

УДК 541.64:536.63

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Файнберг Э. З.

Рассмотрены различные схемы приближенных методов определения теплоемкости полимеров. На основании уравнения квантовой теории теплоемкости предложен метод определения теплоемкости при низких температурах. Показано, что степень приближения рассчитанных значений теплоемкости, определенных по уравнениям Эйнштейна и Тарасова в интервале температур 30–300 К, к экспериментальным определяется жесткостью макромолекул полимера в твердом конденсированном состоянии.

Теоретическое определение теплоемкости полимеров представляет собой сложную задачу, строгое решение которой вряд ли возможно. С некоторыми ограничениями такая задача может быть рассмотрена для полимеров простейшего химического строения при условии, что имеются надежные сведения по кристаллографической сингонии, параметрам кристаллической решетки, упругим постоянным и температурной зависимости этих характеристик. Для определения теплоемкости при стандартной температуре 298 К более приемлемы предложенные соотношения, кстати, часто обеспечивающие лучшее совпадение с экспериментальными данными, нежели полученные на основании теоретического рассмотрения.

Проведение таких расчетов базируется на экстенсивном свойстве теплоемкости. Определенный теоретический интерес представляет распространение аналогичного подхода к определению теплоемкости при низких температурах. В отличие от предложенных для этой цели чисто эмпирических зависимостей [1] в данной работе были применены уравнения квантовой теории теплоемкости.

В качестве основной величины при проведении расчетов используется значение собственной частоты колебаний или пропорциональной ей величины характеристической температуры  $\theta$ . Такой подход получил достаточно широкое применение для определения теплоемкости простых веществ. Для химических соединений, и особенно полимеров, эта задача усложняется тем обстоятельством, что собственная частота элементов заметно отличается от частоты элементов, входящих в состав данного соединения. Поэтому для таких соединений целесообразно применение формулы Керефа, основанной на теоретических положениях, развитых Нернстом и Линдеманом. Они заключаются в наличии определенной связи между частотой элементов и температурой плавления

$$\nu' = \nu \sqrt{T_{\text{пл}}'/T_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

где  $T_{\text{пл}}'$  — температура плавления соединения,  $\nu'$  — частота данного элемента в соединении,  $\nu$ ,  $T_{\text{пл}}$  — собственная частота и температура плавления элемента.

Поскольку определенные по формуле Керефа (1) значения частоты элементов являются единственными величинами для определения тепло-

емкости, необходимо быть уверенными в достоверности указанных величин. С этой целью по формуле Нернста — Линдемана были определены значения собственной частоты элементов. Удовлетворительное соответствие между полученными и известными в литературе значениями собственной частоты является одним из подтверждений достоверности частот элементов, определенных по формуле Керефа. По величине собственной частоты элементов, входящих в состав полимера, находилась характеристическая

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкости при низких температурах

T, K	Теплоемкость *, кал/моль·град								
	П-n-ФТА **			П-m-ФТА **			Целлюлоза природная		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
20	0,03	0,95	3,04	0,01	1,21	3,4	0,01	1,6	2,5
30	0,118	5,70	6,43	0,25	5,6	6,5	0,04	4,7	5,3
40	0,629	9,10	9,55	1,1	9,9	9,8	1,4	7,8	7,8
50	1,595	12,10	12,2	3,2	15,8	13,7	3,1	12	10,5
100	11,988	35,60	22,5	15,8	44,0	23,5	13,1	30	19,3
120	15,90	48,71	20,5	—	—	—	17,6	35,9	23,3
150	31,17	62,78	32,5	36,2	69,3	34,6	25,8	44	27,5
200	51,16	80,35	43,3	59,3	86,2	44,7	37,0	54,1	36,0
300	79,48	100	64,9	86,4	104,1	68,0	54,0	65,0	56,0

  

T, K	Теплоемкость *, кал/моль·град								
	ПП			ПЭ высокой плотности					
	I	II	III	I	II	III			
20	—	—	—	—	—	—	—	—	0,415
30	—	0,91	1,8	0,002	0,86	—	—	—	0,98
40	0,03	2,9	2,5	0,03	2,2	—	—	—	1,59
50	0,12	4,4	3,2	0,19	3,4	—	—	—	2,3
100	4,7	13,7	3,4	3,8	9,1	—	—	—	4,6
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	12,2	21,1	9,1	11,8	14,9	—	—	—	6,3
200	18,2	25,7	11,5	13,3	17,9	—	—	—	8,2
300	27,3	31,3	18,6	18,6	20,8	—	—	—	12,5

\* В исследованном интервале температур различия между значениями  $C_v$  и  $C_p$  очень малы и не превышают ошибки измерений —0,3—0,5%. По этой причине при анализе экспериментальных данных не проводилось разграничение между значениями  $C_v$  и  $C_p$ .

\*\* Поли-n-фенилентерефталамид.

