

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том В (IX)

1967

№ 4

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.674 : 678.01 : 53

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ АМОРФНОГО И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Е. Ю. Ронинишвили, Н. Н. Тавхелидзе, В. Б. Акопян

Для понимания строения и природы кристаллического и аморфного состояния полимеров представляет интерес исследование его термодинамических свойств в различных фазовых состояниях при низких температурах. Функциональная зависимость теплоемкости от температуры, как отмечается в ряде работ [1—8], непосредственно определяется типом рассматриваемой структуры. Экспериментальные исследования такого рода зависимостей в полимерных системах могут дать определенную информацию о характере взаимодействия цепей в том или ином состоянии, тем более ценную, что в теории, развитой различными авторами, пока не достигнуто полного согласия.

Из числа полимеров, дающих фиксированные структуры, полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является высокомолекулярным соединением с хорошо выраженным аморфным и кристаллическим строением. Рентгенографические данные исследуемых нами образцов ПЭТФ подтвердили аморфное состояние полимеров в одном образце и кристаллическое — в другом.

Измерения показали, что для аморфного образца удельный вес равен  $1,338 \text{ г}/\text{см}^3$ , для кристаллического —  $1,401 \text{ г}/\text{см}^3$ . Пользуясь таблицей свойств ПЭТФ [9] и полагая зависимость удельного веса от степени кристалличности линейной, можно считать, что наши образцы соответствуют 5 и 60% кристалличности.

Рис. 1. Продольный разрез калориметрической ампулы

Методика измерения теплоемкости. Измерения проводили на низкотемпературном калориметре, построенном по типу, описанному в [10] с некоторыми изменениями конструкции ампулы (рис. 1) и с полуавтоматическим поддерживанием температуры тепловых шприц. Ампула состоит из внешней оболочки 5 диаметром 25  $\text{мм}$ , высотой 40  $\text{мм}$  и крышки, выполненных из листовой меди, толщиной 0,3  $\text{мм}$ . В крышку впаян футляр для термометра сопротивления 1. Нагревателем 3 служит константанская проволока с общим сопротивлением 50  $\text{ом}$ , навитая на две медные ленты, проложенные между пленками полимера 4 с таким расчетом, чтобы объем ампулы был разделен нагревателями на три равные части. Концы параллельно включенных

нагревателей выводятся через стеклянный изолятор 2. Для улучшения теплообмена при низких температурах эвакуированную ампулу наполняли гелием до давления, равного 20 мм рт. ст. Отношение веса заполненной ампулы к пустой — 2,5.

Температуру между 10 и 300° К измеряли платиновым термометром сопротивления конструкции Кострюкова [11]. Зависимость сопротивления платинового термометра от температуры для интервала температур от 0 до —182,97° С рассчитывали по уравнению платинового термометра сопротивления [12], для интервала от

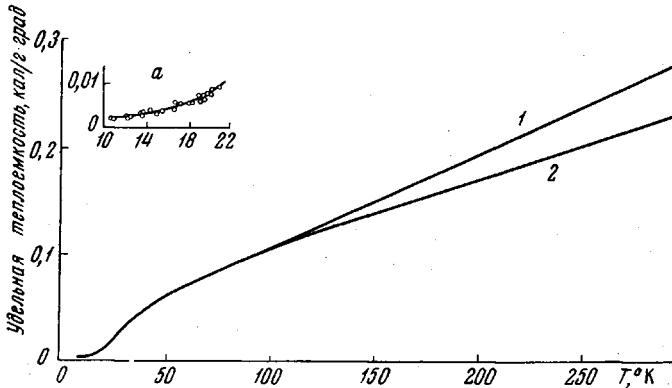


Рис. 2. Зависимость теплоемкости аморфного (1) и кристаллического (2) ПЭТФ от температуры (*a* — начальный участок кривых 1 и 2)

—182,97° до —196° — методом приведения показаний термометров к стандартной таблице при помощи правила Матиссена [13], а для области от 10 до 90° К методом приведения шкал платиновых термометров к стандартной [14]. Сшивание расчетов по методу [14] с таблицей, построенной по правилу Матиссена, происходит с точностью 0,001°. При измерении теплоемкости среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой составляло  $\sim 7 \cdot 10^{-4}$  кал/г·град.

### Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведена полученная нами зависимость теплоемкости аморфного и кристаллического ПЭТФ от температуры. Обращает на себя внимание зависимость значений теплоемкости от степени кристалличности\*. При 300° К разность теплоемкостей составляет 0,05 кал/г для образцов указанных степеней кристалличности. Ниже 100° К разница в теплоемкости аморфной и кристаллической модификации настолько мала, что метод низкотемпературной калориметрии с указанной точностью эксперимента не дает возможности отличить аморфную структуру от кристаллической. Данный результат, а также аналогичный, полученный для полиэтилена [16], указывает на то, что в области температур 10—100° К теплоемкость связана в основном с колебательным движением цепей, которое носит одинаковый характер как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. При температуре выше 100° К начинает проявляться вклад других типов движения цепей, как например, ангармонических колебаний большой амплитуды, которые в аморфном полимере проявляются сильнее, чем в кристаллическом и других.

