

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 7

УДК 546.291:541.64

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ
ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ*П. Д. Голубъ, И. И. Перепечко*

Из акустических измерений рассчитаны основные теплофизические характеристики (дебаевские температуры, удельные теплоемкости, коэффициенты теплового расширения, параметры Грюнайзена) ряда полимеров, удовлетворительно согласующиеся с соответствующими параметрами, полученными из прямых калориметрических измерений. Показано, что найденные теплофизические характеристики определяются химическим строением и структурой полимеров. Вблизи 0° К обнаружено резкое увеличение параметра Грюнайзена, свидетельствующее о весьма эффективном межмолекулярном взаимодействии и всплеске ангармоничности в исследованных полимерах.

Развитие современной авиационной, космической и криогенной техники невозможно представить без использования полимерных материалов. В связи с этим необходимо знать теплофизические свойства таких материалов в области очень низких температур. До настоящего времени имеются весьма немногочисленные данные по теплофизическим свойствам, в частности по удельной теплоемкости полимеров, которая при низких температурах определялась, как правило, прямыми измерениями с помощью адиабатических калориметров [1, 2]. Сложное конструктивное

Характеристика исследованных полимеров

Образец, №	Полимер	ρ , г/см ³	$M \cdot 10^{-3}$	Образец, №	Полимер	ρ , г/см ³	$M \cdot 10^{-3}$
1	Найлон-6	1,143	30	6	ПВХ	1,389	60
2	Найлон-6,10	1,094	16	7	Полистирол	1,053	280
3	Найлон-7	1,106	25	8	ПММА	1,186	64
4	Найлон-11	1,036	.18	9	Поливинилиденфторид	1,780	170
5	Найлон-12	1,027	22	10	Поливинилфторид	1,402	24

оформление и большая трудоемкость измерений являются основной причиной малого количества исследований в этом направлении. Задача многое облегчается при использовании акустических методов исследования, которые открывают возможность расчета таких теплофизических констант, как дебаевские температуры θ_D , удельные теплоемкости C , коэффициенты термического расширения α и параметры Грюнайзена γ .

С этой целью нами проведены измерения скорости продольных c_p и сдвиговых волн c_s в ряде кристаллических полиамидов, характеристики которых приведены в таблице.

Измерения проводили в интервале температур 4,2–240° К на частоте 5 Мгц с точностью ~1%.

Одной из важнейших тепловых характеристик полимеров, применяющейся при решении многих задач квантовой термодинамики, является

$$\theta_D = \frac{hv_{\max}}{k}, \quad (1)$$

где k и h – постоянные Больцмана и Планка соответственно, v_{\max} – максимальная частота колебаний твердого тела, рассматриваемого как упругий континуум. Заметим, что строгое определение дебаевской температуры возможно лишь вблизи 0° К, где отсутствует дисперсия акустических волн.

Дебаевскую температуру изотропного поликристаллического твердого тела можно рассчитать из акустических измерений по формуле [3]

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3P}{4\pi} \cdot \frac{N_p}{M} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{c_c^3} + \frac{1}{c_{II}^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

где N – число Авогадро, P – число атомов в молекуле. В выражение (2) входят значения M и P , определение которых для полимеров затруднительно. Задача упрощается, если исходить из следующих рассуждений. Пусть среднее число повторяющихся элементов цепи в одной макромолекуле полимера будет n , а молекулярный вес одного такого элемента M_0 , тогда молекулярный вес полимера M можно представить как $M=M_0 \cdot n$. В свою очередь $P=P_0 \cdot n$, где P_0 – число атомов в повторяющемся элементе цепи. В этом случае $M/P=M_0/P_0$. Таким образом, имеющиеся данные по скорости продольных и сдвиговых ультразвуковых волн в исследованных нами полимерах при температуре жидкого гелия можно использовать для расчета дебаевских температур этих полимеров по формуле (2).

