

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Киппер А. И., Эскин В. Е.

Общие вопросы теплоемкости полимеров были рассмотрены в работах [1, 2]. В работе [3] сообщали о методе измерения теплоемкости макромолекул в растворе, основанном на измерении разности теплопоглощения раствора и чистого растворителя при изменении режима сканирования по температуре.

Предложенная методика позволила проводить измерения [4, 5] в условиях, не искаженных особенностями агрегатного состояния полимера (деструкцией, окислением и т. п.), и получать результаты, относящиеся к свойствам отдельной («изолированной») макромолекулы.

Мольная теплоемкость полимера отражает теплоемкость его структурного элемента — повторяющегося звена макромолекулы. Однако эта величина относится ко всему звену в целом и по ее значению трудно судить о том, как влияет усложнение строения звена на теплоемкость молекулы. В таблице представлены полученные нами мольные значения теплоемкости макромолекул полимеров различного химического строения. Из этих

Величины  $C_v$  и  $C_v/n_0$  для полимеров в растворе в толуоле при 303 К

Образец, №	Полимер	$C_v$ , Дж/моль·град	$n_0$	$C_v/n_0$ , Дж/моль·град	Образец, №	Полимер	$C_v$ , Дж/моль·град	$n_0$	$C_v/n_0$ , Дж/моль·град
1	ПЭ *	57	2	28,5	12	ПМС	170	9	18,9
2	ПП	74	3	24,7	13	ПВН	206	12	17,2
3	ПИБ	97	4	24,3	14	ПАН	181	12	15,1
4	ПА-1	125	6	20,8	15	ПФМА	230	12	19,2
5	ПА-10	335	15	22,3	16	ПНМА	302	16	18,9
6	ПА-16	525	21	25,0	17	ПВЦГ **	140	8	17,5
7	ПМА-1	163	7	23,3	18	ПВХ	64	3	21,3
8	ПМА-12	434	18	24,1	19	ПЭО	82	3	27,3
9	ПМА-16	546	22	24,8	20	ПДМС	84	4	21,0
10	ПВА	141	6	23,5	21	ПМФС	162	9	18,0
11	ПС	141	8	17,6					

\* Измерено при 318 К.

\*\* Измерено в циклогексане.

Примечание. ПА и ПМА — полиакрилаты и полиметакрилаты (цифрами указано число углеродных атомов в боковом радикале); ПМС — поли- $\alpha$ -метилстирол; ПВН — винилнафталин; ПАН — полиденнафтилен; ПФМА — полифенилметакрилат; ПНМА — поли- $\beta$ -нафтилметакрилат; ПВЦГ — поливинилициклогексан; ПДМС — полидиметилсиликсан; ПМФС — полиметилфенилсиликсан.

данных видно, что величина мольной теплоемкости растет с увеличением числа атомов в мономерном звене цепи.

Молекулярные характеристики использованных полимеров приведены в работах [4–7]. Для измерения теплоемкости использовали дифференциальный адабатический сканирующий микрокалориметр ДАСМ-1 [3]. Относительная ошибка измерений составляла 3–4%. Большинство измерений выполнено в толуоле (таблица) — термодинамически хорошем растворителе для значительного числа полимеров при 303 К.

Для выявления характера влияния строения звена на его теплоемкость можно ввести усредненный вклад в теплоемкость звена цепи каждого из содержащихся в нем «тяжелых» атомов (числом  $n_0$  (таблица)). При таком усреднении целесообразно исключить атомы водорода, иначе средняя величина теплоемкости на один атом будет нивелироваться относи-

тельно большой долей Н-атомов (в общем числе атомов повторяющегося звена), не пропорциональной их вкладу в теплоемкость всей макромолекулы [2]. Остальные атомы (C, Si, O, N и т. п.) полагаются при таком усреднении вносящими приблизительно равный вклад в теплоемкость.

В таблице приведены средние величины теплоемкости на один атом  $C_v/n_0$  для исследованных полимеров. Один из простейших полимеров — ПЭ. Его цепь, не нагруженная тяжелыми привесками, имеет относительно наибольшую свободу колебательных движений (вклад групповых вращательных движений учтен при вычислении значений  $C_v$  [4]). Значение  $C_v/n_0$  для ПЭ (рисунок) можно принять за уровень отсчета как величину теплоемкости, отвечающую максимальному числу колебательных степеней свободы атомов (при данной температуре) в цепи неразветвленного полимера. Для ПЭ мы получили величину  $C_v/n_0 = 28,5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$ , т. е. на 15% больше допустимого значения  $3R$ , которое соответствует максимальному числу колебательных степеней свободы, равному трем на один атом. Это объясняется сделанным упрощением — игнорированием самостоятельного вклада атомов водорода. Тем не менее для сравнительного рассмотрения взаимосвязи химического строения и теплоемкости такой метод оценки вполне приемлем в качестве первого приближения.

Введение в полиметиленовую цепь боковых привесков в той или иной степени ограничивает подвижность мономерного звена, что приводит к падению величины теплоемкости на один атом в ряду ПЭ — ПП — ПИБ ( $28,5$ — $24,7$ — $24,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$ ).

