

Константы сополимеризации, рассчитанные по интегральному уравнению Майо — Льюиса на ЭВМ приведены в таблице, из которой видно, что растущий полимерный радикал, заканчивающийся звеньями ДЭБФ (ДББФ), реагирует только с «чужим» мономером ($r_1 = 0$). Подтверждением служит и то обстоятельство, что гомополимеры ДЭБФ и ДББФ не удалось получить нагреванием при 70° в течение 50 час. в присутствии ДАК (1 вес. %). Растущий полимерный радикал, оканчивающийся звеном МА, реагирует со «своим» мономером примерно в 11 раз быстрее, чем с мономером ДЭБФ. Из сравнения значений $1/r_2$ видно, что ДББФ несколько более активен по отношению к радикалу МА, чем ДЭБФ.

Выходы

1. Вычислены константы сополимеризации диэтилового и бутилового эфиров 3-метилбутадиен-1,2-фосфоновой кислоты (M_1) с метилакрилатом (M_2) $r_1 = 0$, $r_2 = 10,5$ и $r_1 = 0$, $r_2 = 8,3$ соответственно, что указывает на незначительную активность фосфорсодержащего компонента при сополимеризации с метилакрилатом.

2. Показано, что замена алкадиеновой группы на алленовую в фосфорсодержащих мономерах снижает их сополимеризационную способность с метилакрилатами.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
16 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, Т. К. Соловьев, Высокомолек. соед., Б11, 712, 1969.
2. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, С. Д. Шенков, И. С. Охрименко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б11, 913, 1969.
3. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 37, 1898, 1967.
4. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. М. Яковенко, Ж. общ. химии, 35, 1210, 1965.
5. В. М. Игнатьев, И. А. Зейлигер, Л. Н. Воробьев, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 39, 2433, 1969.
6. П. Вацулек, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.

УДК 541.64

ЗАКОН ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

О. Л. Кухто, В. Я. Дударев, Б. Н. Сынзыныс

Известно, что ангармонизм колебаний атомов определяет теплопроводность, тепловое расширение и другие свойства кристаллов. Термодинамика связывает коэффициент объемного расширения α_v кристаллов с теплоемкостью C_v , так называемым законом Грюнайзена

$$\alpha_v = \gamma_g \frac{C_v}{B_t V}, \quad (1)$$

где B_t — объемный изотермический модуль, равный обратной величине сжимаемости, а V — удельный объем.

Для металлических и ионных кристаллов экспериментальные данные в широком интервале температур хорошо согласуются с уравнением (1)

при постоянном значении коэффициента пропорциональности γ_c , называемого коэффициентом Грюнайзена [1]. В случае полимеров экспериментальные данные [2] свидетельствуют о сильной температурной зависимости коэффициента Грюнайзена

$$\gamma_c = a_c V B_T / C_v \quad (2)$$

Однако на основании этих фактов еще нельзя сделать вывод о неприменимости закона Грюнайзена к полимерам.

Поскольку тепловые свойства полимеров определяются в основном силами межмолекулярного взаимодействия, то в соответствии с предположениями автора работы [2], нами в данной работе была исследована температурная зависимость всех входящих в γ_c величин для полиэтилена с учетом той части теплоемкости C_v , которая обусловлена межмолекулярными колебаниями.

Определение факторов, влияющих на коэффициент Грюнайзена. Для полиэтилена величина a_c в интервале температур 10–300° К изменяется примерно на порядок [2]. При этом тепловое расширение имеет сильно анизотропный характер: сжатие вдоль оси молекул на два порядка меньше расширения, перпендикулярного оси. Поэтому нельзя определить вклад в теплоемкость на основе представлений об изотропном характере колебаний в полиэтилене.

Очевидно, что оптические колебания полиэтиленовых цепей не могут быть ответственны за тепловое расширение кристалла. Вместе с тем правильный учет влияния акустической части фононного спектра на расширение решетки требует конкретизации происхождения и роли отдельных низкочастотных колебаний.

