

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.(64 + 113)

МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ
В АМОРФНОМ СОСТОЯНИИ*В. П. Привалко, Ю. С. Липатов*

Теплоемкость C_p представляет собой фундаментальную термодинамическую величину, измерение которой в широком интервале температур позволяет устанавливать связь между макроскопическими свойствами вещества и его молекулярным строением. За последние годы был накоплен обширный экспериментальный материал по теплоемкости большого числа полимеров, систематизированный в недавнем обзоре [1]. Из этих данных можно легко видеть, что несмотря на единобразие кривых температурной зависимости теплоемкости для разных полимеров, абсолютные значения C_p существенно различны. Для объяснения этих различий были предложены эмпирические корреляции между теплоемкостью полимеров в твердом состоянии и значениями молекулярной массы повторяющихся мономерных единиц цепи [2, 3]*, числом независимых колебательных элементов в звене и др. [4, 5]. Наиболее удачным и физически обоснованным является подход Вундерлиха [1, 5], в соответствии с которым мольная теплоемкость полимера в твердом состоянии аддитивно складывается из вкладов групп, входящих в состав повторяющегося звена цепи. Для интервала температур 80—240° К ошибка в значениях C_p , рассчитанных по такой аддитивной схеме, не превышает 3—5% [5].

В настоящее время отсутствуют методы надежной количественной оценки C_p полимеров в аморфном состоянии (расплаве). Отдельные попытки в этом направлении, основанные на применении существующих теорий жидкого состояния, принесли лишь ограниченный успех [6, 7]. В данной работе предлагается другой подход к решению этой проблемы.

Как известно [6, 8], абсолютное значение C_p вещества зависит от массы колебательных элементов, входящих в состав молекулы, и сил межмолекулярного взаимодействия. Для веществ, находящихся в жидком состоянии, помимо указанных факторов, необходимо также учитывать особенности молекулярной упаковки, которая количественно выражается числом «внешних» степеней свободы (межмолекулярных контактов), приходящихся на одну молекулу. Таким образом, теплоемкость жидкостей в общем виде может быть выражена

$$C_p(\text{ж}) = f(M, E, c), \quad (1)$$

где M — масса колебательных элементов, E — энергия межмолекулярного взаимодействия, c — число внешних степеней свободы. Рассмотрим теперь параметры, входящие в формулу (1), применительно к расплавам полимеров. При этом мы будем исходить из следующих модельных представлений.

1. Число внешних степеней свободы повторяющегося звена цепи равно числу составляющих структурных элементов («бусинок») типа групп $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{O}-$ и др. Иначе говоря, мы предполагаем, что на каждую бусинку приходится одна внешняя степень свободы. Тогда масса одной бусинки будет равна $m = M/n$, где M — масса повторяющегося звена, n — число бусинок в повторяющемся звене.

2. Энергия межмолекулярного взаимодействия пропорциональна $\rho^{1/2}$ (или $v^{-1/2}$). Здесь ρ и v — плотность и удельный объем полимера в аморфном состоянии соответственно.

На основании сказанного мы предлагаем в качестве аналитического выражения для теплоемкости линейных полимеров в аморфном состоянии следующую эмпирическую зависимость:

$$C_p = A \cdot m \cdot v^{-1/2} (K / K_0)^{1/3}, \quad (2)$$

* Отметим, кстати, что, корреляцию, предлагаемую в работе [3], можно распространить на весь диапазон значений параметра A , записав ее в виде $cA\rho^{-1/2} \sim \text{const} \sim 10,35$ (ρ — плотность полимера, c — теплоемкость в расчете на 1 г-атом).