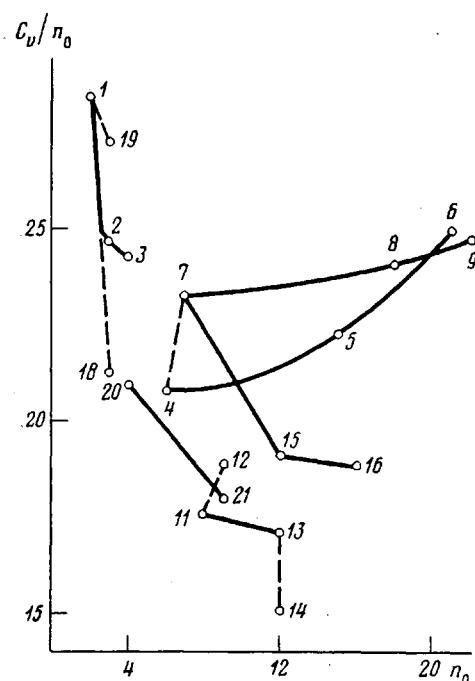
Введение эфирной группы в ряду поликарилатов и полиметакрилатов (ПА и ПМА) приводит к еще более заметному ограничению подвижности и соответственно к понижению теплоемкости на один атом до значения  $C_v/n_0 = 20,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$ . Однако с увеличением длины боковых радикалов возрастает в них и число колебательных степеней свободы, а с ним и величина теплоемкости на один атом для всего звена цепи ( $20,8$ (ПА-1)— $22,3$ (ПА-10)— $25,0$ (ПА-16)  $\text{Дж/моль}\cdot\text{град}$ ;  $23,3$ (ПМА-1)— $24,1$ (ПМА-12)— $24,8$ (ПМА-16)  $\text{Дж/моль}\cdot\text{град}$ , заметно приближаясь к значениям, соответствующим ряду ПЭ — ПП — ПИБ. Дальнейшее увеличение длины боковых привесков должно привести к приближению этих значений к уровню ПЭ.

Отношение  $C_v/n_0 = f(n_0)$  для полимеров различного химического строения ( $n_0$  — число «тяжелых» атомов в мономерном звене). Номера точек соответствуют номерам полимеров в таблице

дит к еще более заметному ограничению теплоемкости на один атом до значения  $C_v/n_0 = 20,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$ . Однако с увеличением длины боковых радикалов возрастает в них и число колебательных степеней свободы, а с ним и величина теплоемкости на один атом для всего звена цепи ( $20,8$ (ПА-1)— $22,3$ (ПА-10)— $25,0$ (ПА-16)  $\text{Дж/моль}\cdot\text{град}$ ;  $23,3$ (ПМА-1)— $24,1$ (ПМА-12)— $24,8$ (ПМА-16)  $\text{Дж/моль}\cdot\text{град}$ , заметно приближаясь к значениям, соответствующим ряду ПЭ — ПП — ПИБ. Дальнейшее увеличение длины боковых привесков должно привести к приближению этих значений к уровню ПЭ.

При этом следует отметить, что метильная группа наряду с тем, что она вносит определенный вклад в теплоемкость, оказывает в то же время тормозящее влияние на свободу движений звена цепи, что проявляется в более медленном росте теплоемкости на один атом в полиметакрилатах по сравнению с поликарилатами при увеличении длины цепных боковых групп.

Заметное понижение величины теплоемкости на один атом происходит и при введении в качестве бокового привеска атома хлора (ПВХ).



Наиболее значительное уменьшение подвижности и соответственно величины теплоемкости на один атом происходит при введении в качестве боковой группы предельных циклических и ароматических группировок, как это видно на примере ПВЦГ ( $C_v/n_0=17,5$  Дж/моль·град), ПС ( $C_v/n_0=17,6$  Дж/моль·град) и ПВН ( $C_v/n_0=17,2$  Дж/моль·град) или на примере ПФМА ( $C_v/n_0=19,2$  Дж/моль·град) и ПНМА ( $C_v/n_0=18,9$  Дж/моль·град).

Присоединение нафтиленовой группы к двум соседним углеродным атомам в цепи полиаценафтилена приводит к резкому понижению подвижности монозвена и к еще большему падению теплоемкости до значения  $C_v/n_0=15,1$  Дж/моль·град.

Те же самые закономерности наблюдаются и в группе гетероцепных полимеров, где вновь наибольшей величиной теплоемкости на один атом звена, близкой к значению этой величины для ПЭ, обладает ПЭО — полимер, не содержащий тяжелых боковых привесков.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что введение той или иной группы в различные полимеры приводит практически к одинаковому изменению теплоемкости на атом, как это видно на примере метильной группы или циклических групп. Это обстоятельство может служить дополнительным аргументом в использованию групповых вкладов отдельных атомных групп, составляющих макромолекулярные цепи [4, 5].

Таким образом, проведенные измерения показывают, что метод «усредненных» атомных вкладов, несмотря на известное упрощение, позволяет достаточно убедительно проследить основные черты взаимосвязи химического строения полимера и его теплоемкости и может быть рекомендован для изучения характера изменения теплоемкости при вариации химического строения макромолекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К. Термофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
2. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров/Пер. с англ. и нем. под ред. Годовского Ю. К. М.: Мир, 1972. 238 с.
3. Киппер А. И., Котельников Г. В., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1173.
4. Эскин В. Е., Киппер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 12, с. 883.
5. Киппер А. И., Эскин В. Е., Склизкова В. П., Гусинская В. А., Кудрявцев В. В., Котон М. М., Светличный В. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 485.
6. Эскин В. Е., Киппер А. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 578.
7. Эскин В. Е., Киппер А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1862.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7.III.1984

УДК 541(127+515+64):539.893

#### КИНЕТИКА ГИБЕЛИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Анели Дж. Н., Топчиашвили М. И.

В большинстве работ по изучению термической гибели свободных радикалов в облученных полимерах высказывали предположение о том, что лимитирующей стадией гибели радикалов является движение макромолекул, в частности, вращение сегментов полимерной цепи, которое определяет самодиффузию участков цепей. В данном случае величина потен-