

их вязкости и изменению растворимости в *m*-крезоле. При нагревании в аргоне до 360° полимеры не плавятся и не размягчаются, судя по надавливанию на них стеклянным капилляром. Пленки и волокна золотистого цвета получаются непосредственно из реакционных растворов полимеров с логарифмической вязкостью 1,0 и выше. Прочность пленок, отлитых из *m*-крезольных растворов с последующим испарением растворителя, 700–900 кГ/см<sup>2</sup> при удлинении 5–8%. Прочность волокон, сформованных из этих же растворов в метанол-этанольные осадительные ванны, 10–20 гс/текс при удлинении 8–10%.

Несмотря на высокую жесткость макромолекул и сравнительно небольшую долю «шарнирных» группировок, полихиноксалины с аценафтеновыми ядрами даже при комнатной температуре получаются практически полностью зациклизованными, судя по ИК-спектрам. Так, в ИК-спектре наиболее жесткоцепного полихиноксалина на основе тетрамина I и дифенильного тетракетона отсутствует полоса поглощения при 1730 см<sup>-1</sup>, присущая карбонильной группе исходного 4,4'-бис-(4,4"-аценафтенокси)дифенила и вместо полос поглощения при 1590 и 1610 см<sup>-1</sup>, имеющихся в тетракетоне, появляются полосы поглощения при 1580 и 1620 см<sup>-1</sup>, характерные для связей C=N хиноксалинового кольца.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
7 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wrasidlo, J. M. Augl, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3393, 1969.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Н. Ф. Кофман, А. Н. Новиков, А. Н. Москальчук, Высокомолек. соед., B16, 510, 1974.
3. J. M. Augl, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3145, 1970.
4. М. М. Дащевский, Аценафтен, «Химия», 1966, стр. 133.
5. А. П. Кашишин, Т. П. Федоренко, Укр. химич. ж., 21, 573, 1955.

УДК 541.64:536.7

### ИЗУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Петросян В. П.

Информацию о характере межмолекулярного взаимодействия, ответственного за форму распределения частиц в веществе, могут дать опытные данные по тепловому расширению образца при различных внешних давлениях [1, 2]. В работе ставилась задача оценки изменения потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия  $\Pi(T)$  исследуемой системы от температуры образца при отсутствии внешнего давления  $p$ . Эту энергию можно связать с энергией структурообразования полимера, возникающего в процессе стеклования образца при его охлаждении.

Оценка энергии  $\Pi(T)$  оказывается возможной при известном уравнении состояния полимерного материала. Для составления этого уравнения были построены графики зависимости  $\lg p$  от  $\lg x$ , где  $x=1/M(\Delta_\beta x + \Delta_\alpha x)$ , а  $\Delta_\beta x$ ,  $\Delta_\alpha x$  являются свободными объемами, соответствующими изменениям расстояний и объемам микропустот,  $M$  – масса исследуемого образца. В качестве материала для исследования был выбран полихлоропрен, экспериментальные данные по свободному объему которого, полученные методом О'Рейли [3], приведены в работе [1]. По этим данным построена зависимость  $\lg p$  от  $\lg x$  для различных температур (рис. 1).

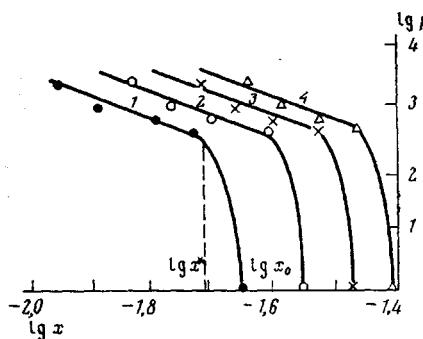


Рис. 1. Кривые зависимости  $\lg p$  от  $\lg x$  для полихлоропрена при 260 (1), 270 (2), 280 (3) и 290° К (4)

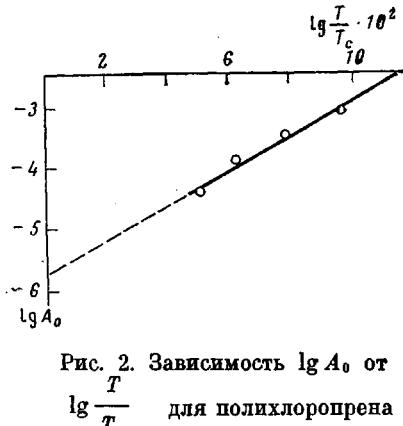


Рис. 2. Зависимость  $\lg A_0$  от  $\lg \frac{T}{T_c} \cdot 10^2$  для полихлоропрена

Из рис. 1 видно, что в области объемов  $x \leq x^*$  зависимость  $\lg p$  от  $\lg x$  является линейной и ее можно представить в виде

$$\lg p = \lg A_0(T) - n \lg x \quad (1)$$

или

$$p = \frac{A_0(T)}{x^n} \quad (2)$$

Величина  $n$  для всех температур образца оказалась равной четырем. Параметр  $A_0$  зависит от температуры образца. Рис. 2, на котором приведено изменение  $A_0$  от  $\lg \frac{T}{T_c}$  ( $T_c$  — температура стеклования образца), может быть описан соотношением

$$\lg A_0 = \lg A_c + \alpha \lg \frac{T}{T_c} \quad (3)$$

или

$$A_0(T) = A_c \left( \frac{T}{T_c} \right)^\alpha \quad (4)$$

Вычисленные значения  $A_c$  и  $\alpha$  по данным рис. 2 оказались равными  $1.8 \cdot 10^{-6}$  и 30 соответственно.