Для более строгого определения вклада различных колебаний в тепловое расширение воспользуемся результатами группового анализа решетки полиэтилена [3]. Нормальные колебания полиэтилена приведены на рис. 1. Из них 12 типов колебаний являются низкочастотными, однако все они дают отнюдь не равнозначный вклад в расширение решетки. Эти низкочастотные колебания можно разделить на 3 группы: 1) внутрицепочечные скелетные колебания (aA_g , aB_{3g} , aB_{1g} , aB_{2g}); 2) крутильные колебания (bA_g , bB_{3g}); 3) трансляционные колебания (bB_{1u} , bB_{2u} , vB_{1u} , vB_{2u} , vA_u , vB_{3u}). Расчет указанных колебаний произведен в работе [4].

Внутрицепочечные колебания не дают вклада в линейное расширение. Точно также не должны давать вклад вращения молекул как целого, так как они не связаны с перемещением центров тяжести молекул друг относительно друга. Из оставшихся шести типов колебаний вклад в линейное расширение должны давать колебания в плоскости xy , перпендикулярной оси молекулы, т. е. колебания bB_{1u} , bB_{2u} , vB_{1u} , vB_{2u} . Трансляционными колебаниями (vA_u , vB_{3u}) вдоль оси c , совпадающими с осью молекулы, можно преигнорировать вследствие малого линейного расширения. Так как полное число колебаний равно 36, то на эти четыре колебания должно приходиться $1/9$ высокотемпературного предела мольной теплоемкости полиэтилена, т. е. R .

Таким образом, при определении вклада в теплоемкость оставшиеся четыре активные колебания, ответственные за тепловое расширение, должны по терминологии Тарасова [5] рассматриваться как колебания двухмерного континуума. Вместе с тем очевидно, что особенно в области

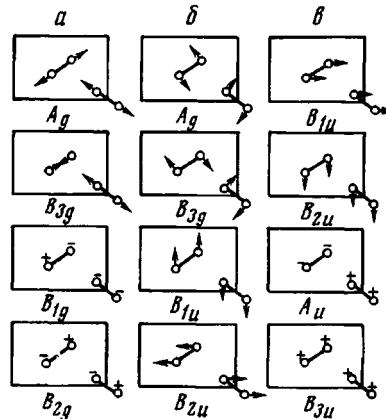


Рис. 1. Схема нормальных колебаний кристалла полиэтилена (см. текст)

низких температур, должен проявиться и вклад трехмерных колебаний всего полимерного кристалла. Поэтому ниже при вычислении теплоемкости мы будем использовать функции вида

$$C_{2(3)} = D_2(\theta_2 / T) - (\theta_3 / \theta_2)^2 [D_2(\theta_3 / T) - D_3(\theta_3 / T)], \quad (3)$$

где θ_2 и θ_3 — характеристические температуры для двух- и трехмерного дебаевского континуума соответственно.

Из-за отсутствия непротиворечивых литературных данных об a_b , которые были бы получены в интервале температур от 0 до 400°К на одном образце, мы провели рентгенографическое измерение коэффициентов линейного расширения вдоль осей a и b в области температур -100 — 130 ° (рис. 2).

По измеренным значениям a_a и a_b вычислен коэффициент объемного расширения $a_v \approx a_a + a_b$.

Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными [6, 7], однако в целом данные [6] представляются менее надежными, так как в области температур -196 — -70 ° они были получены с помощью интерполяции по двум точкам, в результате чего при температуре жидкого азота получено отрицательное значение a_b .

При более низких температурах мы будем использовать

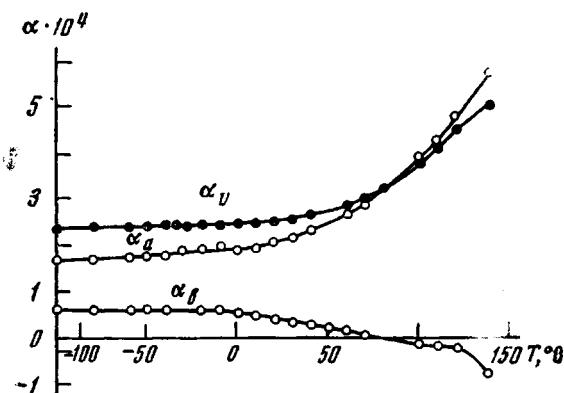
Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов линейного и объемного расширения кристаллической фазы полиэтилена, полученная рентгенографически на дифрактометре УРС-50 ИМ

данные [7] по коэффициенту линейного расширения макроскопического образца, так как согласно [8] значения a_c , полученные дилатометрическим и рентгенографическим методами, совпадают. Отсюда следует также совпадение значений a_c для кристаллических и аморфных участков образца.