где A — константа, а величина $(K / K_0)^{1/3}$ («степень свернутости» конформации мономерного звена [9]) представляет собой поправку на изменение числа внешних степеней свободы повторяющегося звена полимера, конформация которого отличается от конформации плоского зигзага. Очевидно, что если формула (2) справедлива, то можно в принципе построить «универсальную» кривую теплоемкости для расплавов аморфных полимеров по формуле

$$C_{p,0}(T) = C_p(T) (K_0 / K)^{1/3} \cdot m_0 / m (v / v_0)^{1/2}, \quad (3)$$

где подстрочный индекс «0» относится к соответствующему параметру некоторого «стандартного» полимера. Если в качестве такого стандартного полимера выбрать линейный полиэтилен, то уравнение (3) должно описывать экспериментальную кривую теплоемкости расплава полиэтилена. Таким образом, уравнение (3) может рассматриваться как эмпирическое выражение принципа соответственных состояний для теплоемкости аморфных полимеров.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены данные, необходимые для расчета приведенной теплоемкости по формуле (3). Проанализируем численные значения параметра n для рассмотренных нами полимеров. Как вытекает из данного выше определения бусинок, значение n для карбоцепных полимеров в общем случае должно совпадать с числом атомов углерода в повторяющемся звене. Однако для некоторых полимеров нами обнаружены отклонения от этого правила. Так, в случае полизобутилена $n = 3,3$, в то время как число атомов углерода в мономерном звене равно 4. Такое явление можно объяснить следующим образом. Как следует из анализа молекулярной модели цепи полизобутилена [10], третичный атом углерода в повторяющемся звене цепи этого полимера почти полностью экранирован массивными метильными привесками, что приводит к значительному сокращению площади его межмолекулярных контактов и соответственно к уменьшению его вклада в общее число внешних степеней свободы звена. По этой причине n должно быть меньше 4, что и наблюдается в данном случае. Интересно, что подобный вывод был сделан также в работе [10] на основании анализа скимаемости аморфного полизобутилена. Применяя аналогичные рассуждения, получаем для полиметилметакрилата $n = 5$, для полистирола — 6,5, т. е. повторяющееся звено полистирола эквивалентно 6,5 метиленовым бусинкам. Этот вывод совпадает с результатами работы [11].

Значения параметров, входящих в формулу (3)

Полимер	n	$K \cdot 10^6$	Θ^* , см ³ /г	$C_{p,0}^*$, кал/г·град	Литература
Полиэтилен	2	2300	1,169	0,539	[1, 16, 17]
Полипропилен	3	1560	1,141	0,494	[16—18]
Полизобутилен	3,3	1070	1,097	0,452	[16, 17, 19]
Полипентен-1	5	1400	1,165	0,489	[20—22]
Полистирол	6,5	900	0,928	0,381	[16, 23, 24]
Полиметилметакрилат	5	700	0,816	0,402	[16, 23, 25]
Натуральный каучук	5	1300	1,103	0,451	[16, 26, 27]
Полиоксипропилен	4	1540	1,0	0,453	[28—30]
Полиоксистилен	3	2200	0,876	0,502	[17, 31, 32]
Полиокситетраметилен	5	2300	1,02	0,496	[33—36]
Полиэтиленадипинат	10	1780	0,824	0,456	[33, 37, 38]

* Получены экстраполяцией до 20°.

Из рисунка, построенного по данным таблицы, видно, что график $C_{p,0}(T)$ расщепляется на две прямые, одна из которых построена по данным для полимеров винилового ряда (прямая А), а другая — для полиэфиров (прямая Б). Интересно, что качественно аналогичная картина наблюдалась нами и при построении графика зависимости температур стеклования полимеров от параметра заторможенности внутреннего вращения [12]. Прямые А и Б описываются уравнениями