Из рис. 1 видно также, что при  $x^* \leq x \leq x_0$ , где  $x_0$  — свободный объем образца при внешнем давлении 1 ат, давление уменьшается и при  $x$ , близком к  $x_0$ , обращается в нуль. Это условие приводит к необходимости видоизменения уравнения (2)

$$p = \frac{A_0(T)}{x^n} \left[ 1 - \left( \frac{x}{x_0} \right)^m \right] = \frac{A(x, T)}{x^n}, \quad (5)$$

где

$$A(x, T) = A_0(T) [1 - (x/x_0)^m] \quad (6)$$

Из последнего соотношения видно, что значение  $A(x, T)$  при  $x^* \leq x \leq x_0$  и данной температуре образца должно измениться от  $A_0(T)$  до 0. Положим, что объемный коэффициент величины  $A(x, T)$  при  $x=x_0$  определяется простым соотношением

$$\left[ \frac{\partial A(x, T)}{\partial x} \right]_{x=x_0} = - \frac{A_0(T)}{x_0 - x^*} \quad (7)$$

Используя выражение (6) и условие (7), найдем

$$m = \frac{x_0}{x_0 - x^*} \quad (8)$$

Расчет величины  $\lg p$  при различных  $\lg x$  и данной температуре образца по формуле (5) и найденным параметрам приводит к графикам, совпадающим с графиками рис. 1.

Величину внутренней энергии системы можно оценивать при помощи известного из термодинамики соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \quad (9)$$

где  $v$  — объем образца, или для рассматриваемого случая

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x - p \quad (10)$$

Если внутреннюю энергию представить в виде суммы потенциальной  $\Pi$  и кинетической  $K$  энергий, т. е.

$$U = \Pi + K, \quad (11)$$

то уравнение (10) преобразуется в вид

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial x}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x - p, \quad (12)$$

так как кинетическая энергия элементов системы не зависит от объема.

Подставляя в равенство (12) уравнение (5), найдем

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial x}\right)_T = (\alpha - 1)p, \quad (13)$$

полагая при этом, что зависимость параметров уравнения (5) от температуры образца определяется в основном условием (4). Интегрируя равенство (13) по  $x$ , получим

$$\Pi(x) = \Pi_0 - A_0(\alpha - 1) \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\alpha} \left[ \frac{1}{(n-1)x^{n-1}} + \frac{x^{m-n+1}}{(m-n+1)x_0^m} \right], \quad (14)$$

где  $\Pi_0$  — постоянная интегрирования, определяемая из начальных условий. Прежде чем задать эти условия, найдем значение  $\Pi(x)$  для  $x = x_0$ .

$$\Pi(x_0) = \Pi_0 - A_0(\alpha - 1) \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\alpha} \frac{m}{x_0^{n-1}(n-1)(m-n+1)} \quad (15)$$

Учтем, что свободный объем  $x$  принимает значение  $x_0$  при внешнем давлении 1 ат. Величина  $x$  при  $p=0$  пренебрежимо мало отличается от  $x_0$ , поэтому примем, что при  $p=0$  величина  $x$  также равна  $x_0$ . Из первого закона термодинамики

$$dQ = dU + pdv \quad (16)$$

следует, что при  $p=0$  и  $T=\text{const}$  величина тепловой энергии  $dQ$ , сообщаемая телу, расходуется на изменение потенциальной энергии взаимодействия его элементов, т. е.

$$(dQ)_{p=0, T=\text{const}} = d\Pi(x_0) \quad (17)$$

При этих условиях сообщаемая телу тепловая энергия может только представлять собой энергию структурообразования образца, связанную с уменьшением числа взаимокоррелированных элементов вещества. При некоторой температуре  $T_p$  перехода вещества в вязкотекучее состояние

(т. е. температуре перехода вещества в расплав) размеры кинетической единицы уменьшаются настолько, что оказываются равными размерам отдельных элементов. Поэтому можно полагать, что при  $T_p$  в выше дополнительной тепловой энергии системе не будет сообщаться. Следовательно, энергия  $\Pi(x_0)$  при  $T=T_p$  должна быть равной нулю; тогда

$$\Pi_0 = A_c(\alpha-1) \left( \frac{T_p}{T_c} \right)^\alpha \frac{m}{x_0^{n-1}(n-1)(m-n+1)} \quad (18)$$

и

$$\Pi(x_0) = \Pi(T) = \frac{A_c(\alpha-1)m(T_p^\alpha - T^\alpha)}{x_0^{n-1}(n-1)(m-n+1)T_c^\alpha} \quad (19)$$

По формуле (19) можно определить энергию структурообразования полимера, возникающего в результате процесса стеклования образца.

