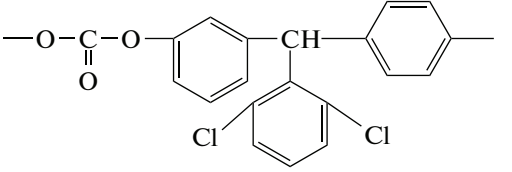
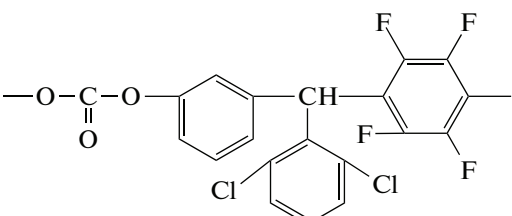
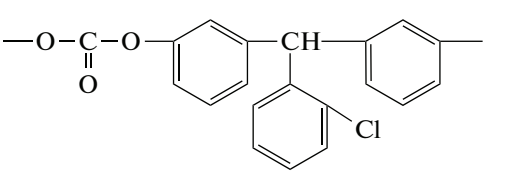
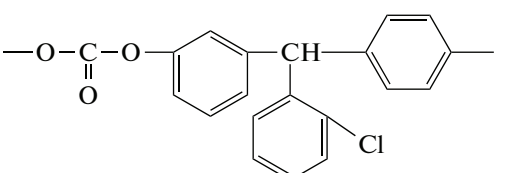
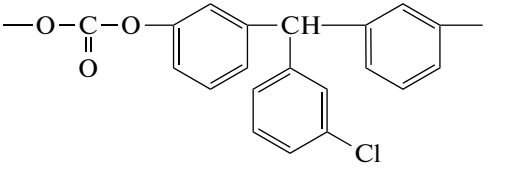
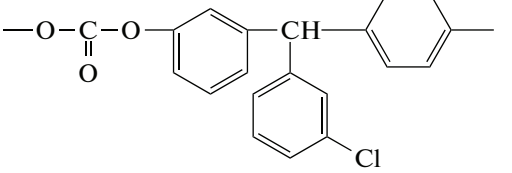
№, п/п	Химическая формула	P , Баррер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
8		65.7	434	639	114.0	1.53
9		41.5	401	626	114.0	1.36
10		41.5	424	626	114.0	1.36
11		65.7	434	639	114.0	1.53
12		67.2	403	654	106.0	1.29
13		67.2	427	654	106.0	1.29
14		67.2	403	654	106.0	1.29
15		67.2	427	654	106.0	1.29

Таблица 2. Продолжение

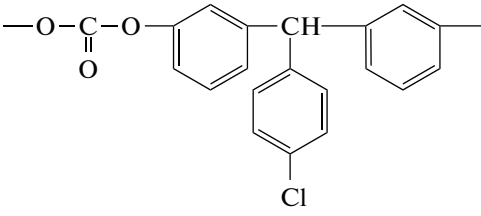
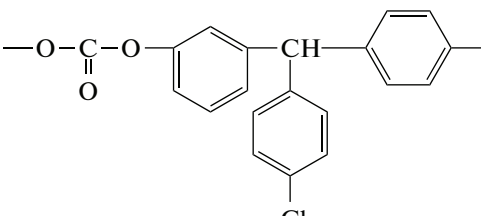
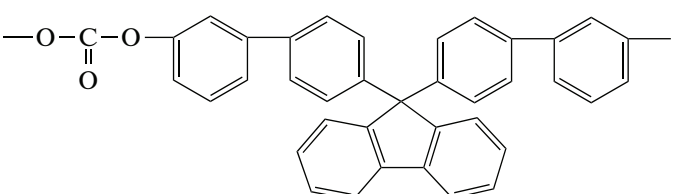
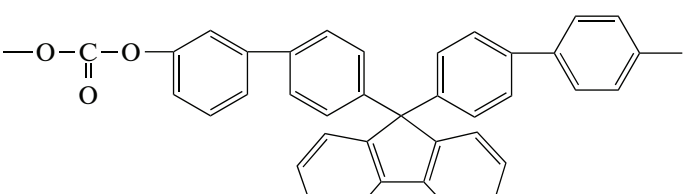
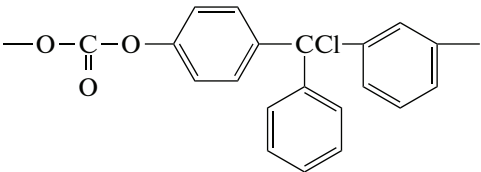
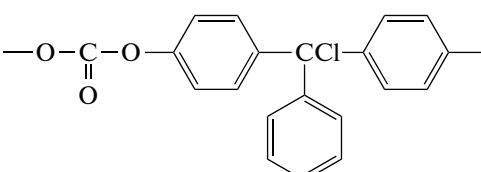
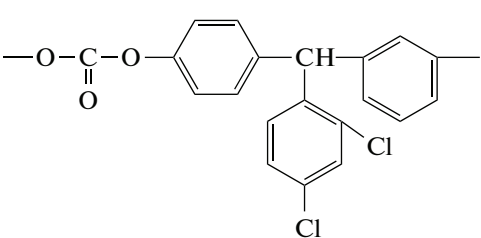
№, п/п	Химическая формула	P , Баррер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
16		67.2	403	654	106.0	1.29
17		67.2	427	654	106.0	1.29
18		60.0	468	656	123.0	1.24
19		60.0	497	656	123.0	1.24
20		66.2	445	654	106.0	1.29
21		66.2	475	654	106.0	1.29
22		41.5	424	626	114.0	1.36