Из рисунка, *a* следует, что наиболее высокие значения дебаевских температур при 4,2° К соответствуют полиамидам. Для этих же полимеров является характерным сравнительно большое изменение θ_D с температурой. Повышение температуры от 4,2 до 240° К вызывает уменьшение значений дебаевской температуры полиамидов в ~1,3 раза. Обращает на себя внимание тот факт, что у полиамидов вблизи 4,2° К на температурной зависимости θ_D наблюдается плато, т. е. участок, где θ_D не зависит от температуры. Заметим, что этим же полимерам соответствуют малые величины отношений M_0/P_0 .

У остальных полимеров с увеличением отношений M_0/P_0 дебаевские температуры при 4,2° К, как правило, имеют более низкие значения. Исключение составляет лишь полистирол. Повышение температуры до 240° К приводит к изменению θ_D таких полимеров не более чем на 20%.

Если исходить из уравнения (1), то можно полагать, что самый широкий частотный спектр соответствует линейным полиамидам, причем в некоторой области температур вблизи 4,2° К он остается неизменным. У полимеров же, имеющих в боковых цепях отдельные атомы или группы атомов, дебаевский спектр частот смещается к более низким частотам. Движение таких боковых привесков при самых низких температурах вносит заметный вклад в распределение частот колебаний, снижая v_{\max} с повышением температуры, начиная непосредственно от 4,2° К.

Имея данные о дебаевских температурах полимеров, можно рассчитать температурные зависимости их удельных теплоемкостей. Согласно существующим теориям теплоемкости цепочечных структур [4, 5], вблизи 0° К мольная теплоемкость полимеров должна изменяться с температурой по кубическому закону, т. е. $C = \frac{12}{5} \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$. В области температур, превышающих температуру жидкого гелия, большинство экспериментальных результатов по удельной теплоемкости полимеров хорошо описывается теорией Тарасова [5]. Пользуясь этой теорией, мы рассчитали мольные теплоемкости исследованных полимеров в интервале температур 4,2–240° К по формуле

$$C = \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^3,$$

где $\theta_1=1,5 \theta_D$. Вычисленные значения C для полимеров представлены на рисунке, *b*. Из этих значений были рассчитаны и удельные теплоемкости C_p .

Сопоставление результатов, полученных из акустических измерений, с данными по теплоемкости, определенными прямыми калориметрическими измерениями, устанавливает некоторое различие этих величин. Так, удельные теплоемкости полистирола и ПММА, измеренные в работах [1], превышают значения, найденные нами, в $\sim 1,5$ –2 раза. Намного лучше согласуются с нашими данными результаты, относящиеся к удельной теплоемкости ПВХ [2]. Особенно хорошее совпадение в этом случае отмечается в низкотемпературной области (до 150°K). Повышение температуры до 240°K приводит к различию этих величин до 25%. Расхождение акустических и калориметрических значений удельной теплоемкости полимеров может возникать по двум причинам. С одной стороны, в теплоемкость могут вносить вклад не только дебаевский спектр, но и другие виды колебаний, наличие которых возможно при низких температурах. С другой стороны, различие может быть обусловлено ангармонизмом, который не учитывает теорию Дебая.

Особенно важным параметром, характеризующим тепловые свойства полимеров, является параметр Грюнайзена γ , который непосредственно связан с потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Для аморфных жесткоцепных полимеров с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между цепями такая связь может быть записана в виде [6]:

