

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XIX

1977

№ 12

УДК 541.64 : 536.63

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Эскин В. Е., Киппер А. И.

Изучение теплоемкости полимеров в связи с их химическим строением имеет не только прикладное, но и теоретическое значение, поскольку эта величина тесно связана с внутримолекулярным движением, а для полимеров в конденсированном состоянии — также с их структурой [1, 2]. Теплопоглощение макромолекул обусловлено межатомными колебаниями (оптическая ветвь), колебаниями скелетных атомов цепи и гош-трансизомеризацией. Для полимеров в расплаве сюда добавляется теплопоглощение, сопутствующее образованию микропустот («дырочный» механизм). Теплоемкость стеклообразного состояния, как правило, не равновесна и зависит от термической предыстории образца. Кроме того, теплоемкость полимеров заметно зависит от степени кристалличности. Во всех случаях необходимо, конечно, принимать во внимание различие между теплоемкостью, измеряемой при постоянном объеме  $C_p$ , и теплоемкостью при постоянном давлении  $C_v$ , непосредственно связанной с большинством указанных выше механизмов поглощения тепла.

Измерение теплоемкости макромолекул в растворе позволяет обойти при интерпретации результатов трудности, связанные с влиянием кристалличности и неравновесностью стеклообразного состояния. Измерение же в расплавах возможно не во всех случаях: для ряда практически важных полимеров деструкция начинается ранее достижения температуры размягчения. Кроме того, экспериментирование с расплавами полимеров методически сложнее, чем с растворами.

Пользуясь методикой измерения теплоемкости полимеров в растворе, изложенной в работе [3], мы определили  $C_p$  для 22 полимеров, полученных, как правило, радикальной полимеризацией, с молекулярной массой от  $0,14 \cdot 10^5$  (ПЭ) до  $6 \cdot 10^5$ . Последнюю определяли по величине характеристической вязкости, используя соотношения  $M=f([\eta])$ , имеющиеся в литературе [4].

Из результатов измерений (табл. 1) можно прежде всего сделать вывод о практическом совпадении величин  $C_p$ , полученных для полимеров в растворе и расплаве [3]. Отсюда следует, что характер внутримолекулярного теплового движения, ответственного за теплопоглощение, не претерпевает сколь-либо существенного изменения при переходе из расплава в раствор.

Рассмотрение представленных в табл. 1 данных позволяет сделать некоторые выводы о характере изменения удельной теплоемкости  $C_p$  при модификации структуры полимера. Наибольшей величиной  $C_p = -0,54 \text{ кал/г.град}$  обладает ПЭ — простейший по структуре полимер. Обрамление цепи макромолекулы боковыми группами снижает  $C_p$ , что хорошо прослеживается в ряду ПЭ — ПП — ПИБ. Введение в полимер ароматических групп или тяжелых атомов (хлор) снижает  $C_p$  от величины  $\approx 0,40 - 0,45$  до  $\approx 0,30 - 0,35$ . В ряду полиалкилакрилатов с разной длиной бокового заместителя (ПА-1, ПА-10, ПА-16) удлинению боковой метиле-

Таблица 1

Величины  $C_p$ ,  $C_0$ ,  $C_p$  и  $C_v$  для полимеров в растворе (толуол, 20–50°)

Полимер	$C_p$ , кал/г·град	$C_0$	$C_p$ , кал/моль·град	$C_v$ , кал/моль·град	$\Delta$ , %
ПЭ <sup>1</sup>	0,54	0,8	15,2	13,6	-5
ПП	0,49	1,5	20,8	17,8	4,5
ПИБ	0,46	1,3	25,6	23,0	7,4
ПЭО	0,50	1,3	22,0	19,4	-
ПВА	0,45	2,6	38,8	33,6	7,4
Полиметилакрилат (ПА-1)	0,40	2,3	34,2	29,6	5,0
ПА-10	0,45	7,9	94,5	78,7	7,0
ПА-16	0,49	9,9	145,0	125,2	4,5
ПМА-1	0,43	2,1	42,7	38,5	4,5
ПМА-12	0,46	8,0	117,0	101,0	2,7
ПМА-16	0,45	9,3	140,0	121,4	4,8
ПС	0,38	2,9	39,6	33,8	1,0
Поливинилциклогексан (атакт.) <sup>2</sup>	0,36	3,1	40,0	33,8	-
Поли- $\alpha$ -метилстирол	0,38	2,1	44,8	40,6	1,7
Поливинилнафталин	0,35	2,5	53,6	48,6	1,4
Полифенилметакрилат	0,37	2,6	60,0	54,8	1,0
Полинафтилметакрилат	0,36	2,2	76,5	72,1	1,4
Полиаценафтилен	0,31	2,0	48,0	44,0	-
ПВХ <sup>3</sup>	0,29	1,5	18,1	15,1	-
Полидиметилсилоксан	0,36	3,4	26,6	19,8	10,0
Полиметилфенилсилоксан	0,34	3,7	46,3	38,9	1,5
Полималеиновый ангидрид <sup>4</sup>	0,49	0	48,3	48,3	-
Сополимер стирол – ПММА (51:49)	0,39	2,6	39,6	34,4	-
Сополимер малеиновый ангидрид – ВЦГ (50:50) <sup>5</sup>	0,46	4,1	48,4	40,2	-