Как следует из рис. 2, зависимость теплоемкости ПЭТФ от температуры в очень широкой области линейна — типа  $c = AT + B$ . Линейность нарушается при низких температурах, где теплоемкость по сложному закону приближается к нулю. В области температур 10—20° К зависимость теплоемкости от температуры не противоречит обычно сравниваемому с экспериментом закону  $c = AT^m$ , с  $m = 2$ . Однако, ввиду разброса экспериментальных точек (рис. 2, *a*), установить однозначно степень  $m$  в указанной

\* В имеющихся работах по исследованию теплоемкостей аморфного и кристаллического каучука и полизобутилена отмечается очень слабая чувствительность теплоемкости к изменению степени кристалличности ниже температуры стеклования [8, 15].

области температур затруднительно. В интервале 20—50° К теплоемкость ПЭТФ сначала очень быстро растет, затем рост несколько замедляется и, начиная с ~100° К, зависимость теплоемкости от температуры линейна с наклоном  $9 \cdot 10^{-4}$  кал/г·град<sup>2</sup> для аморфного и  $7 \cdot 10^{-4}$  кал/г·град<sup>2</sup> для кристаллического ПЭТФ.

В литературе иногда при изучении зависимости теплоемкости от температуры сравнивают экспериментальные данные с законом

$$c = AT^m, \quad (1)$$

определенная  $m$  из графика

$$\lg c = f(\lg T) \quad (2)$$

как тангенс угла наклона. Это связано с тем, что большинство формул теорий [1—5] при очень низких температурах ( $T \ll \theta$ , где  $\theta$  — характеристическая температура) сильно упрощается, и зависимость теплоемкости от температуры становится вида (1). Показатель степени  $m$  в уравнении (1) существенно зависит от типа структуры при низких температурах. Сравнивая экспериментально найденные значения  $m$  из уравнения (2) с предсказаниями теории, можно заключить о роли тех или иных взаимодействий в ходе зависимости теплоемкости от температуры. Однако в случае таких сложных систем, как высокомолекулярные соединения, следует проявить большую осторожность при сравнении опытных данных с теорией. Дело в том, что в зависимости  $c = AT^m$  существенно, что при  $T = 0$ ,  $c = 0$ , поэтому нельзя сравнивать участки кривой зависимости  $c = f(T)$  с видом (1), если выбранный отрезок не экстраполируется плавно к 0; в противном случае, в области, где  $m$  сильно зависит от температуры, определяемые показатели степени из уравнения (2) не будут отражать реальную степень роста теплоемкости.

Авторы благодарят проф. Э. Л. Андроникашвили за постановку задачи и руководство.

### Выводы

Калориметрическим методом исследована зависимость теплоемкости от температуры аморфного и кристаллического полизилентерефталата в широком температурном интервале (10—300° К). В области низких температур 10—50° К теплоемкости аморфного и кристаллического ПЭТФ не различаются по своему значению, и кривая по сложному закону приближается к 0. Начиная со 100° К, зависимость теплоемкости от температуры линейна с наклоном  $9 \cdot 10^{-4}$  кал/г·град<sup>2</sup> для аморфного и  $7 \cdot 10^{-4}$  кал/г·град<sup>2</sup> для кристаллического ПЭТФ.

Институт физики АН ГрузССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов. Докл. СССР, **46**, 117, 1945; **100**, 307, 1955; Ж. физ. химии, **24**, 111, 1950; **26**, 1374, 1952.
2. И. М. Лифшиц. Ж. эксп. и теорет. физ., **22**, 471, 475, 1952.
3. Ю. Я. Готлиб, И. В. Сочава. Докл. АН СССР, **147**, 580, 1962.
4. W. H. Stockmayer, C. E. Nech. J. Chem. Phys., **21**, 1954, 1953.
5. S. M. Genensky, G. E. Newell. J. Chem. Phys. **26**, 486, 1957.
6. J. Melua. J. Appl. Chem., **14**, 2, 1964.
7. И. В. Сочава, О. И. Трапезникова. Докл. АН СССР, **113**, 784, 1957; Вестник ЛГУ, 1958, 65.
8. И. В. Сочава. Диссертация, 1962; Докл. АН СССР, **130**, 126, 1960; Вестник ЛГУ, 1961, 70.
9. Итоги науки, Химические науки, Изд. АН СССР, 1959, стр. 633.
10. Т. В. Бурджанадзе, П. Л. Привалов, Н. Н. Тавхелидзе. Сообщения АН ГрузССР, **31**: 2, 277, 1963.
11. В. И. Костюков. Приборы и техника экспер., 1959, 121.
12. М. М. Попов. Термометрия и калориметрия, изд. МГУ, 1954.
13. Н. Г. Стрелков, Д. И. Шаревская. Измерит. техника, 1957, 53.
14. Д. И. Шаревская, П. Г. Стрелков. Измерит. техника, 1961, 16.
15. С. Bekkedahl. J. Res. Nat. Bur. Standards, **15**, 503, 1935.
16. В. Wunderlich. J. Chem. Phys., **37**, 1203, 1962.