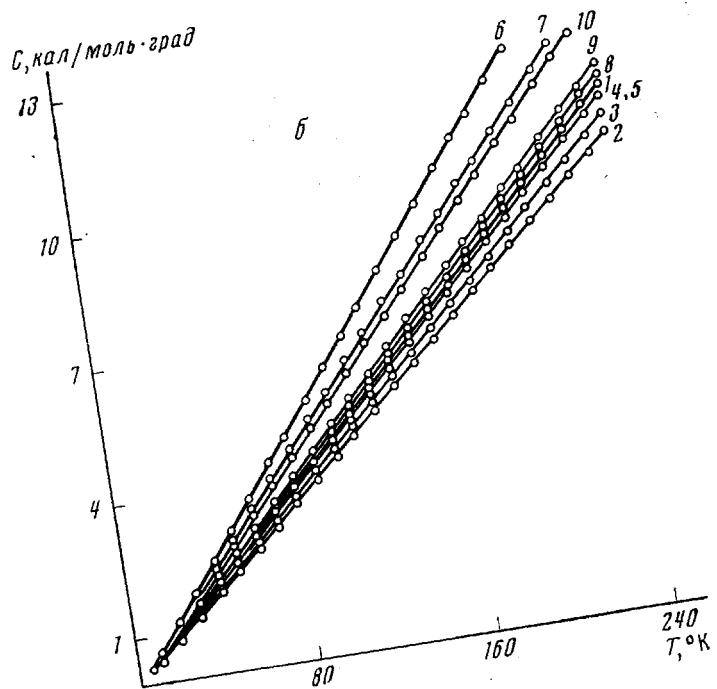
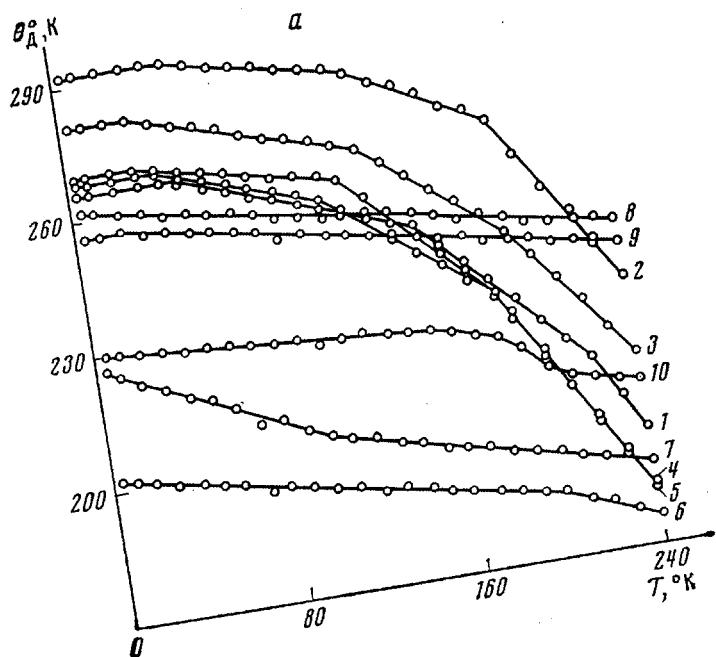
$$\gamma = \frac{m + n + 2}{4}, \quad (3)$$

где m и n – показатели степени в потенциале взаимодействия. Для изотропной упругой среды параметр Грюнайзена является скалярной величиной и определяется либо из данных по скоростям продольных и сдвиговых волн, измеренных при различных давлениях $\gamma = -\partial\theta_d/\partial V$ (V – объем), либо через коэффициент линейного расширения α по уравнению состояния твердых тел $\gamma = 3\alpha K_s/\rho C_p$. Последнее выражение позволяет определить параметр Грюнайзена из акустических измерений. Действительно, с рассчитана выше, модуль всестороннего сжатия K_s довольно просто выражается через $c_{\text{пп}}$ и c_c . Кроме того, существует определенная связь между акустическими параметрами и коэффициентом линейного расширения полимеров. Баркер [7] установил, что коэффициент α и модуль Юнга E полимера, который подобно K_s рассчитывается из скоростей $c_{\text{пп}}$ и c_c [8], приближенно связаны между собой уравнением