Данные разных авторов по упругим модулям полиэтилена значительно различаются [9—11]. Однако в данном случае нас интересует температурная зависимость коэффициента B_t , а не его абсолютная величина. По оценкам Китайгородского и других [12] изменение B_t в интервале температур 0 — 300 °К не превышает 7—8%. Поэтому мы использовали линейную интерполяцию модуля в этом интервале температур, считая, что это не должно существенно влиять на конечный результат.

Температурная зависимость γ Результаты расчета температурной зависимости коэффициента Грюнайзена приведены на рис. 3. Обращает на себя внимание постоянство γ_c в интервале температур 50 — 300 °К и характерное возрастание γ_c в области низких и высоких температур.

Ввиду хорошей воспроизводимости данных по a_c , полученных в независимых экспериментах, возможная неточность конкретных значений a_c , использовавшихся при расчете, не может объяснить полученные подъемы γ_c . Так как в области высоких температур, независимо от особенностей колебательного спектра, теплоемкость должна стремиться к постоянному пределу, то высокотемпературный подъем γ_c так или иначе должен быть связан с приближенностью использовавшихся при расчете значений B_t или с изменением характера взаимодействия между отдельными молекулами вследствие значительного усиления крутильных колебаний, о чем можно судить по температурным изменениям параметров



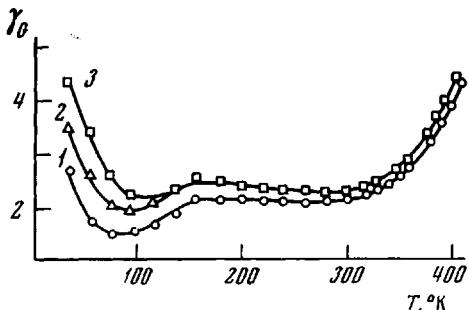
решетки полиэтилена [13], а также по рентгенографическим исследованиям нормальных парафинов [14].

Значения B_T в области низких температур можно считать постоянными, поэтому возрастание γ_c должно быть связано с другими параметрами.

При расчете теплоемкости параметры θ_2 , θ_3 выбирались так, чтобы вычисленные значения C_v при низких температурах соответствовали экспериментальным значениям теплоемкости кристаллической фазы [15]. Поэтому подъем γ_c можно объяснить в предположении, что при низких температурах коэффициенты объемного расширения аморфной и кристаллической фаз различны. Другая возможная причина может быть связана с вкладом микропор в объемное расширение образца [16]. С этой точки

Рис. 3. Рассчитанная температурная зависимость коэффициента Грюнайзена для полиэтилена при $\theta_2 = 274$ (1); 360 (2); 420 (3) и $\theta_3 = 80$ (1); 46 (2) и 34° (3)

Значения θ_2 получены из условия совпадения вычисленных значений теплоемкости C_v с экспериментальными данными [15] для теплоемкости кристаллической фазы полиэтилена при низких температурах



зрения желательно было бы провести точное измерение a_v для образцов с различной степенью кристалличности.

Представляет интерес зависимость γ_c от изменений θ_2 . При малых θ_2 коэффициент Грюнайзена испытывает в области температур 50–120° К провал, который значительно уменьшается при $\theta_2 = 420^\circ$ К (рис. 3). В то же время вычисленные в работе [4] дисперсионные кривые для решеточных колебаний полиэтилена ограничены областью частот 80–100 см^{-1} , что соответствует значениям $\theta \sim 100–130^\circ$ К. При выяснении возможных причин различия указанных значений θ следует иметь в виду, что вычисление частот решеточных колебаний в [4] производилось с учетом колебаний, распространяющихся перпендикулярно осям молекул. Фактически колебания кристаллической решетки полимера, распространяющиеся под углом к осям молекул, также должны влиять на расширение решетки. По характеру движения атомов такие колебания связаны с деформациями изгиба молекул, и этим колебаниям должны соответствовать более высокие значения θ_2 . К сожалению, результаты расчета фонового спектра полиэтилена с учетом указанных колебаний отсутствуют.