<sup>1</sup> Измерено от 45 до 70°; <sup>2</sup> измерено в циклогексане от 10 до 35°; <sup>3</sup> измерено в циклогексане от 25 до 50°; <sup>4</sup> измерено в ДМФ от 30 до 50°; <sup>5</sup> величина  $\Delta$  не приведена в тех случаях, когда по  $C_v$  данного полимера однозначно определена какая-либо из констант  $C_i$ .

Таблица 2

Величины  $C_p - C_v$  и отношения  $(C_p - C_v)/C_0$  для некоторых полимеров в расплаве

Полимер	$C_p - C_v$ , кал/моль·град	$C_0$	$\frac{C_p - C_v}{C_0}$ , кал/моль·град
ПС	5,55	2,9	1,9
ПИБ	2,76	1,3	2,1
Полиметилен	1,89	0,8	2,3
ПЭО	3,26	1,3	2,5
Полидиметилсилоксан	3,75	3,4	1,1
		Среднее	2,0±0,4

новой цепи отвечает приближение  $C_p$  к той же величине для ПЭ. В ряду полиалкилметакрилатов такого изменения  $C_p$  не наблюдается.

Изохорную теплоемкость  $C_v$  относят к «внутренним» степеням свободы макромолекулы, имея в виду, что разность  $C_p - C_v$  определена теплопоглощением, связанным с «внешними» степенями свободы, которыми обусловлено тепловое расширение вещества [2]. (Большой буквой  $C$  обозначена мольная теплоемкость в отличие от удельной.) Термодинамика дает следующее выражение для разности  $(C_p - C_v)$ :

$$C_p - C_v = \alpha^2 TV/\kappa = \alpha TV\gamma, \quad (1)$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $V$  — мольный объем,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{и} \quad \gamma = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Поскольку величины  $C_p$ , полученные для полимеров в расплаве и в растворе, практически совпадают [3], мы использовали для вычисления  $C_p - C_v$  значения  $\alpha$ ,  $V$  и  $\gamma$ , измеренные для расплавов ПС [5], ПИБ [6], полиметилена [7], полиоксиэтилена (ПОЭ) [8] и полидиметилсилоксана (ПДМС) [9]. Полученные значения  $C_p - C_v$  представлены в табл. 2 вместе с числом  $C_0$  «внешних» степеней свободы (на одно звено полимера), вычисленных из температурного коэффициента парциального удель-

Таблица 3

Мольные константы  $C_i$  атомных групп для вычисления теплоемкости  $C_v$  полимеров винилового ряда

Группа (атом)	$C_i$ , кал/моль·град	Группа (атом)	$C_i$ , кал/моль·град
$>\text{CH}_2$ (в цепи)	6,8	$>\text{O}$	5,8
$>\text{CH}_2$ (в боковой группе)	5,9	$-\text{Cl}$	2,1
$>\text{CH}$	6,2	$>\text{Si}<$	6,6
$>\text{C}<$	8,5	Фенил	20,5
$-\text{CH}_3$	4,0	Циклогексил	20,8
$-\text{CH}_3$ (в $\alpha$ -положении)	5,4	Нафтил	36,3
$>\text{C=O}$	8,3	—	—

ного объема этих полимеров в толуоле [10]. Там же дано отношение  $(C_p - C_v)/C_0$ . Для первых трех полимеров это отношение близко к 2 кал/град·моль, для ПОЭ несколько выше, а для ПДМС ниже. Однако среднее значение  $(C_p - C_v)/C_0$  для пяти полимеров равно 2,0 кал/моль·град, что соответствует универсальной газовой постоянной  $R$ . Это можно было ожидать, поскольку произведение  $C_0 R$  с точностью до множителя порядка единицы равно произведению  $\alpha E$  [10] ( $E$  — энергия молекулярной когезии в одном моле жидкости), к которому сводится правая часть соотношения (1) [9].