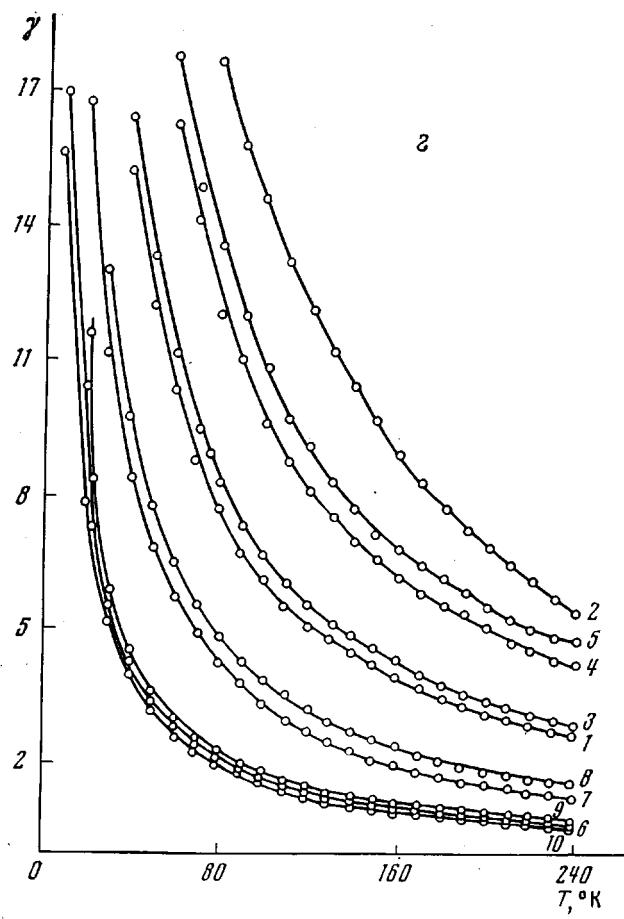
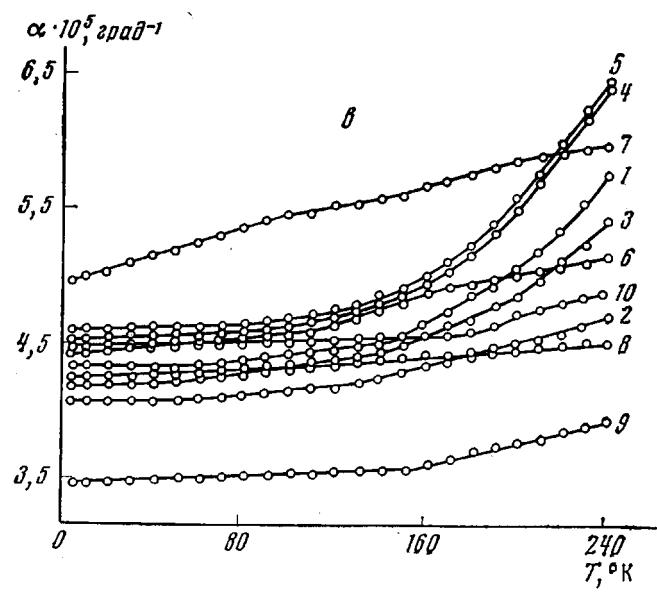
$$E \cdot \alpha^2 = 150 \text{ эрг}/\text{см}^3 \cdot \text{град}^2 \quad (4)$$

Достоверность соотношения (4) для полимеров следует из сравнения значений α , полученных из акустических измерений (рисунок, в) и найденных ранее прямыми измерениями [9]. Сопоставляемые величины α для выбранных полимеров довольно близки друг к другу и в области температур, охватываемых экспериментом, отличаются не более чем на 15%. Особенно хорошее совпадение сравниваемых величин наблюдается при температурах, близких к $4,2^{\circ}\text{K}$. Отмечающиеся различия, кроме приближенного характера соотношения (4), могут быть обусловлены также различной плотностью сопоставляемых образцов.