Таблица 2. Продолжение

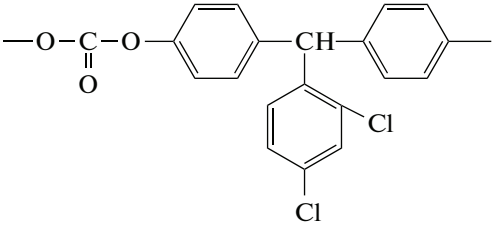
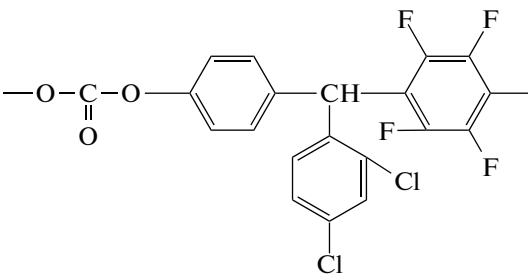
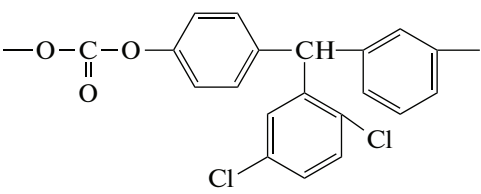
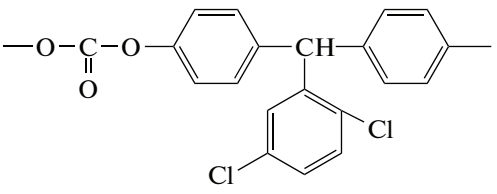
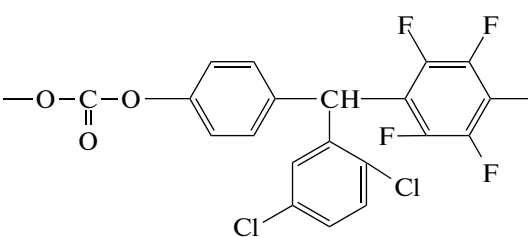
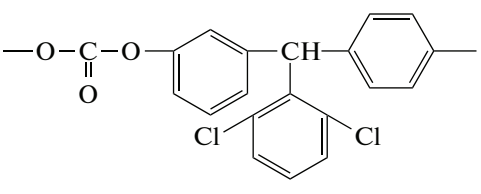
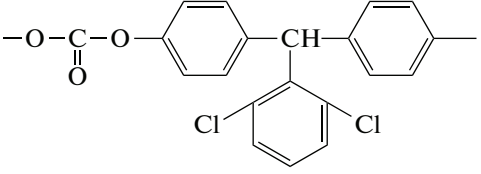
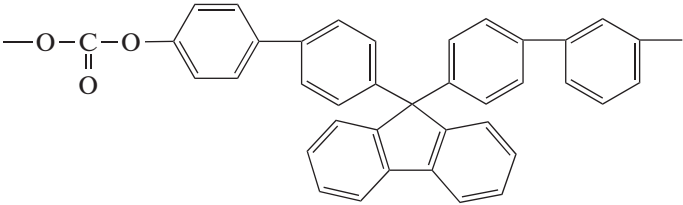
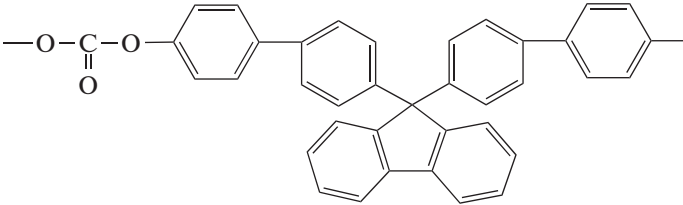
№, п/п	Химическая формула	P , Баррер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
23		41.5	450	626	114.0	1.36
24		65.7	459	639	114.0	1.53
25		41.5	424	626	114.0	1.36
26		41.5	450	639	114.0	1.53
27		65.7	459	639	114.0	1.53
28		41.5	424	626	114.0	1.36
29		41.5	450	639	114.0	1.53