$T_p$  может быть оценена при помощи кривых температурной зависимости кинетических параметров веществ (коэффициентов диффузии, вязкости или электропроводности). Для получения качественной картины изменения  $\Pi(T)$  от температуры образца примем условно, что  $T_p$  на  $100^\circ$  выше  $T_c$ , т. е.

$$T_p = T_c + 100^\circ \quad (20)$$

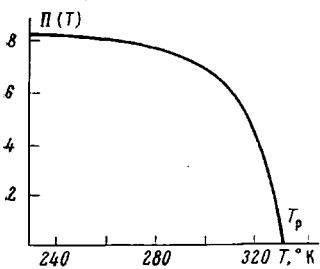


Рис. 3. Зависимость энергии  $\Pi(T)$  структурообразования полихлоропрена от температуры образца

ром  $\Pi_0$ , равном в случае полихлоропрена 8,18 ккал/моль. Такой характер изменения  $\Pi(T)$  с понижением температуры соответствует общим закономерностям изменения физических свойств образца в процессе его стеклования.

Покажем принципиальную возможность определения и иных термодинамических функций при известном уравнении состояния полимерного материала.

Одной из таких функций, характеризующих состояние системы и отражающей изменение формы распределения структурных элементов вещества при различных внешних условиях, представляет собой энтропия  $S$ . Значение энтропии системы определим при помощи известного из термодинамики соотношения

$$\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad (21)$$

или

$$\left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_x \quad (22)$$

Используя уравнение (5) при интегрировании последнего равенства, получим

$$S(x) = S_0 - \frac{\alpha A_c}{x^{n-1} T} \left( \frac{T}{T_c} \right)^\alpha \left[ \frac{1}{n-1} + \frac{x^m}{x_0^m (m-n+1)} \right] \quad (23)$$

Постоянная интегрирования  $S_0$  может быть найдена из следующего условия: энтропия системы  $S(x)$  равна нулю, если в образце отсутствуют свободные микрополости, т. е. когда  $\Delta_a x = 0$ , а его свободный объем

определяется лишь температурным изменением межатомных расстояний (величиной  $\Delta_\beta x$ ). Величина  $\Delta_\beta x$  линейно растет с температурой образца, т. е.

$$x_\beta = \frac{1}{M} \Delta_\beta x = \alpha_\beta T, \quad (24)$$

где  $\alpha_\beta$  — температурный коэффициент  $x_\beta$  (для полихлоропрена  $\alpha_\beta = -2,56 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}\cdot\text{град}$ ). Из принятого условия следует, что

$$S_0 = \frac{\alpha A_c}{x_\beta^{n-1} T} \left( \frac{T}{T_c} \right)^\alpha \left[ \frac{1}{n-1} + \frac{x_\beta^m}{x_0^m (m-n+1)} \right] \quad (25)$$

Тогда

$$S(x) = \frac{\alpha A_c}{T} \left( \frac{T}{T_c} \right)^\alpha f(x), \quad (26)$$

где

$$f(x) = \frac{1}{x_\beta^{n-1}} \left[ \frac{1}{n-1} + \frac{x_\beta^m}{x_0^m (m-n+1)} \right] - \frac{1}{x^{n-1}} \left[ \frac{1}{n-1} + \frac{x^m}{x_0^m (m-n+1)} \right] \quad (27)$$

Изменение состояния образца, возникающее только под действием его температуры, может быть определено, если найти значение  $S(x)$  при  $x=x_0$

$$S(x_0) = \frac{\alpha A_c}{T} \left( \frac{T}{T_c} \right)^\alpha f(x_0), \quad (28)$$

где

$$f(x_0) = \frac{1}{x_\beta^{n-1}} \left[ \frac{1}{n-1} + \frac{x_\beta^m}{x_0^m (m-n+1)} \right] - \frac{m x_0^{-n+1}}{(n-1)(m-n+1)} \quad (29)$$

Все параметры формулы (28) могут быть оценены при помощи приведенных данных. Функция  $S(x_0)$  является возрастающей при повышении  $T$ , что связано с постепенным ослаблением кооперативности переходных процессов вещества, уменьшением числа взаимокоррелированных групп в полимере при его нагревании.

Применение различных термодинамических соотношений позволит оценить и остальные функции состояния исследуемой системы.

Таким образом, экспериментально полученное уравнение состояния исследуемой системы позволяет получить общую картину процессов, происходящих в веществе в широком температурном интервале.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
7 II 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Петросян, Ш. Т. Егуртджян. Уч. записки ЕГУ, 1973, № 2, 31.
2. О. Е. Ольховик, Высокомолек. соед., А18, 1012, 1976.
3. J. M. O'Reilly, J. Polymer Sci., 57, 429, 1962.