Таким образом, наличие данных по скоростям продольных и сдвиговых волн в исследованных полимерах позволило нам приблизенно рассчитать температурные зависимости параметров Грюнайзена этих веществ. Анализируя полученные результаты (рисунок, в), можно сделать вывод, что наиболее высокие значения γ во всем интервале температур соответствуют полиамидам. Это не удивительно, поскольку для таких полимеров характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное наличием водородных связей. С понижением температуры значения γ у всех полимеров возрастают. Причем наиболее резкое возрастание наблюдается в области очень низких температур, где значения γ



Зависимость θ_D (a), C (б), α (в) и γ (г) для исследованных полимеров от температуры. Цифры у кривых — номера образцов в таблице



становятся довольно внушительными. Поскольку параметр Грюнайзена связан с потенциалом межмолекулярного взаимодействия (уравнение (3)), то относительное увеличение его при понижении температуры свидетельствует об усилении при этом эффективности межмолекулярного взаимодействия в полимерах. Кроме того, достаточно высокие значения γ при температурах вблизи $4,2^{\circ}\text{K}$, указывающие на сильный ангармонизм в полимерах при таких условиях, противоречат привычным представлениям [10], согласно которым ангармонизм вблизи 0°K должен сводиться к нулю. Тем не менее такие значения γ были получены нами из рассмотрения уравнения состояния твердых тел, которое, вообще говоря, справедливо как раз в области очень низких температур. Следовательно, резкий всплеск ангармонизма, наблюдаемый в полимерах вблизи $4,2^{\circ}\text{K}$, по-видимому, является вполне реальным фактом, который требует самого пристального внимания.

Подобное возрастание параметра Грюнайзена с приближением температуры к 0°K наблюдалось Баркером [7] в полистироле и полиэтилене. При комнатной температуре, согласно [7], значения γ полистирола и ПММА близки к единице. Аналогичные результаты при 20° получены авторами работы [11], где для ПММА $\gamma=0,8$, а для найлона-6 $\gamma=0,91$. Из наших данных, полученных при комнатной температуре, γ получаются также близкими к единице, но они несколько превышают значения параметра Грюнайзена, приведенные в [7] и [11]. Еще более высокие значения γ (~ 4) для полистирола и ПММА получены в работах Вады и сотр. [12], которые определяли этот параметр из зависимости скорости звука от давления. Более того, авторы работы [12] делают вывод о том, что с возрастанием температуры γ возрастает, чего не наблюдается ни в наших расчетах, ни в работах [7, 10].

Такое заключение, видимо, справедливо лишь для ограниченного интервала температур, а именно вблизи температуры стеклования полимеров, так как при переходе через температуру стеклования γ полимеров проходят через максимум [11]. Учитывая, что исследования [12] проведены в интервале $20\text{--}80^{\circ}$, а температура стеклования ПММА и полистирола составляет 100 и 81° соответственно [13], можно понять наблюдаемый здесь эффект возрастания γ с повышением температуры. Однако обобщать такой вывод на более широкий интервал температур вряд ли имеет смысл.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
15 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Сочава, О. Н. Трапезникова, Вестник ЛГУ, 1961, № 10, 70; 1964, № 10, 56.
2. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, В. А. Бударина, Высокомолек. соед., A9, 488, 1967.
3. У. Мэзон, Динамика решетки, «Мир», 1968, стр. 46.
4. И. М. Либшиц, Ж. эксп. и теорет. физики, 22, 471, 1952.
5. В. В. Тарасов, Ж. физ. химии, 24, 111, 1950.
6. R. Barker, J. Appl. Phys., 39, 1922, 1968.
7. R. Barker, J. Appl. Phys., 34, 107, 1963.
8. Л. Д. Ландау, Е. И. Либшиц, Теория упругости, «Наука», 1965, стр. 8.
9. М. П. Малков, И. Б. Данилов, А. Г. Зельдович, А. Б. Фрадков, Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения, Энергоиздат, 1963, стр. 79.
10. Ч. Кигтель, Введение в физику твердого тела, ГИТЛ, 1957, стр. 114.
11. S. R. Urzendowski, A. H. Guenter, J. R. Asay, Polymer Preprints, 9, 878, 1968.
12. Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, S. Nagai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 201, 1969.
13. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 194.