$$C_{p,0} = 0,253 + 1,02 \cdot 10^{-3} T \quad (4a)$$

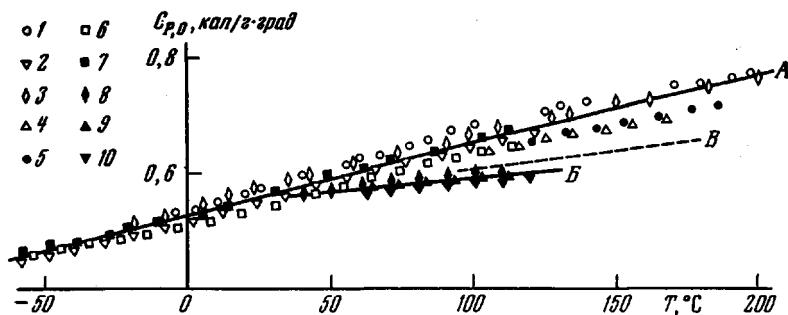
$$C_{p,0} = 0,451 + 0,325 \cdot 10^{-3} T, \quad (4b)$$

где $C_{p,0}$ в кал/г·град и температура в °К. Ранее отмечалось, что прямая приведенной теплоемкости, рассчитанная по формуле (3), должна приближаться к соответствующей прямой для расплава линейного полиэтилена. В литературе сообщается довольно значительное число уравнений теплоемкости для полиэтилена в аморфном состоянии

[1, 13]. На рисунке в качестве примера показана прямая C_p расплава полиэтилена (прямая B), построенная по уравнению [4]

$$C_{p,0} = 0,376 + 0,56 \cdot 10^{-3} T \quad (4b)$$

Как видно из рисунка и из анализа уравнений (4a)–(4b), вблизи 0° значения приведенной теплоемкости в пределах 1–1,5% согласуются с экспериментальными значениями C_p расплава полиэтилена, в то время как в области более высоких температур для прямой A наблюдаются отклонения, связанные с различием температурных коэффициентов соответствующих зависимостей. Причина этих отклонений, по нашему мнению, заключается в следующем. В соответствии с принятой моделью, вклады в теплоемкость различных бусинок, входящих в состав мономерного звена,



Зависимость теплоемкости от температуры для полипропилена (1), полизобутилена (2), полипентена-1 (3), полистирола (4), полиметилметакрилата (5), натурального каучука (6), полиоксипропилен (7), полиоксизтилена (8), полиокситетраметилен (9) и полиэтиленадипата (10)

считались одинаковыми независимо от того, находится данная бусинка в главной или в боковой цепи. Это равносильно предположению об одинаковом характере колебательной подвижности бусинок главной и боковой цепи. При сравнительно низких температурах (ниже 0°), когда абсолютное значение теплоемкости полимеров определяется в основном акустическими колебаниями скелета цепи [1, 14, 15], такое предположение является достаточно корректным, на что указывает, в частности, хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений теплоемкости при 0° (рисунок). С другой стороны, при повышенных температурах уже становится очутимым вклад нескелетных колебаний боковых групп, приводящий к дополнительному возрастанию теплоемкости [15]. Исходя из такой схемы, становится понятным превышение прямой A , построенной по данным для полимеров с боковыми привесками, над экспериментальной прямой B , а также близкое совпадение прямых B и B' во всей области температур. Можно показать, что температурный коэффициент теплоемкости расплавов полимеров пропорционален величине n_b / n , где n_b — число бусинок в боковой цепи. Отсюда следует, что теплоемкость расплавов полимеров с длинными боковыми привесками должна возрастать с температурой быстрее, чем для полимеров простого молекулярного строения. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, полученные нами результаты подтверждают корректность предложенного нами метода и позволяют утверждать, что C_p линейных полимеров в аморфном состоянии подчиняется принципу соответственных состояний.

Выводы

Предложен эмпирический метод оценки теплоемкости линейных полимеров в аморфном состоянии, исходя из параметров их молекулярного строения.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Baumg, B. Wunderlich, *Advances Polymer Sci.*, 7, 151, 1970.
2. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, *Вестник ЛГУ*, 1958, № 16, 65.
3. К. Е. Переялкин, *Высокомолек. соед.*, Б11, 902, 1969.
4. M. Dole, *Kolloid-Z.*, 165, 40, 1959.
5. B. Wunderlich, L. D. Jones, *J. Macromolec. Sci.*, B3, 67, 1969.
6. A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley Inc., New York, 1968.