Авторы выражают благодарность С. П. Соловьеву за обсуждение результатов работы.

Выводы

Показано, что учет специфических особенностей кристалла полиэтилена делает применимым к нему закон Грюнайзена.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов, Физика твердого тела, Изд-во МГУ, 1961.
2. R. E. Barker, J. Appl. Phys., 38, 4234, 1967.
3. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, J. Chem. Phys., 25, 549, 1956.
4. S. Enomoto, M. Asahina, J. Polymer Sci., A2, 3523, 1964.

5. B. B. Тарасов, Ж. физ. химии, 26, 111, 1950.
6. P. R. Swan, J. Polymer Sci., 56, 403, 1962.
7. R. J. Corruccini, J. J. Gniewek, Thermal Expansion of Technical Solids at Low Temperatures, Monograph, 29, 1961.
8. E. A. Cole, D. R. Holmes, J. Polymer Sci., 46, 147, 1960.
9. T. H. K. Bargop, Phil. Mag., 46, 720, 1955.
10. J. Sacurada, T. Ito, K. Nakamane, J. Polymer Sci., C15, 75, 1966.
11. A. Odajima, T. Maeda, J. Polymer Sci., C15, 55, 1966.
12. А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 6, 507, 1961.
13. Ли Ли-Шен, Н. С. Андреева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.
14. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
15. J. R. Tucker, W. Reese, J. Chem. Phys., 46, 1388, 1967.
16. F. Bueche, J. Chem. Phys., 36, 2940, 1962.

УДК 541.64:543.422.23

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВОДОРОДА И ФТОРА ПОЛИТРИФТОРЭТИЛЕНА

Э. Г. Зотиков, В. Н. Карабин, В. Л. Максимов

Спектры ЯМР фторсодержащих полимеров осложнены спин-спиновым взаимодействием (ССВ) между ядрами фтора и водорода. Устранение ССВ методом двойного ядерного резонанса значительно облегчает интерпретацию спектров. В настоящей работе делается попытка, используя

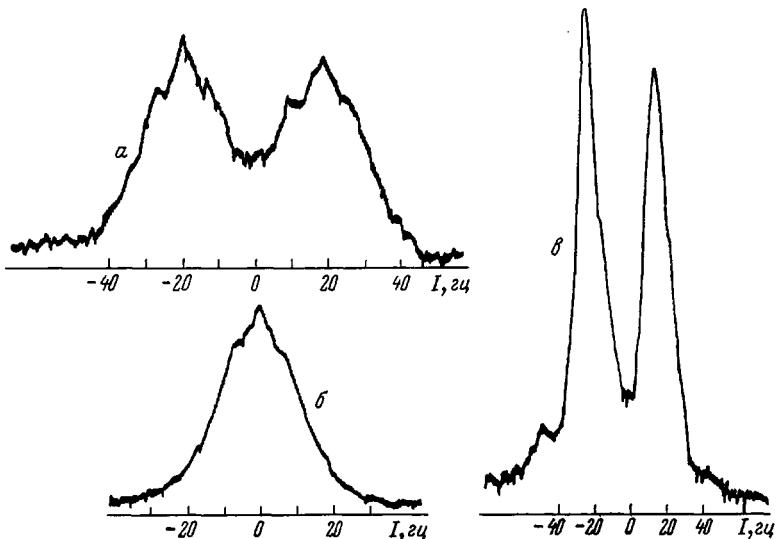


Рис. 1. Спектр ЯМР H^1 (40 MHz) раствора ПТФЭ в ГФБ (100 mg/ml) без подавления ССВ с ядрами F^{19} (a); устранено взаимодействие со фтором CF^- (б) и CF_2 -групп (в) (видны сателлиты от вращения образца)

этот метод, объяснить спектр политетрафторэтилена (ПТФЭ). Работа выполнена на усовершенствованном спектрометре ЯМР-535 [1] с использованием аппаратуры собственной конструкции авторов для двойного протон-фторного и фтор-протонного резонанса.

Спектр ЯМР H^1 воскообразного образца ПТФЭ (рис. 1, a), растворенного в гексафторбензоле (ГФБ), представляет собой дублет с расщеплением $I_{H-C-F} = 41,7$ Гц из-за взаимодействия протона с фтором CF -группы.