Таблица 2. Продолжение

№, п/п	Химическая формула	P , Баррер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
30		65.7	459	639	114.0	1.53
31		67.2	427	654	106.0	1.29
32		67.2	454	654	106.0	1.29
33		67.2	427	654	106.0	1.29
34		67.2	454	654	106.0	1.29
35		67.2	427	654	106.0	1.29
36		67.2	454	654	106.0	1.29

Таблица 2. Окончание

№, п/п	Химическая формула	P , Барпер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
37		60.0	497	656	123.0	1.24
38		60.0	528	656	123.0	1.24

—CF₂— в основной цепи. При этом если в основной цепи содержатся группы —CF₂—, то в структуре замещенных полистиролов одновременно должны содержаться полярные группы, например —C(Cl)(C₆H₅)— и другие. Полистиролы со средней водопроницаемостью помещены в табл. 5. Средней водопроницаемостью обладают замещенные полистиролы, содержащие полярные группы —CH₃, а также группы —CF₂— в основной цепи.

Всего в работе получено сто двадцать диаграмм сочетаемости водопроницаемости с рядом физических характеристик полимеров разных классов. На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Метод построения “диаграмм сочетаемости” позволяет выбрать полимеры, удовлетворяющие заданным интервалам водопроницаемости, плотности, энергии когезии, температуры стеклования и температуры начала интенсивной термической деструкции.

При расширении интервалов водопроницаемости и увеличении числа базовых фрагментов в повторяющемся звене полимера количество структур достигает многих десятков тысяч.

Из ряда полимеров (полиуретаны, полисульфоны, полисульфиды, простые и сложные полиэфиры, полиамиды, поликетоны и полиэфиркетоны) можно выбрать огромное количество структур, обладающих сравнительно низкой водопроницаемостью. Выбор структур с высокой водопроницаемостью существенно ограничен. Для полиолефинов, виниловых полимеров, акриловых и метакриловых полимеров количество структур как с высокой, так и низкой водопроницаемостью существенно ограничено. Причина,

как отмечено выше, заключается в том, что повторяющиеся звенья полимеров этой группы состоят из двух базовых фрагментов, а звенья остальных полимеров — из пяти и более.

Таким образом, в данной работе представлен теоретический материал для исследования таких свойств полимеров, как водопроницаемость, температура стеклования, плотность, ван-дер-ваальсов объем, энергия когезии и температура начала интенсивной термической деструкции. Предложен метод построения диаграмм сочетаемости и обосновано его применение для получения полимерных структур с заданными свойствами. Также разработана компьютерная программа для построения диаграмм сочетаемости перечисленных выше свойств, позволяющая создавать диаграммы автоматически после задания класса полимеров и количества базовых фрагментов в повторяющемся звене. Программа дает возможность исследовать заданные свойства и предсказывать существование (получение) полимера с нужными характеристиками. Программа имеет широкий спектр применения для полимеров различных классов, что значительно сокращает материальный и временной ресурсы для проведения исследований.