7. R. G. Griskey, D. O. Hubble, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 853, 1968.
8. Э. Уэструм, Дж. Мак-Каллаф, Физика и химия твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1967.
9. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, **198**, 1127, 1971.
10. R. N. Haward, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 219, 1969.
11. R. Simha, A. J. Havlik, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 197, 1964.
12. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B12**, 102, 1970.
13. M. Dole, J. Polymer Sci., **C18**, 57, 1967.
14. В. Wunderlich, J. Chem. Phys., **37**, 2429, 1962.
15. И. В. Сочава, Вестник ЛГУ, 1964, № 10, 56.
16. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpol. Forsch., **3**, 196, 1963.
17. R.-J. Roe, J. Phys. Chem., **64**, 2013, 1968.
18. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, J. Appl. Phys., **34**, 90, 1963.
19. G. T. Furukawa, M. L. Reilly, J. Res. Natl. Bur. Standards, **55**, 127, 1955.
20. F. Danusso, G. Gianotti, Makromolek. Chem., **61**, 164, 1963.
21. G. Moraglio, J. Brzezinski, J. Polymer Sci., **B2**, 1105, 1964.
22. G. Gianotti, A. Capizzi, Europ. Polymer J., **4**, 677, 1968.
23. T. G. Fox, S. Loshaek, J. Polymer Sci., **15**, 371, 1955.
24. F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., **69**, 2657, 1965.
25. Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладников, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., **A9**, 483, 1967.
26. P. Mason, Polymer, **5**, 625, 1964.
27. L. A. Wood, N. Bekkedahl, J. Polymer Sci., **B5**, 169, 1967.
28. G. Allen, C. Booth, C. Price, Polymer, **8**, 397, 1967.
29. G. Allen, C. Booth, M. N. Jones, D. J. Marks, W. D. Taylor, Polymer, **5**, 547, 1965.
30. R. H. Beaumont, B. Clegg, G. Gee, J. B. M. Herbert, D. J. Marks, R. C. Roberts, D. Sims, Polymer, **7**, 401, 1966.
31. G. Allen, C. Booth, S. J. Hurst, M. N. Jones, C. Price, Polymer, **8**, 391, 1967.
32. W. Braun, K.-H. Hellwege, W. Knapp, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **215**, 10, 1967.
33. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Б. Е. Мюллер, Л. В. Мозжухина, Высокомолек. соед., **B10**, 900, 1968.
34. D. Sims, Polymer, **6**, 220, 1964.
35. C. A. Clegg, D. R. Gee, T. P. Melia, A. Tyson, Polymer, **9**, 501, 1968.
36. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Всесоюзное совещание по тепло- и массообмену, Киев, 1971.
37. В. П. Привалко, Диссертация, 1970.
38. В. П. Привалко, Высокомолек. соед., **A14**, 1235, 1972.

METHOD FOR ESTIMATION OF THE HEAT CAPACITY OF LINEAR POLYMERS IN AMORPHOUS STATE

V. P. Privalko, Yu. S. Lipatov

Summary

An empirical method based on the corresponding states principle is proposed for estimation of the heat capacity of the melts of linear polymers from their molecular structure parameters.

УДК 536.7:541.64

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР

A. A. Tagor, T. N. Sholoxovich, M. B. Tsilipotkina

Вопросы надежности полимерных композиций связаны с их термодинамической устойчивостью или термодинамической совместимостью полимеров друг с другом, которая при постоянных давлении и температуре может быть оценена их свободной энергией смешения ΔG . Для термодинамически устойчивых систем $\Delta G < 0$, и чем больше ее абсолютное значение, тем устойчивее система. Для процесса смешения полимера друг с другом величину ΔG прямыми методами определить нельзя, и такие данные отсутствуют.