\*\*\* Поли-m-фенилентерефталамид.

Примечание. I — по Эйнштейну, II — по Тарасову, III — экспериментальное значение.

температура, что позволяло по функциям Эйнштейна, Дебая и Тарасова определять теплоемкость их при различных температурах. Следуя принципу аддитивности с учетом специфики соединения (формулы Керефа), теплоемкость полимеров определялась как сумма значений теплоемкости элементов, входящих в состав полимера.

По физическому смыслу уравнения Дебая и Тарасова сходны, и для гомодинамических структур они практически идентичны. Для гетеродинамических структур, к которым относятся полимеры, лучше оправдывается уравнение Тарасова. На этом основании в табл. 1 даны значения теплоемкости, определенные по двум уравнениям — Эйнштейна и Тарасова. Каждое из этих уравнений относится к колебаниям, проявляющимся в различной области спектра. Поэтому, сравнивая рассчитанные и экспериментальные значения теплоемкости, можно судить об относительном вкладе в величину теплоемкости различных видов колебаний и, следова-

тельно, об особенностях строения полимеров. Согласно теоретическим положениям, при низких температурах, когда в основном проявляется длинноволновая или акустическая часть спектра колебаний, различие между значениями теплоемкости, полученными по уравнениям Эйнштейна и Тарасова, должно быть очень значительным. Действительно, как видно из табл. 1, для всех исследованных полимеров в интервале 30—50° теплоемкости отличаются более чем на один порядок.

Отличие полимеров выявляется при рассмотрении температурной зависимости отдельных видов колебаний.

В области низких температур в основном проявляются скелетные колебания цепи, что находит подтверждение в практическом совпадении

Таблица 2

Рассчитанные по уравнению Эйнштейна  
и экспериментальные значения теплоемкости (150 К)

Полимер	$C_{\text{теор}}$	$C_{\text{эксп}}$	$\frac{C_{\text{теор}}}{C_{\text{эксп}}}$
	дж/моль·град		
П- <i>n</i> -ФТА	130,4	136,0	0,96
П- <i>m</i> -ФТА	151,8	145,6	1,06
Целлюлоза природная	101,2	115,2	0,92
ПП изотактический	50,4	37,9	1,34
ПЭ высокой плотности	49,4	26,4	1,90

экспериментальных и рассчитанных по уравнению Тарасова значений теплоемкости. С повышением температуры более ощутимым становится вклад высокочастотной (оптической) части спектра колебаний, вследствие чего лучше должно оправдываться уравнение Эйнштейна. Как следует из табл. 1, по мере повышения температуры переход от одного вида колебаний к другому происходит непрерывно через переходную область. Она характеризуется тем, что вклад высокочастотной части спектра колебаний еще не достаточно высок и поэтому значения теплоемкости, полученные по уравнению Эйнштейна,— ниже экспериментальных, а по уравнению Тарасова — заметно превосходят их. Область температур, в которой экспериментальные и рассчитанные по уравнению Тарасова значения теплоемкости примерно равны, определяется частотой скелетных колебаний полимера.

Очевидно, у жесткоцепных полимеров вследствие преимущественного влияния на теплоемкость скелетных колебаний, эта область должна быть более протяженной, чем у гибкоцепных полимеров. Такой вывод находится в согласии с данными табл. 1. Лучшее соответствие между экспериментальными и рассчитанными значениями теплоемкости наблюдается у жесткоцепного ароматического полиамида. У ПЭ примерное соответствие значений теплоемкости соблюдается только при низкой температуре ( $-30$  К).

Сравнительную гибкость молекулярных цепей полимеров можно также оценить по температуре, при которой величина теплоемкости, определенная по уравнению Эйнштейна, приближается к экспериментальной. Естественно, что у гибкоцепных полимеров ввиду большей частоты колебаний осциллирующих участков ощутимый вклад высокочастотных колебаний в значение теплоемкости должен проявляться при более низкой температуре, чем у жесткоцепных. Это означает, что при данной температуре отношение рассчитанных величин теплоемкости к экспериментальным у жесткоцепных полимеров должно быть меньше, чем у гибкоцепных. Для проведения такого сравнения (табл. 2) принята температура, при которой

расчетанные и экспериментальные теплоемкости жесткоцепных полимеров имеют близкие значения.

Как и следовало ожидать, максимальная величина отношения  $C_{\text{теор}}/C_{\text{эксп}}$  наблюдается у ПЭ. Природную целлюлозу, которая по этому показателю не уступает ароматическому полиамиду, можно отнести к классу жесткоцепных полимеров. Таким образом, сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных значений теплоемкости в области низких температур позволяет получить дополнительную информацию о гибкости молекулярных цепей полимера в твердом состоянии.