Установлено, что из ряда полимеров (полиуретаны, полисульфоны, полисульфиды, простые и сложные полиэфиры, полиамиды, поликетоны и полиэфиркетоны) можно выбрать огромное количество структур с относительно низкой водопроницаемостью. Выбор полимеров с высокой водопроницаемостью существенно ограничен. Выбор полимеров с низкой водопроницаемостью типичен для полиолефинов, виниловых полимеров, акриловых и метакриловых полимеров. Причина, как отмечалось выше, заключается в том, что по-

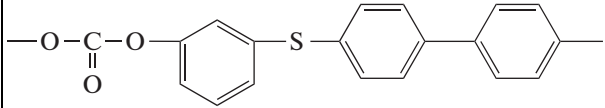
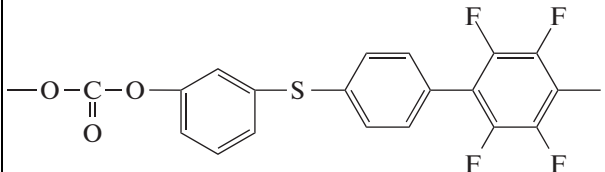
Таблица 3. Поликарбонаты с высокой водопроницаемостью (3000–7000 Баррер)

№, п/п	Химическая формула	P , Баррер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
1		3306	388	667	83.8	1.63
2		3306	414	667	83.8	1.63
3		3094	361	676	87.4	1.68
4		3094	361	676	87.4	1.68
5		3109	333	767	72.5	1.48
6		5528	349	743	104.0	1.28
7		5528	368	743	104.0	1.28
8		5528	368	743	104.0	1.28
9		5528	389	743	104.0	1.28

Таблица 3. Продолжение

№, п/п	Химическая формула	P , Баррер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
10		3094	382	676	87.4	1.68
11		3094	382	676	87.4	1.68
12		3108	354	767	72.5	1.48
13		5528	368	743	104.0	1.28
14		5528	389	743	104.0	1.28
15		5528	389	743	104.0	1.28
16		5528	412	743	104.0	1.28
17		5528	349	743	104.0	1.28
18		5528	368	743	104.0	1.28
19		6590	379	753	104.0	1.47
20		5528	368	743	104.0	1.28

Таблица 3. Окончание

№, п/п	Химическая формула	P , Баррер	T_g , К	T_d , К	E^* , кДж/моль	ρ , г/см ³
21		5528	389	743	104.0	1.28
22		6590	400	753	104.0	1.47

вторяющиеся звенья полимеров этой группы синтезируются из двух основных фрагментов, а для остальных полимеров – из пяти и более базовых фрагментов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего обра-

зования Российской Федерации, проект “Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуатации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз” Московского государственного строитель-