Заметим, что некоторое отклонение отношения  $(C_p - C_v)/C_0$  от  $R$  может быть обусловлено зависимостью  $C_0$  от растворителя, в котором измерена величина  $\alpha$  [10]. Тем не менее, основываясь на достаточной близости к  $R$  средней величины  $(C_p - C_v)/C_0$  для указанных выше пяти полимеров, мы определили таким способом разность  $C_p - C_v$  как  $C_0 R$  для всех полимеров и соответственно находили  $C_v$ .

$$C_v = C_p - C_0 R \quad (2)$$

Полученные таким образом величины  $C_v$  полимеров даны в табл. 1. Их совокупность позволяет рассчитать константы тепlopоглощения  $C_i$  на моль отдельных атомных групп, представляющих структурные элементы полимеров, так что

$$C_v = \sum_i C_i \quad (3)$$

Соответствующие константы  $C_i$  даны в табл. 3. Относительное различие  $\Delta = |\Sigma C_i / (C_p - C_0 R) - 1|$  между суммой  $\sum_i C_i$  и величиной  $C_v = C_p - C_0 R$ ,

как видно из табл. 1, составляет в среднем для всех полимеров 5%. Аналогичная таблица констант теплоемкости  $C_i$  атомных групп для полимеров в блоке предложена в работе [11] для температур не выше 240° К. Экстраполяция к температуре наших измерений в растворе ( $T \approx 310$ ° К) показы-

вает, что значения  $C_i$  у нас и в работе [11] достаточно близки. Величина  $(C_p - C_v)/C_p = C_0 R/C_p$  варьирует в пределах 0,10–0,15 и лишь в одном случае (ПДМС) достигает 0,25.

Набор предлагаемых констант  $C_i$  позволяет прогнозировать величину  $C_v$  для других полимеров винилового ряда. Попытка использовать этот набор констант для прогнозирования  $C_v$  полимеров с иной, например с полуциклизованной структурой цепи, не всегда приводит к согласию с измеренной величиной  $C_v = C_p - C_0 R$ . Так, для полиаценафтилена  $\Sigma C_i = 48,7$  и разница с измеренной величиной (табл. 1) составляет 10%. Но для полималеинового ангидрида  $\Sigma C_i = 34,8$ , тогда как  $C_p - C_0 R = 48,3$  – разница достигает 28%.

В табл. 1 представлены также результаты измерений величин  $C_p$  и  $C_0$  для двух сополимеров: чередующегося сополимера малеинового ангидрида с винилциклогексаном\* и статистического сополимера стирола с метилметакрилатом (51 : 49 мол. %). Вопрос о соответствии теплоемкости сополимеров в растворе аддитивному значению заслуживает специального изучения. Для этого требуется, однако, существенно повысить точность измерения теплопоглощения растворов при использовании микрокалориметра ДАСМ-1.

Таким образом, по измерениям теплоемкости  $C_p$  и числа  $C_0$  полимеров в растворе можно с достаточно хорошим приближением вычислить величину  $C_v$ , согласно соотношению (2). Табл. 3 констант  $C_i$  можно использовать для прогнозирования и оценки величины  $C_v$  других гомополимеров винилового ряда.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
24 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.
2. A. Bondi, Phisikal Properties of the Molecular Crystals, Glases and Liquids, N. Y., 1968.
3. A. И. Киппер, Г. В. Котельников, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., A18, 1173, 1976.
4. Polymer Handbook, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, New York — London — Sidney, 1966, v. 1.
5. H. Höcker, G. J. Blake, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 67, 2251, 1971.
6. B. E. Eichinger, P. J. Flory, Macromolecules, 1, 285, 1968.
7. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.
8. C. Booth, C. J. Devoy, Polymer, 12, 309, 1971.
9. Hsiang Shih, P. J. Flory, Macromolecules, 5, 758, 1972.
10. B. E. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., A14, 2058, 1972; A16, 41, 1974.
11. B. Wunderlich, L. D. Jones, J. Macromolec. Sci., B3, 67, 1969.

УДК 541.64 : 547.466

#### ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ЛИЗИНА И ОРНИТИНА

Кайгородова Л. Н., Клабуновский Е. И., Павлов В. А.,  
Антонова-Антюрова И. А., Малыгина В. С.,  
Постаковский М. Ф.

Оптически активные полиамиды могут быть использованы в качестве хиальных полилигандов для получения диссимметрических катализаторов, а также представляют и самостоятельный интерес вследствие улучшенных характеристик этих полимеров по сравнению с полимерами на рацемической основе [1]. Ранее [2] были синтезированы оптически ак-

\* Авторы благодарят Б. А. Кренцеля и В. И. Клейнера за предоставление образца сополимера.