

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

Для теоретического описания теплового расширения полимеров необходимы уравнения состояния. Предложенное в [1] уравнение состояния для полиэтилена (ПЭ) построено по аналогии с уравнением состояния для изотропных твердых тел Ми—Грюнайзена [2] и неприменимо для расчета параметров кристаллической решетки. Если ввести в рассмотрение механическую модель макромолекулы ПЭ с фиксированными валентными связями и углами, то можно получить из теоремы вириала Клаузуса следующее уравнение состояния макромолекулы в кристаллической решетке: $kT = (p+F)f + 2A\lambda f^2$, в котором k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, p — сила внешнего давления и F — средняя сила межмолекулярного притяжения в расчете на одну группу $-\text{CH}_2-$, $A = [4U \cos(\theta/2)]/l^2 \sin^2 \theta$, где U — потенциальный барьер внутреннего вращения звеньев, θ — разность между 180° и валентным углом, l — длина связи $\text{C}-\text{C}$, λ — геометрический коэффициент, равный $4,88 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, f — величина зазора между молекулами в направлении, перпендикулярном *транс*-положению рассматриваемой макромолекулы. При этом сокращение длины макромолекулы в расчете на одно звено выражается формулой $\Delta L = \lambda f^2$. Из уравнения состояния вытекает выражение для величины межмолекулярного зазора

$$f = \left\{ [(p+F)^2 + 8A\lambda kT]^{1/2} - (p+F) \right\} / 4\lambda A \text{ м},$$

где отдельные величины имеют значения $p = 5,8 \cdot 10^{-15} \text{ н}$ при давлении 1 бар, $F = 0,26 \cdot 10^{-11} \text{ н}$, $A = 5,03 \cdot 10^{-10} \text{ н}$.

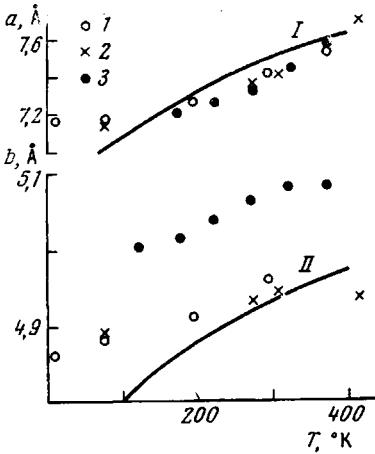
Используя из экспериментальных данных тип решетки и значение угла между плоскостью зигзага цепи макромолекулы и осью b , равное 41° [3], из геометрических рассмотрений найдены температурные зависимости параметров решетки ПЭ $a = 6,57 + 1,04f$, $b = 4,64 + 0,33f$, где значения f выражены в Å. На рисунке эти зависимости сопоставлены с экспериментальными данными [4—6]. Расхождение теоретических и экспериментальных значений в интервале от 100 до 400°K не превышает 3%. Для параметра c теоретические значения сокращений, равные $2\lambda f^2$, совпадают по порядку величин с экспериментальным значением, равным $5,2 \cdot 10^{-15} \text{ м}/\text{град}$ [6].

Поступило в редакцию
4 II 1974

K. H. Kan

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Pastine, J. Chem. Phys., 49, 3012, 1968.
2. Б. Н. Жарков, В. А. Калинин, Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, «Наука», 1968.
3. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
4. M. Chen, W. Hansen, P. Romo, J. Chem. Phys., 51, 425, 1969.
5. P. Swan, J. Polymer Sci., 56, 403, 1962.
6. E. Cole, D. Holmes, J. Polymer Sci., 46, 245, 1960.



Температурные зависимости параметров a (I) и b (II) в кристаллической решетке полиэтилена по данным [4] (1); [5] (2) и [6] (3)