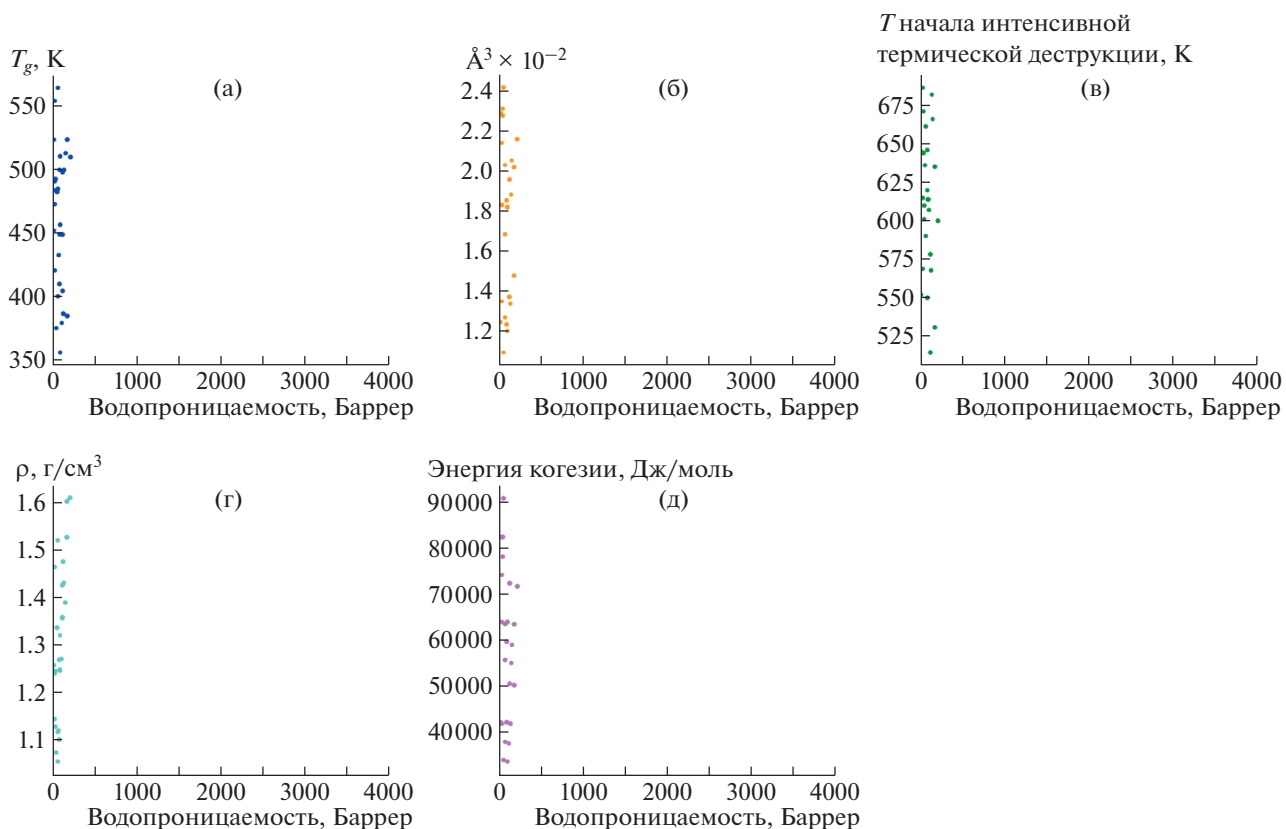


Рис. 4. Диаграмма сочетаемости водопроницаемости с температурой стеклования (а), ван-дер-ваальсовым объемом (б), температурой начала интенсивной термической деструкции (в), плотностью (г) и энергией когезии (д) для замещенных полистиролов.

Таблица 4. Полистиролы с низкой водопроницаемостью (6–30 Баррер)

№, п/п	Химическая формула	<i>P</i> , Баррер	<i>T_g</i> , К	<i>T_d</i> , К	<i>E</i> [*] , кДж/моль	ρ , г/см ³
1	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CCl---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15.3	452	552	42.1	1.26
2	$\begin{array}{c} \text{---CF}_2\text{---CCl---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	27.5	421	569	41.8	1.46
3	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$	6.1	405	515	50.4	1.42
4	$\begin{array}{c} \text{---CF}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$	11.2	385	531	50.1	1.60
5	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$	6.1	405	515	50.4	1.42
6	$\begin{array}{c} \text{---CF}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \end{array}$	11.2	385	531	50.1	1.60
7	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \end{array}$	6.1	405	515	50.4	1.42
8	$\begin{array}{c} \text{---CF}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3 \end{array}$	11.2	385	531	50.1	1.60
9	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{array}$	15.6	410	550	42.1	1.27

Таблица 4. Окончание

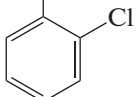
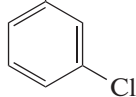
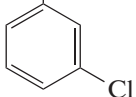
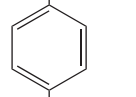
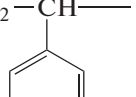

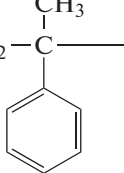
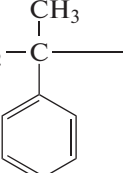
№, п/п	Химическая формула	<i>P</i> , Баррер	<i>T_g</i> , К	<i>T_d</i> , К	<i>E*</i> , кДж/моль	ρ , г/см ³
10	$\text{—CF}_2\text{—CH—}$ 	28.2	387	568	41.8	1.47
11	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	15.6	410	550	42.1	1.27
12	$\text{—CF}_2\text{—CH—}$ 	28.2	387	568	41.8	1.47
13	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	15.6	410	550	42.1	1.27
14	$\text{—CF}_2\text{—CH—}$ 	28.2	387	568	41.8	1.47