Таблица 3  
Теплоемкость полимеров, определенная по значениям теплоемкости элементов, входящих в состав соединения (298 К)

Полимер	$C_{\text{расч}}$	$C_{\text{эксп}}$
	дж/моль·град	
Полифениленфталамиды *	259,4	276,4
Целлюлоза (природная, регенерированная)	226,0	217,5–238,5
ПС	150,6	142,3
ПММА	146,4	138
Поликарбонат	179	170,2
ПП	80,3	77,8
ПЭ	53,2	52,3

\* П-*n*-ФТА, П-*m*-ФТА и ПФТА.

Существенное ограничение такого подхода заключается в том, что полученные по различным уравнениям величины теплоемкости не учитывают влияния фазового состояния полимера и его структурных особенностей на теплоемкость. Поэтому важно, чтобы экспериментальные значения теплоемкости относились к аморфному или, по крайней мере, слабо-кристаллическому состоянию. В значительной мере ПЭ и ПП составляют исключение из этого положения ввиду незначительного влияния кристалличности на теплоемкость при низких температурах. При повышенных температурах различия между значениями теплоемкости, определенными по формулам Эйнштейна, Дебая и Тарасова, нивелируются. Так, если при 30 К они отличаются более чем на порядок, то при 300 К всего на 20–30 %. Это и понятно, поскольку в пределе они стремятся к одной величине:  $3R$  для элемента и  $3Rn$  для соединения.

В заключение целесообразно остановиться на некоторых приближенных методах определения теплоемкости полимеров.

Известное правило Коопса — Неймана в большинстве случаев не согласуется с экспериментальными значениями по той причине, что теплоемкость элементов заметно отличается от таковой, когда они входят в состав соединения.

Как уже отмечалось, в квантовой теории теплоемкости это положение учитывается формулой Керефа.

Для практических расчетов в химической термодинамике применяют условные значения теплоемкости элементов, входящих в состав соединения [2].

С целью проверки такого подхода были определены по соответствующим величинам теплоемкости элементов значения мольной теплоемкости различных полимеров (табл. 3). Как видно из рассмотрения данных табл. 3, наблюдается вполне приемлемое для приближенных расчетов соответствие между рассчитанными и экспериментальными величинами теплоемкости. По степени приближения такой подход не уступает другим более сложным зависимостям, например методу групповых вкладов Вундерлиха и Джонса [3].

Предложенные зависимости не учитывают особенностей физической структуры полимера. Наблюдаемое соответствие в пределах до 6—8% объясняется незначительным влиянием физической структуры полимера на теплоемкость.

Влияние интенсивности межмолекулярного взаимодействия на заторможенность колебаний отдельных групп в полимере и, следовательно, на теплоемкость, до некоторой степени учитывается правилом Ван-Кревелена [4].

Таблица 4

Рассчитанные по формуле Ван-Кревелена и экспериментальные значения теплоемкости полимеров (298 К)

Полимер	$C_{\text{расч}}$	$C_{\text{эксп}}$	Отклонение $C_{\text{эксп}}$ от $C_{\text{расч}}$ , %
	дж/моль·град		
Полифениленамиды	282,6	276,1	15,7
Целлюлоза	174,4	217—238,4	19,8—26,7
ПС	133,1	142,3	6,4
ПП	74,8	77,8	3,7
ПЭ	49,7	52,3	4,8

В отличие от теоретической зависимости  $C=3Rn$ , справедливой для высоких температур, предложена зависимость, где  $C=Rn$ , ( $n$  — число атомов в полимере).

С увеличением протяженности осцилирующих участков (жесткоцепные полимеры) заторможенность вращения должна проявляться в меньшей степени.

На этом основании можно заключить, что по сравнению с гибкоцепными экспериментальные значения теплоемкости жесткоцепных полимеров должны более заметно превышать рассчитанные (табл. 4).

Как видно, предложенная Ван-Кревеленом зависимость дает несколько худшее совпадение с экспериментальными данными (особенно для жесткоцепных полимеров), чем при использовании условных значений теплоемкости. Она может оказаться полезной лишь для приближенной сравнительной оценки различий в жесткости молекулярных цепей полимеров.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
2 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Shaw, J. Chem. Engng Data, 14, 461, 1969.
2. Справочник химика, т. 1, «Химия», 1962, стр. 903.
3. B. Wunderlich, L. D. Jones, J. Macromolec. Sci., B3, 47, 1969.
4. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 407.

#### THE APPROXIMATE APPROACHES OF POLYMER HEAT CAPACITY DETERMINATION

Fainberg E. Z.

#### Summary

Various schemes of approximate approaches for determination of polymer heat capacity have been considered. Based on the quantum theory of heat capacity a method of its determination at low temperature has been proposed. It was shown that the degree of approximation of heat capacity values calculated within the temperature interval 30—300° K according to Einstein's and Tarasov's equations, is determined as compared with experimental one, by the rigidity of the polymer macromolecules in solid condensed state.