Таблица 5. Полистиролы со средней водопроницаемостью (60–110 Баррер)

№, п/п	Химическая формула	<i>P</i> , Баррер	<i>T_g</i> , К	<i>T_d</i> , К	<i>E*</i> , кДж/моль	ρ , г/см ³
1	$\text{—CF}_2\text{—CH—}$ 	88.0	357	620	33.5	1.32
2	$\text{—CH}_2\text{—C—}$ 	66.4	401	590	37.8	1.05
3	$\text{—CF}_2\text{—C—}$ 	106.0	380	607	37.5	1.27

ного университета (№ FSWG-2020-0007) и Госзадания Института элементоорганических соединений РАН (№ 0085-2019-0004).

В МГСУ была написана компьютерная программа для расчета диаграмм сочетаемости водопроницаемости с рядом физических характеристик полимеров. В ИНЭОС РАН предложена модель для расчета связи водопроницаемости полимеров с температурой стеклования, температурой начала интенсивной термической деструкции, плотностью, параметром растворимости и энергией когезии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.А., Рабинович А.Л., Хохлов А.Р. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. М.: ЛИБРОКОМ, 2009.
2. Ivanov V.A., Martemyanova Yu.A., Rodionova A.S., Stukan M.R. // Polymer Science C. 2013. V. 55. № 1. P. 4.
3. Аристов В.М., Аристова Е.П. // Пласт. массы. 2018. № 5–6. С. 35.
4. Falkovich S., Lyulin S., Nazarychev V., Larin S., Gurtovenko A., Lukasheva N., Lyulin A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2014. V. 9. № 52. P. 640.
5. Davris T., Lyulin A., Baljon A., Nazarychev V., Volgin I., Larin S., Lyulin S. // The Scaling of Relaxation Processes. Advances in Dielectrics / Eds by F. Kremer, A. Loidl. New York: Springer, 2018. P. 375.
6. Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V., Gurtovenko A.A., Kenny J.M., Lyulin S.V. // Soft Matter. 2016. № 12. P. 3972.
7. Glova A.D., Melnikova S.D., Mercurieva A.A., Larin S.V., Lyulin S.V. // Polymers. 2019. V. 11(12). № 2056. P. 1.
8. Gavrilov A.A., Chertovich A.V. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 1. P. 90.
9. Сулягин В.М., Ляпков А. Общая химическая технология полимеров: Учебное пособие. СПб.: Лань, 2019.
10. Schlick T. Molecular modeling and simulation. Interdisciplinary applied mathematics. Berlin: Springer, 2010. P. 34.
11. Иржак В.И. Основы кинетики формирования полимеров: Учебное пособие. СПб.: Лань, 2020.
12. Computer Simulation of Polymeric Materials / Japan Association for Chemical Innovation. Springer Science+Business Media Singapore. 2016. P. 400.
13. Mahmoudi P. Entropic Segregation at Surfaces of Polymer Melts. Unive of Waterloo. 2018. P. 119.
14. Khattab I.A., Sinapius M. // Composite Structures. 2019. V. 209. P. 981.
15. Matthew D., Eaton L., Brinson C., Kenneth R.S. // Polymer. 2021. V. 221. P. 123560.
16. Аскадский А.А., Мацеевич С.В., Мацеевич Т.А. // Вестн. МГСУ. 2021. Т. 16. Вып. 3. С. 105.
17. Buthaina A., Ibrahim, Kadum K.M. // Modern Appl. Sci. 2010. V. 4. № 9. P. 157.
18. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. New Delhi: Viva Books Private Limited, 2015.
19. Аскадский А.А., Мацеевич Т.А., Попова М.Н. Вторичные полимерные материалы (механические и барьерные свойства, пластификация, смеси и наноккомпозиты). М.: Издательство АСВ, 2017.
20. Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. Физикохимия полимерных материалов и методы их исследования. М.: Издательство АСВ, 2015.
21. Жданова Т.В., Чайка Е.М., Мацеевич Т.А., Аскадский А.А. // Пласт. массы. 2020. № 7–8. С. 16.
22. Askadskii A.A., Matseevich T.A., Afanasyev E.S., Kondraschenko V.I., Kovriga O.V., Popova M.N. // Polymer Science. 2015. V. 57. № 6. P. 220.